

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

Physique des Liquides

Mouillage à l'échelle nanométrique :
effet des forces à longue portée et
des hétérogénéités du substrat

Présentée par

Antonio CHECCO

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Soutenue le 16 Juillet 2003 devant un jury composé de :

Mme A. M. Cazabat	présidente du jury
Mme. E. Charlaix	
M. Y. Chen	rapporteur
M. J. Daillant	
M. P. Guenoun	directeur de thèse
M. J. Indekeu	rapporteur

Résumé

Alors que les phénomènes de mouillage aux petites échelles connaissent un regain d'intérêt soit théorique soit expérimental en vue de nouvelles applications, leur compréhension reste encore limitée. Dans ce contexte, ce travail a porté sur l'étude du mouillage de gouttes d'alcanes de taille nanométrique sur des surfaces "modèles" réalisées par auto-assemblage de monocouches organiques. Cela a demandé la mise au point d'une nouvelle technique de Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode "non-contact" permettant d'imager, avec peu d'artefacts, des gouttes de taille variable condensées directement sur des surfaces solides. Nous avons montré ainsi que l'angle de mouillage des alcanes sur des surfaces silanisées, faiblement hétérogènes, diminue sensiblement à partir de sa valeur macroscopique lorsque la taille des gouttes devient submicronique. Dans ce système, régi par des interactions à longue portée purement dispersives, la tension de ligne est théoriquement trop faible pour être responsable de l'effet observé. Nous avons donc supposé que les hétérogénéités chimiques mésoscopiques du substrat affectent l'angle de mouillage lorsque la taille des gouttes devient suffisamment petite. Ce scénario a été validé par des simulations numériques basées sur un modèle simplifié de la distribution de défauts du substrat. Des expériences similaires, réalisées sur des substrats différents (monocouches d'alkanethiols auto-assemblés sur or et de chaînes alkyles greffées sur silicium), ont aussi mis en évidence l'effet dominant des hétérogénéités physico-chimiques faibles du solide sur le mouillage aux petites échelles. Finalement, pour illustrer ultérieurement les potentialités de la technique AFM ici développée, nous avons étudié le mouillage de surfaces nano-structurées et la mouillabilité locale de la surface du cheveu.

Mots-clefs : mouillage, alcanes, monocouches auto-assemblées, microscopie à force atomique, tension de ligne, surfaces hétérogènes.

Abstract

Wetting phenomena on the nanoscale remain poorly understood in spite of their growing theoretical and practical interest. In this context, the present work aimed at studying wetting of nanometer-sized alkane droplets on “model” surfaces build by self-assembly of organic monolayers. For this purpose a novel technique, based on “noncontact” Atomic Force Microscopy (AFM), has been developed to image, with minimal artefacts, drops of adjustable size directly condensed on solid surfaces. We have thus shown that contact angle of alkanes, wetting a weakly heterogeneous, silanized substrate, noticeably decreases from its macroscopic value for droplets sizes in the submicron range. The line tension, arising in this case from purely dispersive long-range interactions between the liquid and the substrate, is theoretically too weak to be responsible for the observed effect. Therefore we have supposed that contact angle is affected by mesoscopic chemical heterogeneities of the substrate whenever the droplets size becomes sufficiently small. This scenario has been supported by numerical simulations based on a simplified model of the spatial distribution of surface defects. Similar experiments, performed on different substrates (monolayers made of alkanethiols self-assembled on gold and of alkyl chains covalently bound onto a silicon surface), have also shown that wetting on small scales is strongly affected by minimal physical and chemical surface heterogeneities. Finally, to provide further examples of the potential of the above mentioned AFM technique, we have studied the wettability of nano-structured surfaces and the local wetting properties of hair.

Keywords : wetting, alkanes, self-assembled monolayers, atomic force microscopy, line tension, heterogeneous surfaces.

Table des matières

Résumé - Abstract	I
Remerciements	1
Introduction	5
1 Mouillage et lignes triples	8
1.1 Thermodynamique des surfaces	9
1.2 Thermodynamique des surfaces et des lignes	11
1.2.1 Existence de lignes triples	11
1.2.2 Equilibre des lignes triples	12
1.3 Origines, valeur et mesure de la tension de ligne	13
1.4 Calcul microscopique de τ	15
1.4.1 Un exemple	20
1.4.2 Effet de courbure de la ligne	21
1.5 Elasticité et hystérésis des lignes triples	21
1.5.1 Elasticité capillaire des lignes triples	23
1.5.2 Substrat aux défauts faibles corrélés	24
2 Systèmes modèles pour des expériences de mouillage nanométrique	26
2.1 Les alcanes linéaires	27
2.2 Les monocouches auto-assemblées (SAMs)	27
2.2.1 Mouillage des solides stratifiés	29
2.3 Mesure d'angle de contact	32
3 La Microscopie à Force Atomique Dynamique	34
3.1 Principe de fonctionnement et composants d'un AFM	35
3.2 Forces opérantes en AFM	41
3.2.1 Forces à longue portée	41

3.2.2	Forces à courte portée	43
3.3	Modes d'opération.	45
3.3.1	Modes statiques	45
3.3.2	Modes dynamiques	46
3.4	Réponse du levier dans le mode AFM dynamique	49
3.4.1	Approximation harmonique	52
3.4.2	Solution numérique	53
3.5	Dissipation d'énergie et déphasage du levier	56
3.6	Détails techniques de l'AFM utilisé	59
4	Imagerie d'échantillons liquides par AFM	61
4.1	Imagerie d'échantillons liquides par AFM	62
4.1.1	Historique	62
4.1.2	Discussion	64
4.2	Une approche différente à l'étude du mouillage aux petites échelles . .	65
4.3	AFM sous atmosphère contrôlée	66
4.3.1	Création de gouttes par nucléation	66
4.3.2	Montage expérimental : cellule de condensation	68
4.4	Imagerie NC-AFM de gouttes	70
4.4.1	Set-up pour le mode NC	70
4.4.2	Instabilités du signal topographique	72
4.4.3	Contrôle de la taille des gouttes	76
4.4.4	Effet de la condensation sur les propriétés mécaniques du levier	77
4.5	Analyse des profils des gouttes	79
4.5.1	Artefacts liés à la vitesse de réponse finie du système de mesure	80
4.5.2	Effets de convolution géométrique pointe-échantillon	82
4.6	Perturbation de l'interface liquide	84
4.7	Conclusions	87
5	Mouillage de monocouches de silane auto-assemblées sur silice	88
5.1	Auto-assemblage de trichlorosilanes sur silice	89
5.1.1	Préparation des produits et des substrats	90
5.2	Mouillage des monocouches d'OTS complètes	93
5.2.1	Mesures d'hystérésis d'angle de contact à l'échelle submicronique	95
5.3	Discussion des résultats : effet de la tension de ligne	96
5.3.1	Comparaison avec la littérature	101
5.4	Discussion des résultats : effet des hétérogénéités du substrat	104
5.4.1	Défauts mésoscopiques des monocouches d'OTS	104

5.4.2	Mouillage de surfaces faiblement hétérogènes	106
5.5	Analyse de la distorsion de la ligne triple	111
5.6	Mouillage de monocouches d'OTS incomplètes	113
5.7	Conclusions	116
6	Mouillage de monocouches d'alcanethiols auto-assemblées sur l'or	118
6.1	Auto-assemblage d'alcanethiols sur l'or	119
6.1.1	Préparation des substrats d'or de rugosité variable	120
6.1.2	Greffage de la monocouche	122
6.2	Mouillage des monocouches de thiols sur or rugueux	123
6.3	Mouillage des monocouches de thiols sur or "ultraplat"	127
6.4	Conclusions	130
7	Mouillage de monocouches de chaînes alkyles greffées sur silicium	131
7.1	Monocouches de chaînes alkyles greffées sur silicium	132
7.1.1	Préparation des substrats	133
7.2	Mouillage de monocouches de chaînes alkyles sur silicium	134
7.3	Conclusions	137
8	Quelques applications	138
8.1	Mouillage de surfaces hétérogènes nano-structurées	138
8.2	Mouillage d'une surface hétérogène naturelle : le cheveu	142
	Conclusion	144
	Bibliographie	147

Remerciements

J'ai quitté l'Italie il y a trois ans pour réaliser une thèse de doctorat en France et habiter quelque temps Paris. Si le bilan de cette expérience de vie est sans doute positif du point de vue humain et professionnel, cela est dû à la présence chaleureuse des personnes qui m'ont accompagné tout au long de cette période et auxquelles je souhaite ici exprimer toute ma reconnaissance.

Ce travail s'est déroulé au sein du Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA Saclay. Je tiens d'abord à remercier tout le Service pour avoir sponsorisé cette thèse et plus en particulier son chef, Jacques Hammann, pour l'accueil qu'il m'a réservé. Je remercie aussi pour sa gentillesse Eric Vincent, qui a succédé à J. Hammann dans les derniers mois de ma permanence au SPEC.

Ce travail a été encadré conjointement par Patrick Guenoun et Jean Daillant. Si la gentillesse et la disponibilité démesurées sont peut être les qualités humaines les plus évidentes de Patrick, j'ai plus particulièrement apprécié le dévouement, l'enthousiasme et la rigueur scientifique avec lesquels il a su diriger mon travail. Toujours à l'écoute, prodigue de suggestions et de conseils et surtout assez transigeant sur mon désordre, Patrick m'a accordé une très grande liberté d'action tout en canalisant mon esprit d'initiative. J'ai été ému de l'attention qu'il a dédié à la relecture de ce manuscrit et de la patience dont il a fait preuve dans la correction de mes nombreux "italianismes".

Jean Daillant a représenté une deuxième guide attentive et critique de mon travail. Sa grande compétence, ses remarques précieuses et nos infinies séances de "brain-storming" à trois avec Patrick ont apporté une contribution déterminante au bon déroulement de cette thèse. Exigeant mais toujours prêt à valoriser mon travail Jean a su, à l'aide d'un optimisme inné, me motiver dans les moments les plus durs. Je garderai bon souvenir de son humour "hyperbolique" et de nos mésaventures sur la N118. Toute ma gratitude à vous deux, Patrick et Jean, pour votre amitié et pour m'avoir montré comment mener la recherche scientifique de façon rigoureuse.

Ce travail (et beaucoup d'autres bricolages chez moi et sur ma Honda) n'aurait eu lieu sans l'aide de Christian Blot qui a réalisé toutes les pièces mécaniques nécessaires

au déroulement des expériences. J'ai bien profité de son éternelle bonne humeur et de sa disponibilité et je tiens ici à le remercier de tout cœur.

Un grand merci aussi à Daniel Luzet pour sa présence chaleureuse, son aide et sa sympathie tout au long de ces trois années. Je suis également reconnaissant à Alan Braslau pour sa disponibilité, ses conseils précieux et pour m'avoir montré les loisirs de la navigation à la voile en Bretagne. Gilbert Zalczer m'a toujours conseillé et aidé dans les situations les plus diverses et je tiens ici à le remercier.

Merci aussi à Michel Alba, toujours sensible aux problèmes des thésards et prodigue d'aide et de suggestions. J'ai bien apprécié la lecture du livre de Bouasse sur la capillarité qu'il m'a prêté (et dont j'ai failli m'inspirer pour l'écriture de l'introduction de cette thèse...).

Parmi les autres membres de la "grande famille" du CEA de Saclay je voudrais remercier Jacques Cousty pour sa sympathie, ses conseils et nos discussions sur les beautés d'Italie et des systèmes STM. Un chaleureux remerciement à Laurent Pham Van pour son amitié, pour m'avoir dévoilé les mystères de l'électronique AFM et m'avoir aidé à dépanner (au prix de quelques anciens francs) notre microscope dans plusieurs occasions. J'ai immensément bénéficié des discussions avec Laurent sur un tas de sujets et je lui suis très reconnaissant.

Merci aussi à Jean-Philippe Bourgoïn et Lionel Patrone pour l'aide concernant les alcanethiols, à Pierre-François Orfila et Daniel Esteve pour avoir partagé librement leur MEB et pour avoir réalisé les couches minces d'or nécessaires à nos expériences. Je tiens aussi à remercier Arach Goldar pour ses nombreux conseils, Olivier Klein et Roland Tourbot pour leur aide précieuse dans plusieurs occasions.

Toute ma reconnaissance va aussi à Rabah Bouckherroub qui, avec disponibilité inconditionnée, a réalisé les monocouches de chaînes alkyles greffées sur silicium nécessaires à nos études.

Je voudrais remercier Dominique Langevin, avec qui nous avons étudié les propriétés de mouillage locales du cheveu, pour sa gentillesse et pour sa compagnie agréable au cours de quelques expériences. Un grand merci à Terri Camesano et Vincent Dupres pour leur aide dans la même occasion.

Mes chaleureux remerciements à Riccardo Barberi pour l'attention qui m'a dédiée et pour l'intérêt avec lequel il a suivi d'Italie le déroulement de mon travail.

Anne-Marie Cazabat m'a fait le plaisir de présider mon jury et je tiens ici à lui exprimer toute ma gratitude. Joseph Indekeu et Yong Chen ont accepté avec enthousiasme la charge de rapporteurs. Je voudrais les remercier de tout cœur pour nos discussions, l'intérêt et les critiques constructives qu'ils ont manifesté au gré de

ce travail. Je suis également très reconnaissant à Elisabeth Charlaix d'avoir participé avec enthousiasme et intérêt au jury.

Mes sincères remerciement vont aussi à Raymonde Marciano et Sandrine Thunin pour leur aide dans le situations administratives les plus intriquées et surtout pour leur patiente vis à vis des mes résolutions “last minute”.

Merci à Theo et Marie Pierre pour leur amitié, leur soutien et pour m'avoir montré la beauté de certains coins de France. Theo a aussi su animer les dernières semaines de la rédaction avec sa présence chaleureuse.

Merci à Jacques Jestin pour son aide en particulier dans certaines situations délicates (mes périodes de SDF à Paris) et pour son amitié. Merci à Fred Dubreuil, mon compagnon de bureau pendant plus de deux ans, pour avoir toléré mon désordre, pour ses nombreux conseils et ses micro-cours de grammaire française. Merci à Christophe Cordier pour son aide et ses informations confidentielles concernant notre AFM.

Merci aussi à François “Ciccio” Muller et Guillaume Romet-Lemonne pour leur présence chaleureuse et nos animées discussions de foot. J'espère qu'ils gardent mes enseignements sur le sens profond du “catenaccio” et qu'ils apprennent que le résultat n'est pas la seule clef de lecture d'un match (voir par exemple une certaine finale de l'Euro 2000...). Merci à Caroline Sultanem, Serge Mora et Caroline Balu pour leur compagnie agréable et bon courage pour la fin de leur travail.

Pour terminer je tiens à remercier mes parents, pour leur soutien constant et indispensable, ma sœur Alessia et son compagnon Giuseppe pour leur aide précieuse pendant les jours de la soutenance. Merci encore à tous.

This work is dedicated to my parents and
to the memory of W.A. Zisman.

Introduction

Le mouillage ou l'étalement d'un liquide sur un solide en présence d'une phase gazeuse inerte est bien décrit à une échelle macroscopique par les lois capillaires, énoncées par Laplace [1] et Young [2] au début du XIX^e siècle. Ces principes reposent sur le concept phénoménologique “mécanique” selon lequel les surfaces de séparation entre les phases se comportent comme des membranes sous tension. L'origine de cette tension réside dans les forces de cohésion entre les constituants des phases condensées.

Un siècle plus tard, John Willard Gibbs [3] reformule les mêmes principes sur des bases thermodynamiques et par analogie avec le cas des surfaces, il introduit aussi le concept de “tension de la ligne” de coexistence de trois phases. Comme l'énergie des interfaces de séparation est proportionnelle à leur dimensionnalité, l'énergie de ligne est beaucoup plus faible que celle de surface. Néanmoins, lorsque le système atteint une taille sub-micronique, la contribution de ligne n'est plus négligeable et doit être prise convenablement en compte.

La tension de ligne joue donc un rôle fondamental dans les phénomènes de mouillage nanométrique tels que la nucléation hétérogène [4]. La compréhension de ces phénomènes n'est pas importante seulement du point de vue théorique mais aussi en vue de nouvelles applications dans le domaines des nanotechnologies, telles que la micro- et nano-fluidique [5, 6] et les techniques de “lithographie molle” [7] ou de lithographie assistée par les forces capillaires [8].

Malgré son importance pratique et beaucoup d'efforts expérimentaux [9] la tension de ligne n'est pas connue avec une précision suffisante pour la plupart des systèmes solide-liquide-vapeur. La raison de cette défaillance est due pour une part à la résolution spatiale limitée des techniques de microscopie optique utilisées pour la mesure. Par ailleurs, comme on estime la tension de ligne par ses effets sur l'angle de mouillage, sa mesure est fortement affectée par la moindre hétérogénéité physico-chimique des surfaces solides. Ceci explique le désaccord expérimental.

Pour remédier à ces problèmes, on a fait récemment appel à la microscopie à force atomique [10, 11] qui, de par sa haute résolution spatiale, permet de mieux

mettre en évidence les faibles effets de ligne. Néanmoins le peu d'expériences menées jusqu'à présent n'ont pas permis d'établir incontestablement un accord quantitatif entre mesure et prévisions théoriques de tension de ligne. Pour cela la nature des interactions microscopiques solide-substrat ainsi que les effets de l'hétérogénéité du solide doivent être connus avec une grande précision. Dans cette thèse nous avons réalisé expérimentalement des systèmes de mouillage modèles sur lesquels les effets de la tension de ligne peuvent être mesurés avec peu d'artefacts en utilisant la microscopie à force atomique. Si cette approche a l'avantage de simplifier énormément l'interprétation théorique des résultats, elle pose de remarquables problèmes pratiques.

Ce travail s'articule autour de huit chapitres. Le premier sert d'introduction aux concepts fondamentaux de la physique du mouillage, en particulier les conditions d'existence et d'équilibre de surfaces et de lignes de séparation des trois phases en contact. Nous discutons les différentes interactions à l'origine de l'énergie de la ligne triple avec attention particulière aux interactions dispersives. Ces forces, omniprésentes entre les constituants de la matière condensée, modifient la structure fine de la ligne et représentent une contribution déterminante de son énergie intrinsèque. Des modèles théoriques récents [4, 12, 13, 14, 15] qui prennent en compte les effets des forces dispersives sont détaillés et utilisés pour estimer la grandeur de la tension de ligne des systèmes modèles étudiés dans la suite. Sur les surfaces réelles hétérogènes, la ligne triple est déformée lorsque elle traverse de régions de mouillabilité différente. La déformation de l'interface liquide qui en résulte confère à la ligne une "élasticité capillaire" suffisante pour masquer sa plus faible énergie intrinsèque [16]. Cet effet, également à l'origine de l'hystérésis de l'angle de contact, vient compliquer dramatiquement les mesures expérimentales de tension de ligne et doit donc être évalué avec soin. Il est néanmoins difficile d'établir une relation entre la distribution spatiale des défauts de mouillage du substrat et les fluctuations de la ligne triple ; des prévisions théoriques existent seulement dans des cas simples [17].

Le deuxième chapitre décrit les systèmes de mouillage que nous avons choisi d'étudier pour leurs propriétés modèles : les alcanes de faible poids moléculaire mouillant des monocouches auto-assemblées (SAM) sur différentes surfaces inorganiques [18]. Ces systèmes sont caractérisés par un très faible hystérésis de l'angle de contact et par des interactions purement dispersives, ce qui simplifie énormément l'interprétation des mesure de tension de ligne. Etudier les propriétés des SAMs n'est pas utile seulement du point de vue de la recherche fondamentale sur le mouillage. Ces systèmes présentent aussi des propriétés optiques, optoélectroniques, mécaniques

et chimiques [18, 19] remarquables en vue de nouvelles applications, notamment comme capteurs bio-chimiques dans le secteur émergent des nano-technologies.

Le chapitre trois introduit la technique d'investigation principale employée au cours de ce travail, la Microscopie à Force Atomique (AFM), avec une attention particulière à la description des modes d'opération dynamiques. Grâce à ces modes on peut imager la surface d'échantillons délicats sans qu'elle entre en contact physique avec la sonde du microscope et donc avec la moindre perturbation.

Le chapitre quatre décrit l'un des résultats expérimentaux fondamentaux de cette thèse qui est la mise au point d'une technique par laquelle des gouttes de taille variable de quelques microns jusqu'à la dizaine de nanomètres sont condensées sur des substrats solides et ensuite imagées *in situ* en mode noncontact AFM [20]. Cela permet d'étudier la dépendance entre angle de mouillage et courbure de la ligne triple et donc de mesurer en principe la tension de ligne. La possibilité de faire avancer et reculer la ligne triple en changeant les volumes des gouttes permet aussi de mesurer l'hystérésis local du substrat.

Dans les chapitres cinq, six et sept nous présentons les résultats expérimentaux concernant le mouillage nanométrique de monocouches de silanes sur silice [21], d'alcanethiols sur or, et de chaînes alkyles sur silicium respectivement. Pour chacun de ces systèmes nous étudions la dépendance entre angle de contact et taille des gouttes. Les origines de cette dépendance tels que les effets des forces à longue portée (tension de ligne) ou de l'hétérogénéité du substrat seront discutées avec l'appui de modèles théoriques récents.

Le chapitre huit illustre les applications de la technique AFM susmentionnée à l'étude du mouillage de surfaces nanostructurées artificiellement par lithographie AFM et d'une surface biologique particulière : le cheveu [22].

Chapitre 1

Mouillage et lignes triples

Nous allons introduire ici les concepts fondamentaux de la physique du mouillage, c'est à dire l'ensemble des phénomènes qui règlent l'interaction entre une phase liquide et une solide en présence d'une phase gazeuse. La coexistence de trois phases implique la présence d'interfaces convenablement décrites par des grandeurs thermodynamiques macroscopiques. Cela fait l'objet de la *théorie classique de la capillarité* dont nous allons introduire les relations fondamentales, dues au travail de J. Willard Gibbs [3].

Dans la suite nous nous intéressons à certaines interfaces exotiques, les lignes triples, dont la structure fine reste encore mystérieuse. Leur faible énergie intrinsèque, ou *tension de ligne*, est peut être la grandeur la plus controversée de la science moderne des phénomènes interfaciaux. Non seulement elle se dissimule habilement au regard des expérimentateurs mais elle réussit à étonner les théoriciens par son comportement bizarre comme sa divergence à la transition de mouillage.

Nous montrerons quelles sont les interactions qui interviennent dans l'expression de l'énergie de la ligne triple. Nous verrons comment ces interactions déterminent la structure fine de la ligne triple. Cela est nécessaire pour toute estimation théorique de cette énergie. Puis, grâce à une approche basée sur la mécanique statistique, nous procéderons au calcul de la tension de ligne pour un système réel sujet à des interactions purement dispersives.

Finalement nous montrerons comment les lignes triples sur un substrat solide hétérogène possèdent une énergie élastique capillaire qui dans la plupart des cas peut dominer la tension de ligne. Cette énergie capillaire est à l'origine du phénomène de *l'hystérésis de l'angle de contact*.

1.1 Thermodynamique des surfaces

Considérons un système à l'équilibre thermodynamique, composé par deux phases en contact. La région de séparation entre les phases est dite *surface de séparation*. Macroscopiquement on peut parler de surface car, loin du point critique, cette région a une épaisseur très faible (quelques tailles moléculaires). La présence d'une interface introduit des termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie d'un corps, car l'expérience montre que toute augmentation de cette surface demande un certain travail. Comme montré par Laplace, l'origine de cette énergie réside dans les forces de cohésion entre les constituants de la matière condensée. A la surface d'un corps ces interactions sont réduites, ce qui confère aux molécules près de la frontière un excès d'énergie. Cet excès est proportionnel à l'aire de la surface de séparation.

D'un point de vue thermodynamique, on peut tenir compte de la présence des interfaces en les traitant comme des surfaces d'épaisseur nulle, ce qui permet de définir leur position de manière univoque. Ensuite on les caractérise par des grandeurs thermodynamiques analogues à celles des parties volumiques. Par exemple si U est l'énergie totale du système et U', U'' les énergies internes des deux phases, l'énergie de la surface de séparation est :

$$U^\sigma = U - U' - U'',$$

et sous forme différentielle¹ :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \mu^\sigma dN^\sigma.$$

$S^\sigma, A, T, \mu^\sigma$ et N^σ sont l'entropie, l'aire, la température, le potentiel chimique et le nombre de particules de l'interface, tandis que

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial A} \right)_{S^\sigma, N^\sigma} \quad (1.1)$$

est la *tension de surface* c'est à dire la variation d'énergie par unité d'aire de l'interface (à S^σ et N^σ constants). Notons que par la condition même de coexistence des phases γ est une quantité strictement positive. L'ordre de grandeur de la tension d'une surface liquide-vapeur peut être estimé par des considérations simples. Si ϵ est le minimum du potentiel d'interaction intermoléculaire [23] l'excès d'énergie (par

¹Si l'une des surfaces en question est solide il faut ajouter à cette expression un terme supplémentaire qui représente l'énergie nécessaire pour "étirer" la surface préexistante ; ce terme est appelé le *stress de surface*.

unité d'aire) d'une molécule située près de la surface vaut environ :

$$\gamma \sim \frac{\epsilon}{\sigma^2} \sim \frac{10^{-22} J}{10^{-20} m^2} = 10^{-2} N/m,$$

σ étant une distance intermoléculaire moyenne. Les métaux liquides ont une énergie de surface plus élevée en raison de leur grande énergie de cohésion.

La différentielle de l'énergie totale du système vaut :

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \mu'dN' + \mu''dN'' + \mu^\sigma dN^\sigma. \quad (1.2)$$

Considérons maintenant une transformation infinitésimale à T et V constants. Comme au cours de la transformation les phases sont en équilibre mutuel, $\mu = \mu' = \mu'' = \mu^\sigma$ [24], (1.2) est équivalente à :

$$d(U - TS - \mu N) = d\Omega = -p'dV' - p''dV'' + \gamma dA. \quad (1.3)$$

$\Omega(\mu, T, V)$ étant le grand potentiel du système qui, par définition, ne varie pas dans le processus donc $d\Omega = 0$. Maintenant comme $dV = dV'' + dV' = 0$ (1.3) s'écrit :

$$(p'' - p') dV'' = dA,$$

mais $dA = \kappa dV$, κ étant la courbure locale de l'interface donc :

$$(p'' - p') = \gamma \kappa. \quad (1.4)$$

(1.4) est connue comme équation de Laplace et témoigne du fait que si l'interface de séparation est courbe la pression dans les deux phases est différente. Pour comprendre cela on peut aussi penser au sens "mécanique" de la tension de surface. Nous avons donné par (1.1) une définition énergétique de γ . On peut aussi montrer que les forces non compensées à l'origine de γ donnent lieu à un stress parallèle à la surface, ou *tension*, qui tend à réduire l'interface même. Pour cette raison une interface courbe exerce une pression proportionnelle et du même signe de son rayon de courbure local.

Cette interface exerce aussi tout le long de sa frontière une force qui, à l'équilibre, doit être compensée. Nous verrons par exemple que cet équilibre définit la forme d'équilibre d'une goutte sur une surface solide. C'est aussi pour cette raison que fréquemment on mesure une tension de surface avec une balance (dite de Wilhelmy [25]).

Notons que (1.3) fournit une définition plus pratique de la tension de surface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T,V,\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (1.5)$$

1.2 Thermodynamique des surfaces et des lignes

1.2.1 Existence de lignes triples

Supposons maintenant que l'on amène une gouttelette au contact d'une surface solide que nous imaginons idéalement plane et chimiquement homogène. Deux situations peuvent se vérifier : la goutte s'étale spontanément jusqu'à mouiller le maximum de surface solide ou bien la goutte ne s'étale pas et trouve donc une nouvelle configuration d'équilibre qui minimise son énergie. Il est facile de prévoir l'une ou l'autre des situations si l'on connaît les énergies interfaciales du système. Soit γ_{SG} la tension de surface de l'interface solide/gas. Si le liquide s'étale sur le solide c'est que l'énergie nécessaire pour former une nouvelle interface γ_{SL} est telle que :

$$\gamma + \gamma_{SL} \leq \gamma_{SG}$$

qu'on peut réécrire comme :

$$S = \gamma_{SG} - \gamma - \gamma_{SL} \geq 0. \quad (1.6)$$

S est le *paramètre d'étalement* du système [25]. Si la phase gazeuse est constituée de la vapeur saturante du liquide en étalement (i.e. $\gamma_{SG} \equiv \gamma_{SV}$), S est strictement nul dans le cas de mouillage complet.

Au contraire si $S < 0$ la goutte ne s'étale pas complètement et l'on parle de "mouillage partiel". Ce système présente en plus une interface de séparation unidimensionnelle, la ligne de contact de la goutte ou *ligne triple*, à laquelle on a coexistence des trois phases (fig. 1.1).

Comme suggéré par Gibbs [3] nous négligeons les détails microscopiques de la ligne en lui attribuant une énergie. Par analogie avec (1.5) nous définissons une *tension de ligne* :

$$\tau_{slv} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial L} \right)_{T,V,A_{ij},\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V,A_{ij},N}$$

qui représente l'énergie nécessaire pour étirer la ligne de contact d'une longueur unitaire tout en gardant constants le volume, la température et les aire A_{ij} des

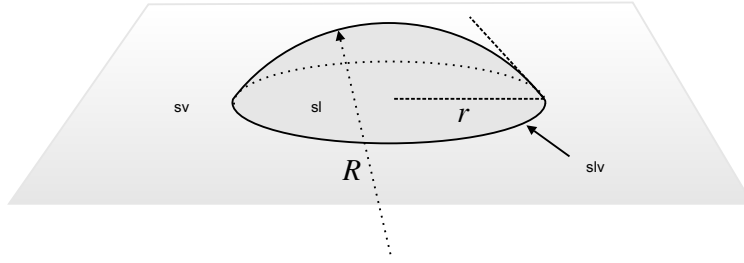


Figure 1.1 – Une goutte de liquide mouillant partiellement une surface solide est un exemple de coexistence de trois phases le long d’une ligne : la ligne triple.

surfaces de séparation. Le potentiel chimique du système doit être lui aussi uniforme pour la condition d’équilibre mutuel des phases et interfaces.

1.2.2 Equilibre des lignes triples

A l’équilibre l’équation de Laplace nous assure que le rayon de courbure de la goutte est constant, elle prend donc la forme d’une calotte sphérique. Soit θ l’angle de contact. Nous recherchons la condition d’équilibre de cette ligne. Cette équation est analogue à l’équation de Laplace pour les surfaces de séparation. Supposons que nous étalons la goutte d’une quantité infinitésimale sans changer son volume : $r \rightarrow r + dr$, $dV_l = dV = 0$. Sous ces conditions le changement du grand potentiel du système est :

$$d\Omega = \gamma dA_{lv} + \gamma_{sl} dA_{sl} + \gamma_{sv} dA_{sv} + \tau_{slv} dL.$$

Maintenant $dA_{sl} = 2\pi r dr$, $dA_{sv} = -dA_{sl}$ et $dL = 2\pi dr = \frac{dA_{sl}}{r} = \kappa_l dA_{sl}$ (κ_l = courbure de la ligne). On peut montrer facilement que $dA_{lv} = \cos \theta dA_{sl}$ (quand $dV_l = 0$). Donc :

$$d\Omega = (\gamma + \gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \kappa_l \tau_{slv}) dA_{lv}.$$

A l’équilibre $\frac{d\Omega}{dA_{lv}} = 0$, donc :

$$(\gamma \cos \theta + \gamma_{sl}) - \gamma_{sv} = \kappa_l \tau_{slv}. \quad (1.7)$$

L’équation (1.7) prend le nom d’équation de Young modifiée et représente la condition d’équilibre mécanique d’une ligne triple. Notons l’analogie avec l’équation de Laplace pour les surfaces.

Dans les textes classiques de capillarité on ne trouve pas trace de τ_{slv} et le deuxième membre de l’équation est nul. La raison de cela est que l’énergie de ligne

est beaucoup plus faible que celle de surface et peut donc être négligée à une échelle macroscopique. Comme τ a les mêmes origines physiques que γ on peut estimer grossièrement la densité d'énergie d'une ligne :

$$\tau \sim \frac{\epsilon}{\sigma} \sim \gamma \sigma \sim 10^{-2} \frac{N}{m} \times 10^{-10} m = 10^{-12} N.$$

Le rapport τ/γ donne donc une échelle nanométrique sur laquelle la tension intrinsèque de la ligne devient comparable avec celle des surfaces et n'est donc plus négligeable. En ce sens τ/γ rappelle la longueur capillaire² qui fixe l'échelle à partir de laquelle les forces capillaires dominent sur la pesanteur. Une des motivations de ce travail est justement d'étudier des situations de mouillage à l'échelle nanométrique pour mettre en évidence les effets de ligne.

Pour continuer avec les analogies, on pourrait aussi imaginer que la tension de ligne soit, comme γ , strictement positive. Mais à priori il n'existe pas d'arguments thermodynamiques simples pour prouver cela. Par exemple une tension négative n'implique pas une instabilité car une expansion spontanée de la ligne triple entraîne une augmentation des énergies de surface et le système parvient à une situation d'équilibre. Nous verrons dans la suite comment des valeurs soit positives soit négatives de τ sont possibles théoriquement, comme d'ailleurs l'a supposé Gibbs lui-même.

1.3 Origines, valeur et mesure de la tension de ligne

L'excès d'énergie de ligne mérite une discussion plus détaillée. Nous avons déjà remarqué par analogie avec la tension de surface, que τ a pour origine des interactions moléculaires non compensées à proximité de la zone de coexistence des phases. Une autre façon plus opérationnelle de représenter cela est de penser à la ligne comme à une région de densité différente des valeurs des phases massiques. En ce sens on pourrait calculer τ de façon analogue à la tension de surface *modulo* certaines hypothèses sur la dépendance spatiale de la densité aux alentours de la ligne. Cette approche a été tentée par Buff et Saltsburg [26] et Rowlinson et Widom [27].

Une autre contribution à l'énergie de la ligne vient des interactions dispersives [23] entre les molécules des phases fluides et le substrat, puisque l'épaisseur de liquide près de la ligne est faible (fig. 1.2). A ces forces s'ajoutent celles de double couche électrostatique [23] si en plus le substrat est chargé et si le liquide est de l'eau ou une

²Cette longueur est définie comme $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, g étant l'accélération de gravité.

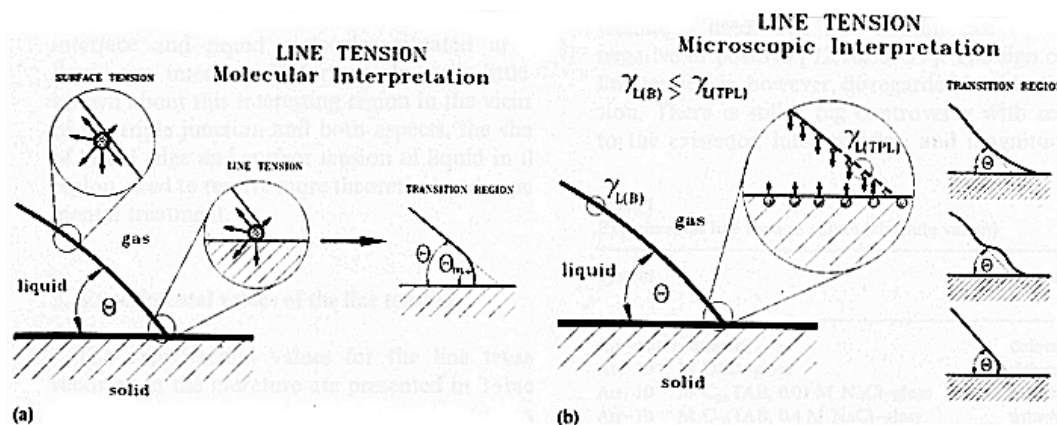


Figure 1.2 – Les interactions microscopiques à l'origine de τ . (a) Liaisons moléculaires non saturées en proximité de la ligne et (b) forces dispersives solide-liquide-vapeur et forces électrostatiques. Ces types d'interactions déforment considérablement le profil de la goutte près du bord (d'après la réf. [9]).

solution d'électrolyte [28]. On peut tenir compte de ces contributions par exemple avec une description statistique de la ligne [29]

Mais ces forces à longue portée donnent aussi lieu à une distorsion du profil de l'interface liquide-vapeur (fig. 1.2). Cet effet contribue également à τ et doit donc être convenablement pris en compte. Cette approche a été suivie par Churaev et Derjaguin [30], puis de Gennes [4, 28] et Indekeu [12].

Bien que tous les modèles théoriques prévoient des valeurs (positives ou négatives) de tension de ligne situées entre 10^{-12} et $10^{-10} N$ [13, 27, 30], expérimentalement on obtient des mesures également positives et négatives mais très dispersées entre 10^{-12} et $10^{-5} N$ [9, 11, 31]. Les valeurs les plus faibles sont obtenues généralement pour des systèmes constitués de trois phases fluides. Au contraire la mesure de l'énergie des lignes triples sur une surface solide donne des résultats assez dispersés et parfois contradictoires.

Cette dispersion vient probablement de la méthode employée [9] pour mesurer τ à travers la dépendance de l'angle de contact des gouttes vis-à-vis de leur taille selon l'équation de Young modifiée. Comme l'hétérogénéité, rugosité, élasticité et réactivité du solide affectent drastiquement la mesure de θ , ces paramètres doivent être contrôlés expérimentalement avec précision car autrement ils risquent de masquer les faibles effets de ligne.

Malheureusement, jusqu'à présent, les propriétés physico-chimiques des surfaces utilisées au cours des expériences ont rarement pu être caractérisées. Cela explique la dispersion des valeurs de τ mesurées. Seule une approche expérimentale plus rigou-

reuse et systématique pourrait permettre d'élucider la réelle importance de la tension de ligne dans les phénomènes de mouillage nanométrique. De plus, une comparaison quantitative avec la théorie est seulement possible si l'on connaît avec précision le type d'interactions à longue portée caractéristiques du système en question. C'est dans cette optique que nous avons débuté ce travail afin d'établir l'importance effective de la tension de ligne dans les phénomènes de mouillage nanométrique.

1.4 Calcul microscopique de τ

En dépit de son importance mineure comparée à la tension de surface, la tension de ligne joue un rôle important dans une grande variété de phénomènes physiques, de la nucléation hétérogène [4, 32], à la formation des films noirs et des mousses. Plus récemment le comportement singulier de τ près d'une transition de mouillage a beaucoup intéressé les théoriciens [4, 12, 15, 33, 34, 35].

Nous montrons ici une approche au calcul de la tension de ligne selon les méthodes de la mécanique statistique [13, 14]. Comme nous le verrons, l'avantage de ce traitement est qu'il inclue en première approximation les résultats de théories phénoménologique plus simples. Le calcul est basé sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT) [36] qui consiste à écrire le grand potentiel Ω du système en question comme une fonctionnelle approchée de la densité locale :

$$\Omega = \Omega(\rho(\vec{r}), T, \mu).$$

La condition :

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho(\vec{r})} = 0$$

permet de déterminer la densité du système $\hat{\rho}(\vec{r})$ et son potentiel $\hat{\Omega} = \Omega(\hat{\rho}(\vec{r}), T, \mu)$ à l'équilibre.

Appliquons ces concepts au système schématisé fig. 1.3a. La phase solide est supposée chimiquement plane et homogène et V est le volume du demi-espace infini occupé par les phases fluides. On peut approcher le grand potentiel de ce système selon la fonctionnelle :

$$\begin{aligned} \Omega(\rho(\vec{r}), T, \mu) = & \int_V f_{HS}(\rho(\vec{r}), T) d^3r + \\ & + \frac{1}{2} \int_V d^3r \int_V \tilde{w}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3r' + \\ & + \int_V [\rho_s V(z) - \mu] \rho(\vec{r}) d^3r \end{aligned} \quad (1.8)$$

Le premier terme intégral tient compte des interactions répulsives, de type sphère dure, entre les particules composant les fluides. Le deuxième terme tient compte des forces attractives à longue portée fluide-fluide représentées par un potentiel $\tilde{w}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$. Le dernier est l'énergie d'interaction du fluide avec la paroi solide plane, homogène et de densité ρ_s selon un potentiel V qui dépend de la seule distance z à la paroi. $V(z)$ et $\tilde{w}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ont la forme d'une somme par paires de potentiels de type Lennard-Jones (entre les particules de fluide et le solide et entre particules de fluide respectivement) :

$$\tilde{w}(r) = \begin{cases} \sum_{i,j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & (r_{ij} \geq \sigma); \\ 0 & (r_{ij} < \sigma). \end{cases}$$

Nous supposons donc que les forces à longue portée sont de nature exclusivement dispersive. En dépit de son apparente simplicité, une minimisation numérique de l'expression (1.8) nécessite des ressources considérables et pour cette raison on a généralement recours à des approximations sur la forme de $\rho(\vec{r})$. Comme on s'intéresse principalement à trouver la position d'équilibre de l'interface liquide-vapeur, nous pouvons supposer que la densité prend seulement les valeurs $\rho = \rho_{l,g}$ correspondant aux phases massiques et qu'elle est discontinue au voisinage de cette interface (voir fig. 1.3b). Comme, bien entendu, ρ doit tendre vers zéro à proximité de la paroi on introduit une deuxième surface de discontinuité qui correspond à l'interface solide-fluide :

$$\rho(x, z < d_w) = 0,$$

où la distance d_w décrit le volume exclu dû à la partie répulsive de l'interaction fluide-solide (fig. 1.3a,b). Bien que cette simplification puisse paraître grossière elle permet de décrire assez bien les propriétés de mouillage de films homogènes [13]. Par contre, ce modèle ne tient pas compte de l'allure oscillante des forces à courte portée à proximité de la paroi. Sous ces conditions le grand potentiel se réduit à une fonctionnelle de $l(x)$ hauteur de l'interface l,v au point x (voir fig. 1.3a).

Cette modélisation a un autre avantage pratique : elle permet d'écrire l'énergie du système comme une somme des contributions volumiques, superficielles et de ligne. Pour les détails du calcul nous renvoyons le lecteur aux références [13, 14]. On peut écrire la densité d'énergie de surface du système à la coexistence des phases comme :

$$\Omega_s(l, T, \mu) = \gamma_{sl} + \gamma + \omega(l). \quad (1.9)$$

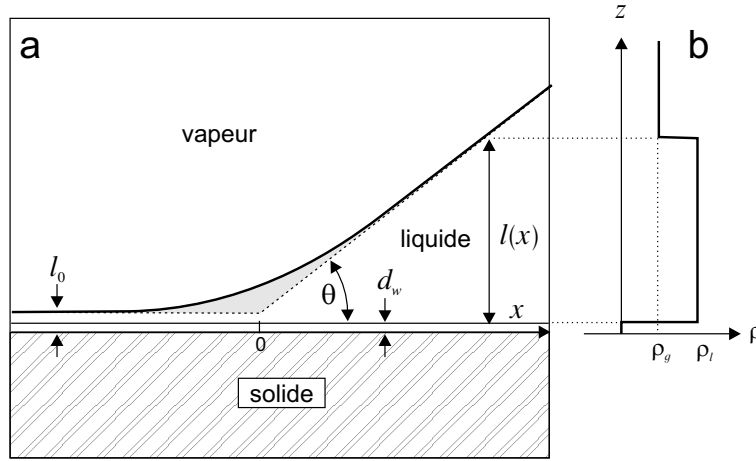


Figure 1.3 – (a) Représentation schématique de la ligne triple : un coin infini de liquide d’angle de contact macroscopique θ coexiste avec un film microscopique d’épaisseur l_0 . La forme de l dépend des détails des forces dispersives. (b) L’approximation de type “sharp kink” sur la forme de $\rho(x, z)$.

$\omega(l)$, le *potentiel de surface effectif*, est l’énergie nécessaire pour amincir un film de liquide massique recouvrant le solide jusqu’à une épaisseur finie et uniforme l :

$$\omega(l) = (\rho_l - \rho_g) \left(\rho_l \int_{l-d_w}^{\infty} t(z) dz - \rho_l \int_l^{\infty} V(z) \right) = \sum_{i=2}^4 \frac{a_i}{l^i}, \quad (l \gg d_w). \quad (1.10)$$

Dans cette expression $t(z)$ est simplement l’énergie d’interaction d’une particule de fluide avec un demi-espace fluide distant de z . a_2 représente la constante de Hamaker du système vapeur-liquide-solide. Une allure typique de $\omega(l)$ est représentée sur la fig. 1.4.

Par différentiation de (1.9) on voit qu’il existe une épaisseur l_0 minimisant Ω_s (et $\omega(l)$)

$$\frac{d\Omega_s}{dl} = \frac{d\omega}{dl} \Big|_{l=l_0} = 0, \quad \frac{d^2\omega}{dl^2} \Big|_{l=l_0} > 0 \quad (1.11)$$

Le minimum n’est rien d’autre que la tension de surface solide-vapeur :

$$\Omega_s(l_0) = \gamma_{sl} + \gamma + \omega(l_0) = \gamma_{sv}.$$

De cette façon $\omega(l_0) = S$, le paramètre d’étalement. l_0 fixe la condition aux limites pour $l(x)$:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} l(x) = l_0, \quad (1.12)$$

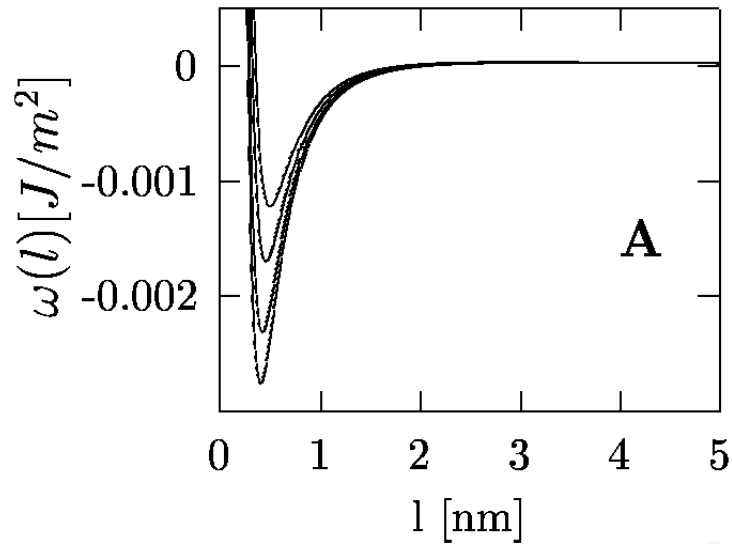


Figure 1.4 – *Allure du potentiel $\omega(l)$ pour une série d’alcane sur une surface silanisée.*

et représente l’épaisseur du film en équilibre avec un coin liquide d’angle de contact macroscopique θ satisfaisant la relation d’Young :

$$\cos \theta = 1 + \frac{\omega(l_0)}{\gamma}.$$

La deuxième condition aux limites pour l est (voir fig. 1.3a) :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} l(x) = l_0 + x \tan \theta, \quad (1.13)$$

donc $l(x)$ a la même allure asymptotique que la fonction

$$a(x) = \Theta(-x) l_0 + (l_0 + x \tan \theta) \Theta(x)$$

que nous avons représenté en trait pointillé dans la fig. 1.3a (où Θ est la fonction de Heaviside).

Notons que les conditions (1.11) sont équivalentes à celles de Derjaguin faisant intervenir la notion de *pression de disjonction* d’un film mince $\Pi(l)$ [37] :

$$\left. \frac{d\omega}{dl} \right|_{l=l_0} = -\Pi(l_0) = P_g - P_l = 0, \quad \left. \frac{d\Pi}{dl} \right|_{l=l_0} < 0.$$

La forme de $l(x)$ à l'équilibre minimise la densité d'énergie de ligne du système $\Omega_l(l(x))$ c'est à dire :

$$\frac{\delta\Omega_l(l(x))}{\delta l(x)} = 0 \implies \quad (1.14)$$

$$\implies \frac{d\omega}{dl} = -(\Delta\rho)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{l(x')-l(x)} w \left[\sqrt{(x-x')^2 + z'^2} \right] dz \quad (1.15)$$

qui représente une équation intégrale, non linéaire et non locale en $l(x)$ [13, 14] de solution $\bar{l}(x)$. Le minimum de Ω_l est la tension de ligne :

$$\tau = \Omega_l(\bar{l}(x)) = \tilde{\tau}(\theta) + \tau_a(l_0, \theta) + \tau_\omega(\bar{l}(x)) + \tau_i(\bar{l}(x)).$$

Si l'on explicite les diverses contributions :

$$\tilde{\tau}(\theta) = -\frac{8}{9} \frac{\epsilon}{\sigma} (\Delta\rho)^2 \sigma^6 \left(1 - \frac{\theta}{\tan \theta} \right), \quad (1.16)$$

est la tension de ligne d'un coin de liquide d'angle $\pi + \theta$ en contact avec la vapeur (correspondant à la fig. 1.3 dans la limite $l_0 \rightarrow \infty$). Cette tension vient des interactions dispersives liquide-liquide dans le coin.

$$\tau_a(l_0, \theta) = \frac{1}{\tan \theta} \int_{l_0}^{\infty} \omega(l) dl \quad (1.17)$$

est la tension de ligne d'un coin liquide d'angle θ sur la surface solide, résultante des interactions longue portée liquide-substrat.

$$\tau_\omega(l(x)) = \int_{-\infty}^{\infty} [\omega(l(x)) - \omega(a(x))] dx \quad (1.18)$$

est la correction au terme τ_a due au fait que le profil réel de l'interface près de la ligne triple est $l(x)$ plutôt que celui d'un coin parfait.

Le dernier terme τ_i tient compte de l'énergie nécessaire à déformer la surface liquide-vapeur près du bord. Bien qu'il s'agisse d'une contribution de surface elle est proportionnelle à la longueur de la ligne et doit être naturellement incluse dans Ω_l . Ce terme inclut aussi une correction à $\tilde{\tau}$ due au fait que l'interaction dispersive liquide-liquide est modifiée par le profil réel. Notons que la somme $\tau_\omega + \tau_i$ est toujours négative car le système tend à baisser son énergie libre en déformant le profil.

Bauer et Dietrich [14] ont montré que quand la courbure de $l(x)$ est faible (par exemple comme sur la fig. 1.3a) τ_i prend la forme suivante (dite *locale*) :

$$\tau_i = \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \sqrt{1 + l'^2(x)} - \sqrt{1 + a'^2(x)} \right\} dx, \quad (1.19)$$

et (1.14) se réduit à une équation différentielle non linéaire

$$\frac{d\omega}{dl} = \gamma \frac{l''}{\sqrt{(1 + l'^2)^3}}. \quad (1.20)$$

Sous ces conditions Ω_l est une fonctionnelle locale de l et la solution $\bar{l}(x)$ du problème coïncide avec celle du modèle phénoménologique de “déplacement d’interface” [35]. Les valeurs de τ calculées par les deux méthodes diffèrent néanmoins par le terme $\tilde{\tau}$.

1.4.1 Un exemple

Nous avons calculé τ dans l’approximation locale pour un système réel, à savoir une goutte de dodécane ($C_{12}H_{26}$) mouillant une surface solide avec un angle de contact de 27° . On suppose que le potentiel effectif dépend des seules forces dispersives et qu’il a donc une allure similaire à celle de fig. 1.4. Nous donnerons plus de détails sur ce calcul dans la suite. Le profil à l’équilibre est obtenu par solution numérique de (1.20) et est représenté sur la fig. 1.5a. On trouve :

$$\begin{aligned} \tilde{\tau} &= -0,243 \times 10^{-12} N, \\ \tau_a &= -1,407 \times 10^{-12} N, \\ \tau_\omega &= 0,608 \times 10^{-12} N, \\ \tau_i &= -1,285 \times 10^{-12} N, \\ \tau &= \tilde{\tau} + \tau_a + \tau_\omega + \tau_i = -2,327 \times 10^{-12} N. \end{aligned}$$

Pour mieux se rendre compte de l’importance relative des diverses contributions nous les avons représentée en pourcentage sur la fig. 1.5b. Comme en général elles sont de signes différents nous avons considéré leur module $|\tau_n|$ et par définition $\tau_{tot} = \sum_n |\tau_n|$. Pour $\theta \ll 1$ on a $\tilde{\tau} \approx \theta^2 \epsilon / \sigma$ (cf 1.4) et ce terme devient négligeable. Ensuite la somme $\tilde{\tau} + \tau_a$ contribue à une large partie de la tension de ligne, donc même on négligeant la déformation du profil près du bord on obtient une bonne approximation de τ .

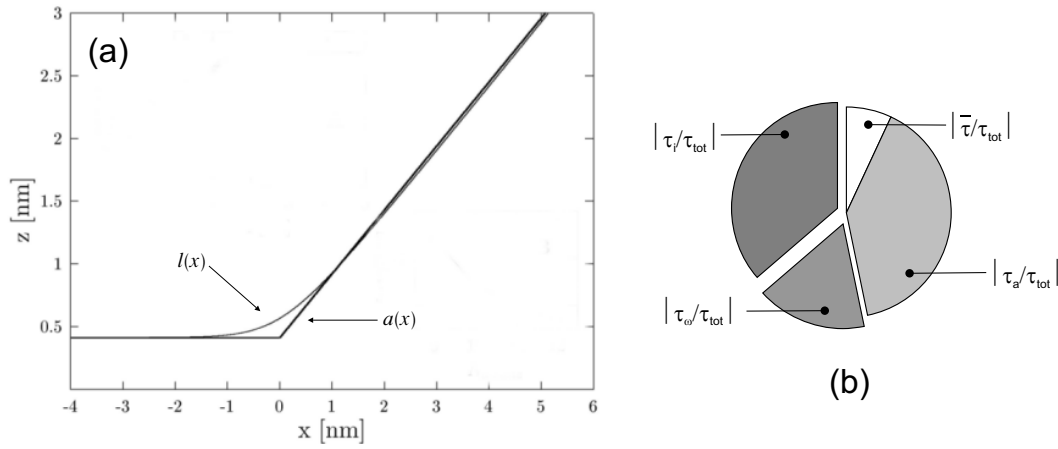


Figure 1.5 – (a) Profil du bord d’une goutte de dodécane en mouillage partiel sur une surface solide. (b) Pourcentages des différentes contributions de τ calculées comme décrit dans le texte.

1.4.2 Effet de courbure de la ligne

Dans le paragraphe précédent nous avons calculé la tension de ligne d’un coin infini, c’est à dire dans le cas où la ligne a une courbure κ_l négligeable. Mais de la même manière que la tension de surface dépend de la courbure de la surface de séparation [27, 38], τ dépendra aussi de κ_l . Cette dépendance a été étudiée par Dobbs [39], puis Bauer et Dietrich [40] sur la base du modèle de déplacement d’interface, de solution mathématique beaucoup plus simple que le traitement non local, et suffisamment précis pour des faibles distortions du profil des gouttes.

Les résultats (fig. 1.6) montrent que $\tau(\kappa_l)$ commence à s’éloigner de sa valeur $\tau(0) = \tau_\infty$ quand $1/\kappa_l \lesssim 500\text{nm}$, lorsque l’équation de Young ne décrit plus une ligne droite dans le plan $(\cos \theta, \kappa_l)$. Cet effet doit être convenablement pris en compte dans la mesure de τ par application de l’équation de Young.

1.5 Elasticité et hystérésis des lignes triples

Dans la section 1.2.2 nous avons trouvé la condition d’équilibre des lignes triples sur une surface solide à la condition que le solide soit plan et chimiquement homogène. Comme nous le verrons mieux dans la suite, les surfaces réelles s’éloignent beaucoup de ce cas idéal, surtout quand elles sont observées aux petites échelles. Elles présentent des défauts chimiques (hétérogénéités, contamination par des espèces chimiquement différents) ou physiques (rugosité, fractures). Grâce aux technologies actuelles nous sommes capables de polir, soit mécaniquement soit chimiquement,

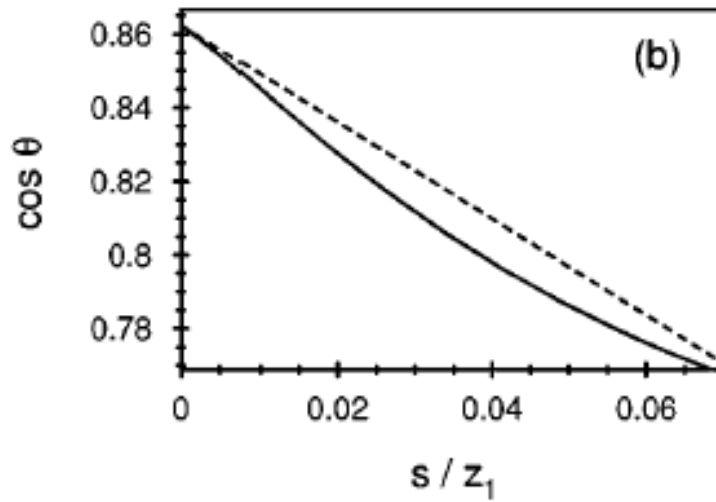


Figure 1.6 – (a) Effet de la courbure s/z_1 (en nm^{-1}) de la ligne triple sur τ . Pour des grandes courbures on observe une déviation de l'équation de Young avec $\tau = \tau_\infty = \text{constante}$ (ligne pointillée, d'après la réf. [40]).

certaines surfaces solides jusqu'à les rendre quasiment planes à l'échelle atomique. Nous négligerons donc dans la suite les imperfections physiques des surfaces pour traiter seulement les imperfections chimiques.

Pour un substrat plat mais hétérogène les tensions de surface solide-liquide et solide-vapeur dépendent des coordonnées dans le plan du substrat :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}(x, y), \gamma_{SL} = \gamma_{SL}(x, y). \quad (1.21)$$

Il en résulte que l'énergie libre d'une goutte sur une telle surface n'a pas un seul minimum correspondant à l'équation d'Young mais plutôt une série de minima locaux [41], comme sur la fig. 1.7a, chacun correspondant à une configuration d'équilibre de la ligne triple. Si l'on augmente l'énergie de la goutte artificiellement, par exemple par agitation mécanique, la ligne peut tomber dans une autre configuration métastable correspondant à un angle de contact différent. Le processus est irréversible parce que le saut de la ligne est accompagné par une dissipation visqueuse dans le liquide.

Macroscopiquement ce phénomène donne lieu à un *hystérésis de l'angle de contact*, car on a l'impression que la ligne triple est immobile pour des valeurs d'angle de contact comprises dans un intervalle (fig. 1.7b) :

$$\theta_r \leq \theta \leq \theta_a.$$

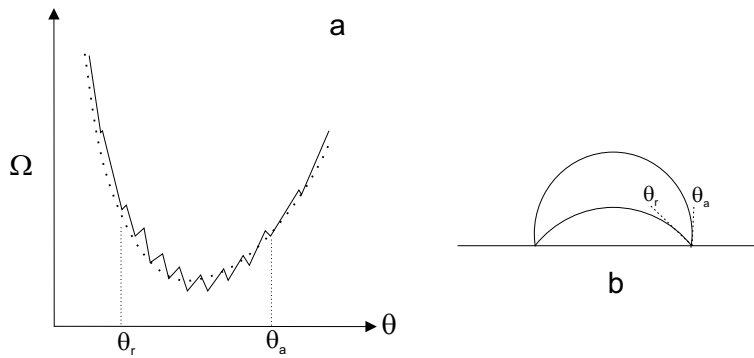


Figure 1.7 – (a) L'énergie libre d'une goutte en présence d'hystérésis n'a pas un seul minimum correspondant à l'angle de Young, mais plutôt une série d'états métastables chacun correspondant à un angle de contact différent. (b) Signification des angles d'avancée et reculée.

$\theta_{a,r}$ sont dénommés angle d'avancée et reculée respectivement puisque expérimentalement on fait souvent avancer ou reculer la ligne triple afin de déterminer ses positions d'équilibre. Leur différence $\delta\theta = \theta_a - \theta_r$ est une mesure de l'hystérésis de θ .

1.5.1 Elasticité capillaire des lignes triples

Par conséquence de (2.3) le paramètre d'étalement S varie aussi dans le plan du substrat et l'on peut écrire :

$$S = S_0 + h(x, y),$$

où $S_0 = 1 + \cos \theta_0 / \gamma < 0$ est le coefficient d'étalement pour une surface idéale et pour des gouttes de rayon de base $r \gg \tau / \gamma$. h définit l'inhomogénéité de la surface et agit comme une “force” qui déforme la ligne triple d'une quantité $\eta(x)$ par rapport à sa position d'équilibre à $h = 0$ (fig. 1.8). Cette déformation engendre une distorsion de l'interface liquide-vapeur et donne lieu à une énergie capillaire *non locale* qui agit comme une force de rappel sur la ligne. Cette “élasticité capillaire” U_{cap} , ne doit pas être confondue avec τ qui représente l'élasticité intrinsèque de la ligne.

On peut estimer U_{cap} dans la limite de petites distorsions η [16] :

$$U_{cap} = \frac{1}{4} \gamma \sin^2 \theta_0 \int \frac{dq}{2\pi} |q| |\eta_q|^2,$$

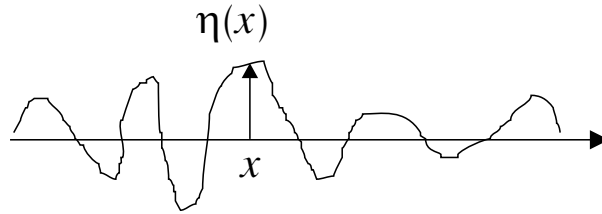


Figure 1.8 – (a) La distorsion de la ligne triple sur une surface hétérogène est mesurée par la fonction $\eta(x)$

avec

$$\eta_q = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x) e^{-iqx} dx$$

le coefficient de Fourier d'ordre q de η . L'énergie intrinsèque de la ligne vaut par analogie au cas d'une corde élastique :

$$U_\tau = \frac{1}{4} \tau \int \frac{dq}{2\pi} |q|^2 |\eta_q|^2.$$

La dépendance en q plutôt qu'en q^2 de U_{cap} vient de sa nature non locale : l'énergie capillaire dérive d'une distorsion de l'interface liquide-vapeur de taille $\lambda \sim 1/q$. Il est intéressant d'écrire le rapport des deux expressions dans le cas simple où le spectre de distorsion de η a un vecteur d'onde dominant \bar{q} :

$$\frac{U_\tau}{U_{cap}} = \frac{\bar{q}}{\theta_0^2} \frac{\tau}{\gamma} \sim \frac{\bar{q}}{\theta_0^2} \sigma,$$

qui montre comment pour des grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg \sigma$) l'élasticité capillaire masque totalement l'élasticité de ligne. Ceci explique certaines valeurs expérimentales de τ anormalement grandes comparées aux prévisions théoriques : dans ces cas on mesure plutôt U_{cap} que U_τ . Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

1.5.2 Substrat aux défauts faibles corrélés

Ici nous supposons que le substrat présente de faibles hétérogénéités de taille ξ corrélées :

$$\begin{aligned} \langle h(x) h(x') \rangle &= h^2 \exp\left(-|x - x'|^2 / \xi^2\right), \\ \langle h(x) \rangle &= 0. \end{aligned} \tag{1.22a}$$

Robbins et Joanny (RJ) [17] ont étudié la compétition entre l'énergie des défauts et l'énergie élastique de la ligne. Ils ont ainsi calculé l'amplitude des plus stables distorsions pour une certaine longueur de la ligne L :

$$\begin{aligned}\eta(L) &= \left(\frac{L\xi^2 h^2}{\gamma^2 \theta_0^4} \right)^{1/3}, \eta > \xi \\ \eta(L) &= \left(\frac{L\xi h^2}{\gamma^2 \theta_0^4} \right)^{1/2}, \eta < \xi.\end{aligned}$$

La longueur de crossover entre les deux régimes vaut :

$$L_c = \xi \left(\frac{\gamma \sin^2 \theta_0}{h} \right)^2.$$

Plusieurs défauts peuvent agir collectivement pour donner lieu à des fluctuations de la ligne qui dépassent largement la longueur de corrélation des défauts. Ce modèle prévoit pour des gouttes de taille $r \gg L_c$ un hystérésis proportionnel à h^2 :

$$\cos \theta_r - \cos \theta_a \sim \left(\frac{h}{\gamma \sin \theta_0} \right)^2.$$

Pour une petite goutte avec $r < L_c$ la ligne est encore déformée et elle traverse des régions non corrélées. La force nécessaire pour décrocher la ligne est importante et diverge pour $L \rightarrow 0$:

$$F = \xi \gamma \sin^2 \theta_0 \frac{1}{\sqrt{L_c L}},$$

ce modèle prévoit donc un ancrage complet des petites gouttes sur ce type de substrat.

Néanmoins un effet qui ne peut pas être négligé aux petites échelles est celui de l'agitation thermique de la ligne. Pour des défauts faibles l'énergie thermique peut activer les sauts de la ligne d'une configuration à une autre en supprimant l'hystérésis. La probabilité d'un saut est proportionnelle au coefficient de Boltzmann :

$$P \sim \exp \left(-\frac{U_{el}}{kT} \right).$$

Pour conclure cette partie notons que généralement on ne connaît pas la distribution des défauts de mouillage des surfaces employées dans les expériences. Cette distribution peut différer considérablement du cas simple prévu par le modèle (RJ) [42, 43] (*cf* chap. 5).

Chapitre 2

Systèmes modèles pour des expériences de mouillage nanométrique

Les systèmes de mouillage étudiés au cours de ce travail ont été choisis sur la base de considérations pratiques et fondamentales. Idéalement les liquides devraient interagir avec les substrats solides au moyen de forces à longue portée de nature bien définie, par exemple purement dispersives. Ceci simplifie énormément les interprétations théoriques des résultats.

Les surfaces devraient aussi être planes et chimiquement homogènes jusqu'à l'échelle nanométrique de façon à minimiser les effets d'hystérésis de la ligne triple qui viennent compliquer les mesures. Enfin, comme les expériences se déroulent à température et atmosphère ambiante, il est opportun de travailler avec des liquides et des substrats de faible énergie de surface, moins susceptibles d'altération chimique par adsorption d'espèces présentes dans l'atmosphère. Nous souhaitons aussi que l'angle de mouillage du système soit inférieur à 90° , condition nécessaire pour appliquer la technique d'imagerie de microscopie à force atomique que nous allons décrire en détail dans le chapitre suivant.

Un système qui présente ces caractéristiques est le couple alcanes-surfaces méthyles, c'est à dire des surfaces qui exposent des groupement CH_3 ordonnés. Nous avons réalisé ces type de substrats par modification chimique de surfaces inorganiques (silicium, silice ou or) de rugosité contrôlée, grâce à la technique dite d'"auto-assemblage moléculaire" (SAM).

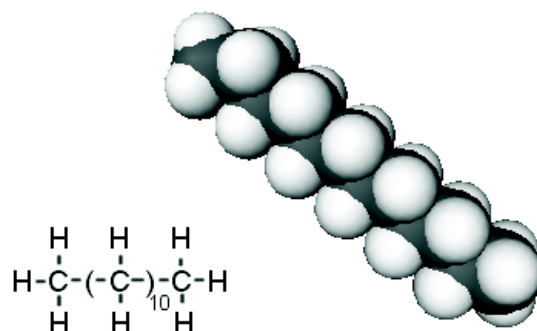


Figure 2.1 – *Structure de la molécule de dodécane*

2.1 Les alcanes linéaires

Un alcane linéaire, ou *n*-alcane, est une chaîne hydrocarbonée saturée sans cycle ni ramification (fig. 2.1). La formule brute générale des alcanes est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Au cours de cette thèse nous avons employé des alcanes avec un nombre de carbones $8 \leq n \leq 16$, qui sont tous à l'état liquide à température ambiante. Ils ont aussi une faible viscosité (1 mPa s) et une tension de surface de l'ordre de 20 mN/m.

Les alcanes de faible poids moléculaire ($n < 12$) sont aussi suffisamment volatiles (la pression de vapeur saturante de l'octane à 25 °C est de 16 mbar), et il faut donc travailler sous atmosphère contrôlée pour en empêcher l'évaporation.

Ces liquides sont stables et apolaires et interagissent avec les substrats par les seules forces dispersives. Dans ce cas la description des forces est simplifiée et ce système de mouillage est convenablement décrit par le modèle théorique illustré au §1.4.

Pour nos expériences de mouillage nous avons utilisé des alcanes (Aldrich) de pureté supérieure à 99%. Nous avons mesuré la tension de surface de ces liquides pour nous assurer que les impuretés résiduelles (1%) ne sont pas tensioactives.

2.2 Les monocouches auto-assemblées (SAMs)

Des surfaces homogènes aux propriétés de mouillage contrôlées peuvent être réalisées par "auto-assemblage" de monocouches organiques (Self Assembled Monolayers, "SAMs" [18]. L'auto-assemblage, ou formation spontanée de structures hiérarchiques complexes à partir de "briques" moléculaires est un phénomène omniprésent dans la nature. Lorsque ce processus se produit à l'interface solide/liquide, par adsorption

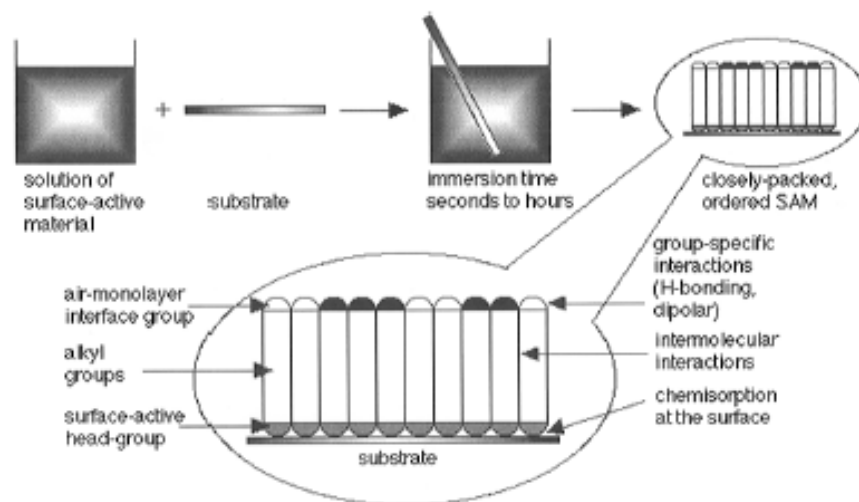


Figure 2.2 – Les monocouches autoassemblées se forment spontanément par immersion du substrat dans une solution de molécules actives. L'adsorption chimique et les forces intermoléculaires sont à l'origine du processus d'auto-assemblage (d'après la ref.[44]).

de molécules tensioactives à partir d'une solution, il donne lieu à des assemblages moléculaires bidimensionnels qui peuvent être très ordonnés.

Sous des conditions adéquates (nature et propriétés des solvants, température de la solution) les monocouches se forment spontanément, dans un temps compris entre quelques minutes et plusieurs heures, par simple immersion d'un substrat solide dans une solution de molécules actives (fig. 2.2). Ces molécules sont généralement constituées d'une longue chaîne carbonée terminée par deux groupements chimiques : l'un a une affinité marquée avec la surface (groupement réactif), l'autre a des fonctions chimiques spécifiques qui seront celles de l'interface organique (groupement fonctionnel, voir fig. 2.2).

La force motrice du processus d'auto-assemblage est la réalisation de liaisons chimiques entre les groupements actifs des molécules de surfactant et la surface. Les forces d'interaction dispersives entre les chaînes alkyles sont responsables de la compacité et de l'ordre spatial de la monocouche.

Par simple variation des groupements réactifs et fonctionnels des molécules, on peut réaliser des surfaces aux fonctionnalités chimiques contrôlées. Ces propriétés remarquables font des SAMs des systèmes modèles pour l'étude des phénomènes interfaciaux tels que le mouillage, l'adhésion et la lubrification. Ces monocouches ont aussi trouvé une large application en biologie puisqu'elles peuvent être fonctionnalisées avec des molécules biologiquement actives. Ceci permet de mieux comprendre

les phénomènes qui règlent l'adhésion des cellules et des protéines. Nombreuses sont donc les applications technologiques de cette classe de matériaux comme capteurs chimiques ou biologiques, comme composants électroniques organiques, couches protectrices et supports pour techniques de lithographie à haute résolution [7].

Pour nos expériences de mouillage aux petites échelles nous avons utilisé des monocouches terminées par des groupes méthyles, réalisées par trois techniques différentes d'auto-assemblage : greffage de silanes sur la silice [45], de thiols sur l'or [46] et de chaînes alkyles sur silicium [47].

L'homogénéité chimique de la monocouche, strictement liée à son ordre structural, dépend de la nature et la qualité du processus d'assemblage [18] que nous discuterons en détail dans les chapitres 5-7. L'étude comparative de différents SAMs nous permet de relier propriétés de mouillage et homogénéité de ces systèmes jusqu'à l'échelle mésoscopique.

La rugosité des monocouches complètes dépend principalement de celle des substrats inorganiques sous-jacents. Nous disposons de surfaces de silicium ou silicium oxydé de très faible rugosité ($\approx 1\text{\AA}$ sur plusieurs microns) qui répondent à la condition de planéité requise pour nos expériences. Les surfaces d'or, bien que généralement plus rugueuses (aspérités $\approx 1\text{nm}$ sur plusieurs microns carrés) seront utiles pour étudier l'effet des hétérogénéités physiques sur le mouillage aux petites échelles.

2.2.1 Mouillage des solides stratifiés

Nous avons vu comment il est possible de rendre oléophobes des surfaces inorganiques de haute énergie (silicium, silice, or) par déposition d'une couche organique d'épaisseur moléculaire. Par ce processus on modifie les propriétés de mouillage des surfaces en changeant leur nature chimique. Nous avons vu au §1.4 qu'un système de mouillage solide/liquide/air peut être décrit par un potentiel de surface efficace $\omega(l)$ qui décrit l'énergie d'un film de liquide d'épaisseur l à l'équilibre sur le solide. Montrons comment la déposition d'un film organique change qualitativement la forme de ω . Considérons le cas de mouillage sec [48], c'est à dire quand la condensation du liquide sur le substrat est négligeable.

L'allure du potentiel ω pour un alcane (par ex. l'héxadécane) sur une surface de haute énergie (silice ou or) est représenté en fig. 2.3 (trait continu). Précisons qu'il s'agit d'une forme schématisée, puisque les contributions à ω qui viennent des forces à courte portée ne sont pas connues avec précision. Dans ce cas le mouillage est complet donc $\omega(l \rightarrow 0) = S_1 > 0$ et la partie à longue portée du potentiel est contrôlée par les forces dispersives, (dont nous ne considérons que la partie non

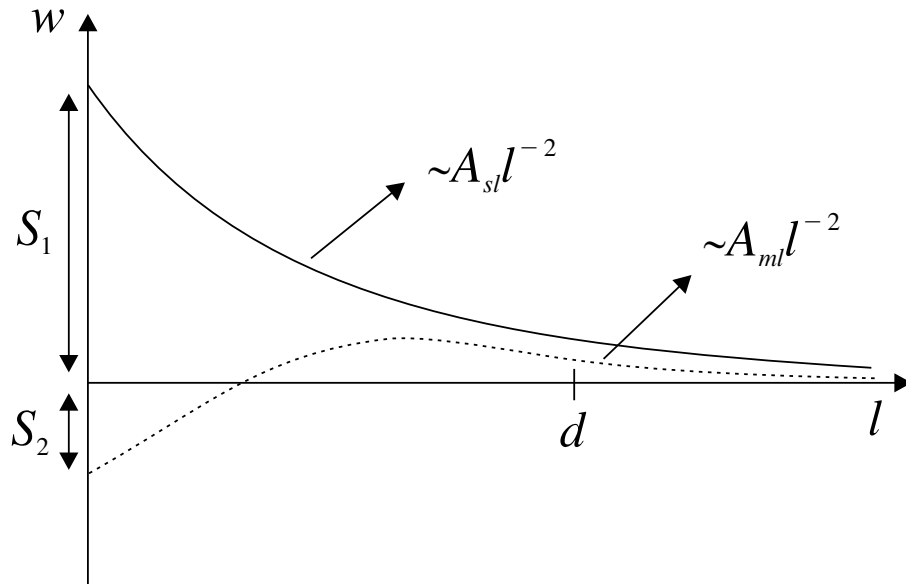


Figure 2.3 – *Allure du potentiel efficace ω pour un alcane sur une surface de haute énergie (trait continu) et après greffage d'une monocouche méthyle dense d'épaisseur d (trait pointillé).*

retardée) :

$$\omega(l) \sim \frac{A_{sl}}{l^2}.$$

$A_{sl} > 0$ est la constante de Hamaker silice/alcane. Comme discuté par Brochard-Wyart et al. [48] S inclue les contributions des forces à courte portée et il est indépendant de A . La déposition d'une monocouche organique compacte d'épaisseur d avec des terminaisons méthyle change le signe du coefficient d'étalement et le module de A ainsi que ω prend l'allure de la fig. 2.3 (trait pointillé).

La couche, moins polarisable que le solide (si A_{ml} est la constante de Hamaker liquide-monocouche on a $A_{sl} > A_{ml} > 0$), "écran" les interactions de van der Waal alcane-silice pour $l \leq d$. Ceci est dû au fait que les forces dispersives sont dominées par les propriétés du substrat massif aux grandes distances et par les propriétés des films minces adsorbés aux distances inférieures à l'épaisseur de ces films [23]. Les groupements terminaux de la couche définissent la nature des interactions à courte portée liquide-solide et donc le paramètre d'étalement S .

Le fait que A et S soient indépendants est visible sur la fig. 2.4. L'angle de contact de l'héxadécane sur une monocouche autoassemblée à terminaisons méthyles est mesuré en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle [49]. On voit que θ ne dépend pas de l'épaisseur de la monocouche pour $n > 8$ et il est égal à l'angle mesuré sur une surface organique cristalline exposant des groupement CH_3 [50].

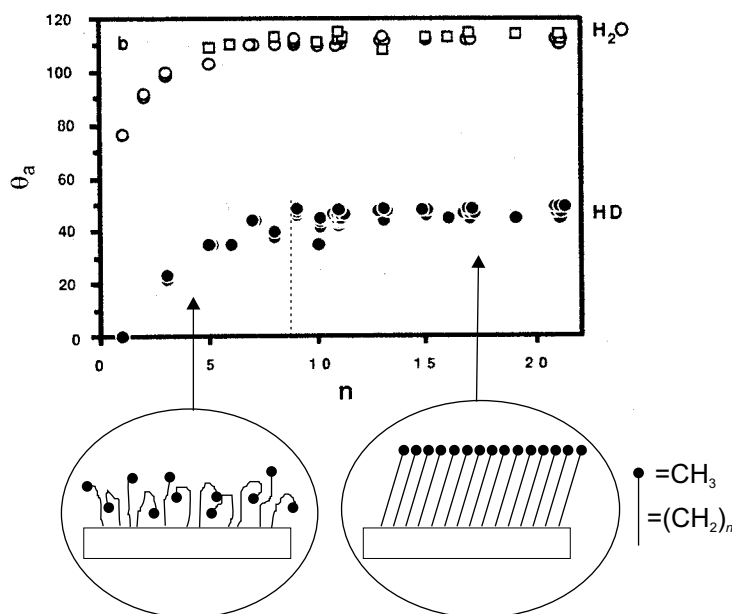


Figure 2.4 – Angle de contact de l'héxadécane sur des couches d'alcane-thiols ($HS(CH_2)_nCH_3$) sur l'or en fonction de n (d'après la ref.[49]).

Zisman avait déjà remarqué que le mouillage des solides organiques de faible énergie est affecté essentiellement pas les atomes ou molécules de la surface sans influence de la nature et disposition des atomes situés dans les couches plus internes du matériau [51]. Néanmoins cela n'est plus valable lorsque les molécules de la surface possèdent des forts dipôles électriques moléculaires non compensés.

Notons que si la monocouche n'est pas ordonnée, c'est à dire si les chaînes alkyles sont moins denses et partiellement repliées (fig. 2.4) la surface n'est plus chimiquement homogène à l'échelle moléculaire : elle expose, en plus des groupements méthyle, des groupements méthylène et sa mouillabilité augmente [51]. Ceci est encore visible sur la fig. 2.4 : pour des petites valeurs de n les interactions latérales chaîne-chaîne sont trop faibles pour assurer la compacité de la couche et θ décroît.

De manière analogue, si la monocouche présente des défauts (trous, régions de densité différente) de taille suffisamment grande ($>10\text{nm}$) l'angle de mouillage sera plus faible que celui d'une surface méthyle [52, 53]. Dans ce cas l'hystérésis de l'angle de contact est une mesure de l'hétérogénéité de la surface comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent.

Cette interprétation se complique lorsque la rugosité du solide sur lequel la monocouche est greffée est importante. Comme la rugosité affecte l'angle de contact, il est plus difficile de mettre en relation cette quantité avec la composition chimique de la surface.

En conclusion les mesures de mouillage sont donc très sensibles à la qualité des SAMs [18, 54] et constituent un moyen d'investigation de ces systèmes, complémentaire aux techniques le plus sophistiquées de spectroscopie (par ex. spectroscopie infrarouge, de photoélectrons X).

2.3 Mesure d'angle de contact

Nous avons procédé à la mesure des angles de mouillage des monocouches autoassemblées par la méthode de la projection [25] (*cf* fig. 2.5). La goutte est interposée entre une source lumineuse diffuse et une lentille de distance focale f . L'image projetée est enregistrée grâce à une caméra numérique connectée à un PC. Le substrat qui supporte la goutte (taille $\sim 1\text{mm}^2$) est situé dans une boîte fermée aux parois en verre transparent pour des mesures sous atmosphère saturée de vapeur du liquide mouillant.

Cette boîte est montée sur un goniomètre permettant une rotation selon deux axes, l'un α parallèle et l'autre β perpendiculaire au plan focal du système optique (*cf* fig. 2.5). Le substrat est incliné d'un angle β jusqu'à que la goutte glisse légèrement sous l'action de la pesanteur et ainsi les angles d'avancée et de reculée peuvent être mesurés (*cf* fig. 2.5). Pour augmenter la précision de la mesure nous avons extrait le profil de goutte par seuillage des images numériques grâce au logiciel UTHSCSA ImageTool [55]. Les points ainsi obtenus sont ajustés par des arcs de cercles dont les paramètres fournissent l'angle de contact de la goutte. L'incertitude de la mesure provient principalement des erreurs dans la détermination de la position du substrat à partir des images optiques de fig. 2.5. Nous avons estimé que cette erreur est néanmoins inférieure à 0.5° .

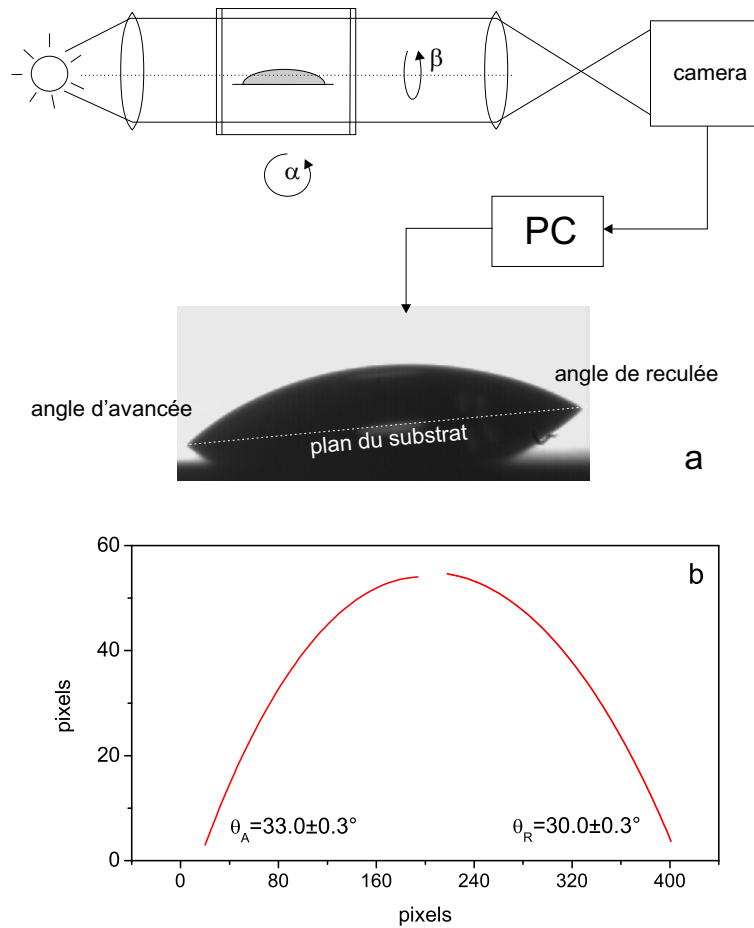


Figure 2.5 – (a) Mesure d'angle de contact d'avancée et de reculée par la méthode de la projection. (b) Les angles de contact sont calculés par ajustement du profil de goutte par des arcs de cercle.

Chapitre 3

La Microscopie à Force Atomique Dynamique

La microscopie à force atomique (AFM) [56] constitue un moyen récent d'investigation de la matière à l'échelle atomique. Cet outil n'utilise pas de la lumière ou des particules élémentaires pour "imager" la surface d'un échantillon. La sonde est un objet microscopique qui interagit localement avec la surface de l'échantillon au moyen de forces inter-atomiques. Même si l'on parle de "microscope", un AFM est véritablement une machine de mesure de forces. En plus d'une cartographie de l'échantillon étudié, il permet d'accéder à ses propriétés locales (électriques, magnétiques, d'adhésion, d'élasticité et autres) par des mesures de forces et dans les environnements les plus variés. La sonde de l'AFM peut aussi être employée comme une véritable pince nanométrique pour déplacer molécules ou atomes sur une surface avec une précision sub-nanométrique. Ces caractéristiques exceptionnelles ont fait de l'AFM l'un des outils fondamentaux de la révolution nano-technologique. Dans ce chapitre nous allons détailler le principe et les différents constituants de l'AFM ainsi que les principales forces détectables par cette technique. Une attention particulière sera dédiée à la description des modes d'imagerie dynamiques, tels que le mode noncontact AFM, que nous avons largement appliqué à l'étude d'échantillons liquides. Nous terminerons enfin par la description des caractéristiques particulières de notre dispositif expérimental.

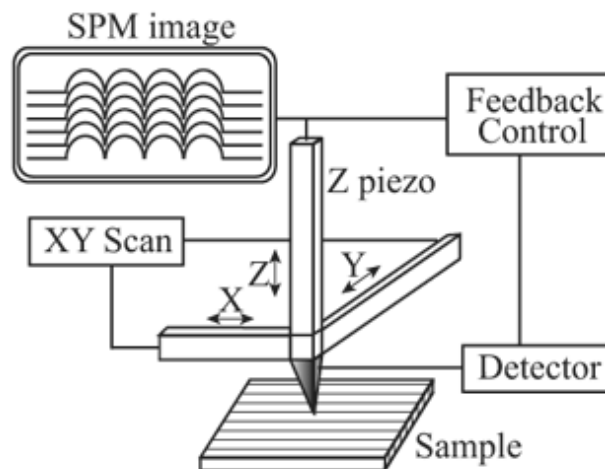


Figure 3.1 – *Schéma de principe d'un AFM*

3.1 Principe de fonctionnement et composants d'un AFM

Un microscope à force atomique (AFM) est un instrument qui fournit une représentation tridimensionnelle de la surface d'un échantillon avec une résolution atomique. Cet appareil fonctionne selon un principe conceptuellement simple, illustré sur la fig. 3.1. Une sonde de taille microscopique est approchée de la surface à imager au moyen d'un positionneur de haute précision. Au voisinage de la surface la sonde est soumise à une force électromagnétique qui dépend de la nature des éléments (atomes ou molécules) composant sonde et surface. Si l'on sait mesurer cette force à l'aide d'un détecteur adapté on peut contrôler à tout instant la distance sonde-surface. Il suffit de balayer la sonde à l'aide du positionneur tout en gardant la force d'interaction constante : la trace x,y,z des déplacements représente une "image" de la surface étudiée. Les résolutions latérale et verticale de cette image dépendront de la finesse des déplacements du translateur, de la taille de la sonde (qui fixe le volume efficace de l'interaction) et de la sensibilité de la détection de force.

Nous allons maintenant décrire plus en détail les éléments de base d'un AFM travaillant à l'air, dans une configuration que nous avons utilisé au cours de ce travail. Dans la plupart des microscopes modernes, le translateur ou "scanner" est composé d'un matériau piézoélectrique. Il s'agit d'un solide cristallin dont la maille unité se déforme sous l'action d'un champ électrique. La déformation (contraction ou expansion) dépend de l'intensité du champ et de sa direction par rapport au

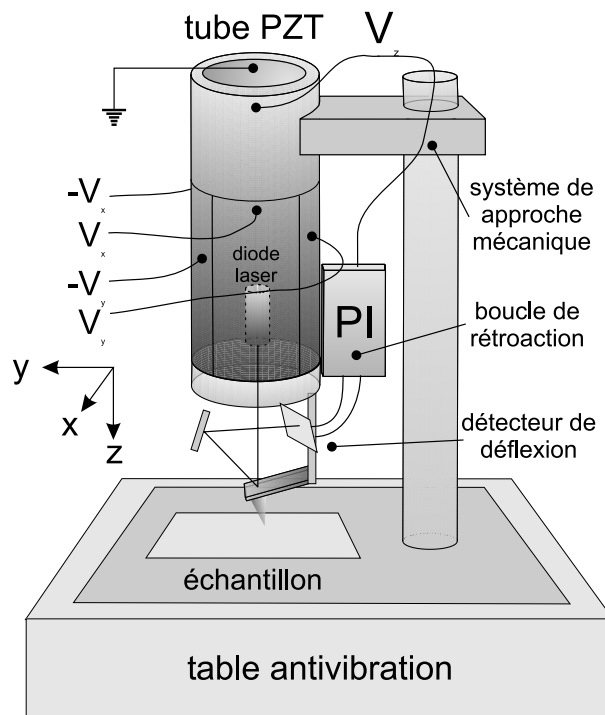


Figure 3.2 – *Composants d'un AFM "à balayage de pointe".*

moment du dipôle électrique permanent du solide. Des matériaux aux propriétés piézoélectriques remarquables utilisés couramment pour la fabrication des scanners sont des céramiques à base d'oxydes de plomb, zirconium et titane (ou PZT).

Géométriquement, le scanner se présente sous forme d'un tube PZT polarisé radialement [57]. Sur la partie interne et externe du tube sont évaporées deux électrodes métalliques. L'électrode interne sert de référence et celle externe est divisée en cinq segments, dont quatre disposés radialement (voir fig. 3.2). Si l'on applique des tensions symétriques entre deux électrodes opposées le tube se déforme suivant une direction perpendiculaire à son axe (par ex. X dans la fig. 3.2). Le deuxième couple d'électrodes permet le mouvement analogue dans la direction orthogonale Y. En réalité le tube bouge approximativement sur une sphère [58]. Le déplacement en Z s'obtient par application d'une tension sur la cinquième électrode externe. Les avantages de cette géométrie (par rapport à une autre utilisant trois barres PZT) consistent dans la compacité et la symétrie X,Y dans le plan de l'échantillon ce qui rend le tube moins sujet aux dérives thermiques. Les tubes ont aussi des fréquences de résonance élevées (f_{xy} vaut typiquement quelques kHz, f_z quelques dizaines de kHz), ce qui permet une plus grande vitesse de balayage. Les principaux défauts des matériaux piézoélectriques sont la nonlinéarité du déplacement (par rapport aux champs appliqués), l'hystérésis et le "creep" c'est à dire une vitesse de réponse finie

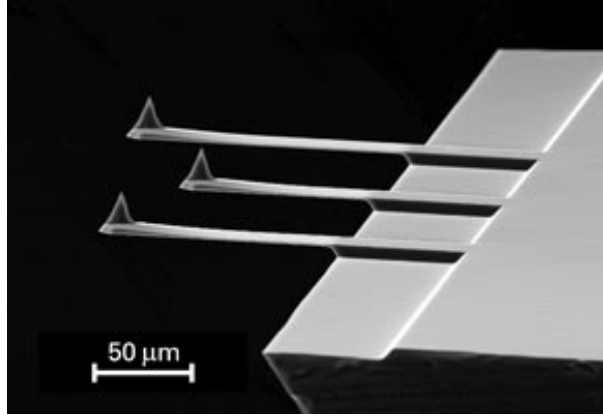


Figure 3.3 – *Leviers microfabriquées par lithographie sous forme de poutres rectangulaires.*

de la céramique à un changement abrupt du voltage appliqué. Par conséquent un translateur PZT ne peut pas être piloté avec précision et reproductibilité par simple application de signaux électriques. Cela introduit des distorsions dans les images AFM. Une solution au problème consiste à mesurer et corriger en temps réel les déplacements du scanner par une boucle de rétroaction. Par exemple, dans le système que nous avons utilisé, ces déplacements sont mesurés grâce à une détection optique [59].

Nous en venons maintenant au composant le plus critique d'un AFM, c'est à dire l'élément sensible aux forces de surface. Dans sa version originale [56] et dans la plupart des versions actuelles, cette sonde est une pointe très fine intégrée ou collée à l'extrémité libre d'un levier (ou cantilever, fig. 3.3). La force F résultante sur l'apex de la pointe provoque une déflexion z du levier. La mesure de z par un capteur de déflexion, donne la force (après étalonnage du capteur) par la loi de Hooke, $F = kz$.

Si l'on veut mesurer des forces de surface par une déflexion statique du levier, k doit être le plus petit possible de manière à ce que la force appliquée aux atomes de la surface de l'échantillon soit inférieure à celle des liaisons inter-atomiques. Binnig et al. dans leur premier article sur l'AFM [56] donnent une estimation de cette force : approximativement $10^{-7}N$ pour les cristaux ioniques les plus durs, $10^{-11}N$ pour des solides plus "mous" reliés par des forces de van der Waals. Pour une déflexion typique de 1\AA on obtient une valeur minimale de $k = 0.1N/m$. Maintenant pour un levier en forme de poutre [60] :

$$k = \frac{E}{4} \frac{wt^3}{l^3} \quad (3.1)$$

où E , l , w et t sont le module d'Young, la longueur, la largeur et l'épaisseur du levier. On voit qu'une feuille d'aluminium d'épaisseur de quelques dizaines de μm , longueur et largeur de quelques mm satisfait cette condition. Un levier doit aussi avoir une fréquence de résonance fondamentale qui doit être suffisamment grande pour minimiser la sensibilité au bruit ambiant (par ex. le bruit des bâtiments se situe dans l'intervalle 1-100Hz). Or cette fréquence vaut [60]

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k}{0,24m_l + m_t}} = \sqrt{\frac{k}{2\pi m_T}}, \quad (3.2)$$

m_l et m_t étant les masses du levier et de la pointe respectivement. On voit que pour avoir des leviers souples et en même temps des fréquences de résonance élevées, il faut réduire m_T . Tous les leviers utilisés à présent sont donc micro-fabriqués à partir d'oxyde de silicium, de silicium ou de nitrure de silicium en exploitant les techniques de photo-lithographie [61] développées dans l'industrie électronique. Les leviers sont sculptés sous forme de barres (fig. 3.3) rectangulaires ou triangulaires si l'on veut minimiser la torsion sans augmenter l'épaisseur. Les pointes sont intégrées directement aux leviers et sculptées sous forme de pyramides ou cônes avec des angles d'ouverture $\sim 10^\circ$ et des apex de rayon de courbure nanométrique. Pour augmenter ultérieurement la finesse de la pointe, celle-ci est soumise à un bombardement ionique [62]; on peut également faire croître un fil de carbone amorphe [63] ou mieux un nanotube de carbone [64, 65] directement sur l'apex d'une pointe conventionnelle (fig. 3.4a-d). Passons maintenant au système de détection de la déflexion du levier. Plusieurs techniques (fig. 3.5.) ont été développées dans les 15 dernières années. La technique originelle [56] était basée sur la mesure du courant tunnel circulant entre une pointe métallique et la partie supérieure d'un levier conducteur. La méthode la plus répandue grâce à sa simplicité de mise en œuvre et ses performances est celle de déflexion d'un faisceau laser [67] (voir fig. 3.6). Le faisceau émis par une diode laser de faible puissance (1mW) est focalisé sur l'extrémité libre du levier qui le réfléchit vers une photodiode à deux quadrants. En l'absence d'interaction, le chemin optique est réglé de façon que le spot laser soit réparti également sur les deux éléments A et B. La différence de puissance incidente sur les deux éléments de la photodiode, $\delta P = P_a - P_b$, est alors nulle. Si une force F agit sur l'extrémité du levier celui-ci se courbe d'un certain angle α :

$$\alpha = \frac{3}{2} \frac{F}{kl}$$

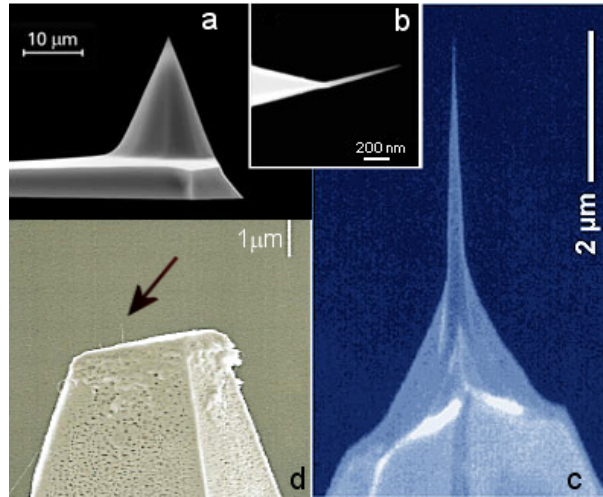


Figure 3.4 – (a) Pointes coniques intégrées au levier ; (b) croissance de carbone amorphe sur une pointe ; (c) pointes affinées par bombardement ionique (d) et croissance d'un nanotube de carbone directement sur une pointe conventionnelle.

A cause de la réflexion, le faisceau laser est dévié d'un angle 2α et la puissance transférée d'un élément à un autre vaut :

$$\delta P = \frac{2\alpha}{\beta} P_{tot}$$

P_{tot} étant la puissance totale du faisceau, β sa divergence. Si s est la sensibilité de la photodiode, la différence des courants en sortie des deux éléments est [68] :

$$\delta I = 2s \frac{2\alpha}{\beta} P_{tot}.$$

Ce courant est converti en tension $\delta V = R\delta I$ par un amplificateur (voir fig. 3.6). La sensibilité de la mesure est inversement proportionnelle à la divergence du faisceau. On obtient la meilleure sensibilité pour des faisceaux gaussiens focalisés sur l'extrémité du levier.

Pratiquement cette sensibilité est limitée par plusieurs sources de bruit [60] dont les principales sont le bruit thermique du levier, le bruit en courant des photodiodes, les fluctuations de l'intensité de la diode laser à cause des émissions spontanées et le bruit Johnson engendré par l'agitation thermique des électrons dans la résistance de charge R du convertisseur courant-tension (voir fig. 3.6). Dans des conditions expérimentales typiques le bruit dominant est le bruit thermique du levier. Si on assimile le levier à un oscillateur harmonique unidimensionnel (*cf* § 3.3.2) le spectre de

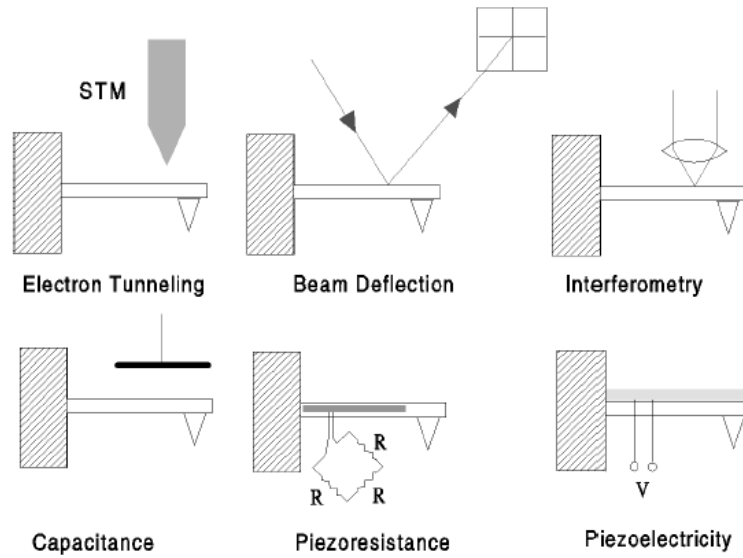


Figure 3.5 – Panorama des systèmes conçus pour détecter la déflexion du levier (d'après la référence [66]).

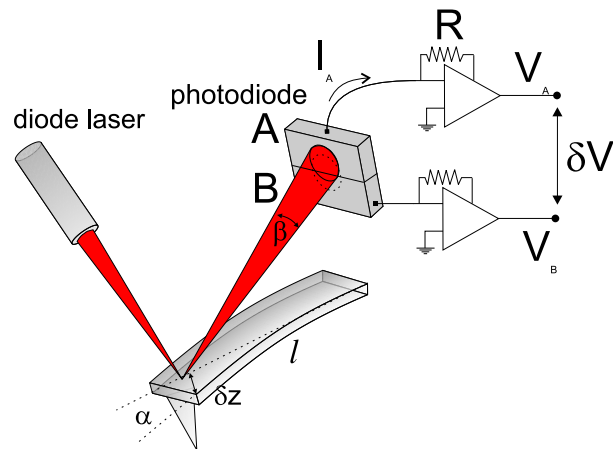


Figure 3.6 – Détection de déflexions du levier par déviation d'un faisceau optique.

puissance du bruit thermique est Lorentzien [60] et l'amplitude rms des fluctuations du levier vaut :

$$\delta z_{rms} = \begin{cases} \sqrt{\frac{4k_B T B Q}{k \omega_0}}, & \omega = \omega_0 \\ \sqrt{\frac{4k_B T B}{Q k \omega_0}}, & \omega \ll \omega_0 \end{cases} \quad (3.3)$$

(k_B constante de Boltzmann, T température absolue, Q “facteur de qualité” (cf §3.3.2) du levier, B largeur de bande de la mesure).

3.2 Forces opérantes en AFM

Nous allons maintenant détailler les interactions entre un échantillon macroscopique et la pointe AFM. Pour cela nous traitons la pointe et la surface comme des milieux continus. L'apex de la pointe est modélisé par une parabole de rayon de courbure R et la surface comme une paroi semi-infinie. Cette approximation est licite lorsqu'on ne s'intéresse pas à des images de résolution atomique. Ce sera toujours le cas pour nos systèmes. Il nous faut distinguer deux types d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de leur rayon d'action d : d'une part les forces à longue portée, qui sont pertinentes lorsque $d > 10\text{\AA}$ et d'autre part les forces à courte portée, qui interviennent lorsque la pointe est en contact.

3.2.1 Forces à longue portée

Si, comme dans le cas de nos expériences, pointe, échantillon et milieu intermédiaire sont des matériaux électriquement neutres de constante diélectrique ϵ_i et non magnétiques, les seules forces agissantes à une distance finie $d > 0$, sont celles de van der Waals (vdW) [23] (fig. 3.7). Ce type de forces a pour origine des interactions entre les champs électromagnétiques fluctuants présents à l'intérieur des corps et à proximité de leur frontière sous forme d'onde évanescentes. Les sources des champs sont essentiellement de deux types : les fluctuations quantiques de point-zéro des champs électromagnétiques et l'agitation thermique des multipôles électriques permanents. Les fluctuations quantiques sont plus importantes dans le domaine des UV et jouent un rôle dans la dispersion optique, d'où le nom de forces de dispersion.

En général le problème du calcul des forces de vdW entre deux corps macroscopiques séparés par un certain milieu est compliqué par la nature non additive de ce type d'interactions [23]. L'approche la plus rigoureuse est celle faisant appel à la théorie quantique des champs [69] qui donne l'expression de la force agissant entre deux demi-espaces infinis $f_{DLP}(d)$.

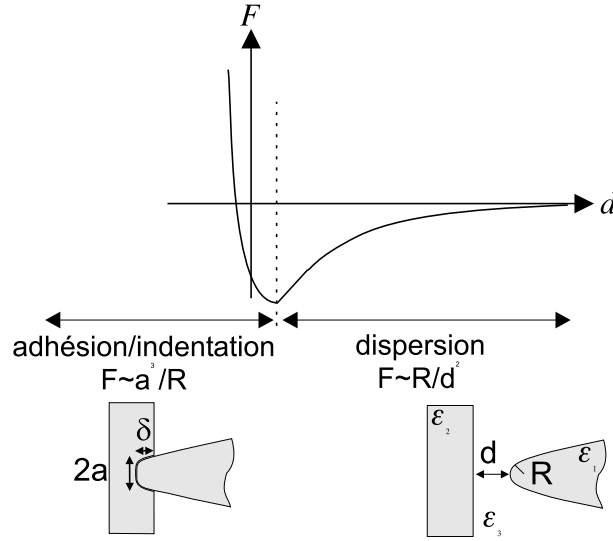


Figure 3.7 – Allure de la force pointe-surface en fonction de leur distance d .

Cette force dépend de la géométrie des corps en interaction et de leurs permittivités diélectriques. Le calcul de $f(d)$ est possible si l'on connaît l'allure spectrale de ϵ [70].

Dans notre cas la géométrie du problème est plus compliquée et on ne parvient à une solution exacte que par des méthodes numériques. Néanmoins le calcul de la force entre un semi-espace et un paraboloïde de rayon de courbure R (la forme qui décrit bien une pointe AFM) peut être ramené à une simple intégration de $f_{DLP}(d)$ sur le volume du paraboloïde [71] lorsque $R \gg d$ (*approximation de Derjaguin* [23]) :

$$F_{vdW} = 2\pi \int_d^\infty \frac{\partial f_{DLP}(z)}{\partial z} (z - d) R dx.$$

L'allure asymptotique de F_{vdW} pour $d \rightarrow 0$ est dite partie *non retardée* et celle pour $d \rightarrow \infty$ partie *retardée* de l'interaction. Ceci vient du fait que pour des grandes distances il faut tenir compte de la vitesse de propagation finie des champs électromagnétiques et donc d'un certain “retard” des interactions. Dans le cas non retardé F_{vdW} prend la forme simple :

$$F_{vdW} = -\frac{H_n R}{6d^2} \quad (3.4)$$

où les contributions diélectriques sont totalement incluses dans la constante H_n de Hamaker *non retardée*.

Précisons ici que les forces de vdW peuvent être en général attractives ou répulsives selon les permittivités diélectriques des matériaux en jeu. Le signe de H_n dépend de l'intégrale des $\epsilon(i\omega)$ sur l'axe imaginaire des fréquences. En général on

sait que $\epsilon(i\omega)$ est une fonction réelle, décroissante de sa valeur statique $\epsilon_0(\omega = 0)$ à $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$. Sa forme détaillée dépend du spectre d'absorption du matériau jusqu'aux fréquences dans le domaine des rayons X. Pour le calcul du signe et du module de H_n on fait donc appel à différentes modélisations de la permittivité diélectrique [70]. Par exemple on peut dire que si la pointe et la surface sont composées du même matériau et qu'elles interagissent dans le vide, H_n est toujours positive. H_n est aussi plus grande en module pour les métaux. Si tous les matériaux sont diélectriques, la constante de Hamaker peut être positive ou négative selon les valeurs des indices de réfraction.

H_n vaut en module typiquement $10^{-20} J$ pour des diélectriques. Dans ce cas particulier, si la pointe a un rayon de courbure de $10nm$ et se situe à $1nm$ de la surface, elle est soumise à une force de $1nN$. Cette valeur donne l'ordre de grandeur des forces de vdW en AFM.

D'autres types de forces à longue portée agissant en AFM sont les forces électrostatiques et magnétiques. Nous ne donnerons pas plus de détails sur ce type d'interactions car elles sont absentes dans les systèmes étudiées dans la suite.

3.2.2 Forces à courte portée

Si l'on amène la pointe au contact d'une surface elle ressent une force d'adhésion. Si les deux corps sont indéformables cette force est liée au travail d'adhésion W_{123} des solides 1,2 dans le milieu 3 selon l'expression :

$$F = 2\pi RW_{123}$$

expression que l'on obtient encore une fois grâce à l'approximation de Derjaguin. En pratique, puisque pointe et surface ne sont pas parfaitement rigides, leur surface de contact augmentera (même en l'absence d'une force externe) sous l'action des forces d'adhésion. La pointe s'enfonce dans la surface jusqu'à une profondeur δ telle que les forces adhésives soient équilibrées par les forces répulsives agissant dans l'aire de contact (fig. 3.7). Ces dernières ont pour origine les forces électrostatiques et de Pauli entre atomes de la pointe et de la surface en contact. Des modèles macroscopiques permettent d'exprimer le rayon de contact a et l'indentation δ en fonction de la force F sur la pointe, bien qu'il n'y ait pas de théorie générale. Par exemple le modèle JKR [72] néglige les forces agissant à l'extérieur de la zone de contact tandis que la contrainte à la ligne de contact est supposée infinie. Sous ces hypothèses le module

élastique effectif du contact pointe-échantillon, K , s'exprime suivant :

$$\frac{1}{K} = \frac{4}{3} \sum_{i=1,2} \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

avec E_i module de Young et ν_i coefficient de Poisson des matériaux respectifs, la relation entre a et F est alors la suivante [72] :

$$a = \left[\frac{R}{K} \left(F + 3\pi R W_{123} + \sqrt{6\pi R F W_{123} + (3\pi R W_{123})^2} \right) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3.5)$$

δ dépend de a selon :

$$\delta = -\frac{a^2}{R} + \frac{2}{3} \frac{a_0^{3/2}}{R} a^{1/2}.$$

L'expression 3.5 montre qu'en l'absence de forces externes le rayon de contact augmente jusqu'à une valeur :

$$a_0 = \left(\frac{6\pi R^2 W_{123}}{K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

et que pour décoller la pointe de la surface est nécessaire une force :

$$F_{adh} = -\frac{3}{2}\pi R W_{123}.$$

L'adhésion entre une pointe ($R = 10nm$) et une surface en SiO_2 vaut $F_{adh} \sim 12nN$ et $a_0 \sim 1nm$. En augmentant le rayon de contact, les forces adhésives limitent la résolution latérale de l'AFM (*cf* § 3.3.1). Nous remarquons enfin que l'adhésion pointe-surface est un processus spontané et irréversible. C'est une conséquence de la dissipation d'énergie liée à la déformation de deux corps en contact. Cela implique un *hystérésis* des forces adhésives. L'adhésion est encore plus importante lorsque les expériences d'AFM se déroulent dans les conditions ambiantes. Si l'énergie de surface des matériaux composant pointe et échantillons est élevée, les vapeurs des liquides présents dans l'atmosphère (eau, hydrocarbures) peuvent se condenser spontanément sur les deux objets. Au contact entre les deux objets une quantité de liquide s'accumule autour de la zone de contact par condensation capillaire, le rayon de courbure du capillaire étant lié à la pression de vapeur relative P/P_{sat} par l'équation de Kelvin [25] (V volume molaire, R_g constante universelle de gaz, P_{sat} pression de vapeur saturée et γ tension de surface du liquide) :

$$\frac{1}{r_c} = \frac{2\gamma V}{R_g T \log(P/P_{sat})}.$$

La force de Laplace associée à ce ménisque a une expression simple dans le cas $R \gg r_c$:

$$F_{cap} = -4\pi\gamma R \cos \theta$$

où θ est l'angle de contact du liquide avec les surfaces en question. Si $\theta = 0$ et $R = 10nm$, $F_{cap} \sim 10nN$, comparable aux forces adhésives. Si l'on éloigne la pointe de la surface le pont capillaire s'étend jusqu'à une certaine distance d_c où apparaît une rupture par instabilité [70]. Les forces capillaires et adhésives peuvent donc dominer les forces "moléculaires" en AFM.

3.3 Modes d'opération.

Pour générer le profil topographique d'une surface ou analyser ses propriétés locales, un AFM peut opérer selon différents régimes dans lesquels une seule ou plusieurs des forces décrites au paragraphe précédent sont mesurées et utilisées. Une "image" correspond en réalité à une surface de force constante. On distingue deux classes de modes opératoires : statiques et dynamiques.

3.3.1 Modes statiques

Dans le mode "contact" historiquement le premier réalisé [56], on détecte les forces de contact. L'interaction provoque une déflexion quasi-statique du levier selon la loi de Hooke. On peut de cette manière mesurer des forces répulsives coulombiennes (ioniques et de Pauli) ou des forces d'adhésion et capillaires attractives selon que la déflexion est positive ou négative (*cf* fig. 3.8). L'imagerie en mode contact peut être réalisée de deux façons différentes, à force constante ou à hauteur constante. Dans le premier mode la boucle de rétroaction varie le déplacement z du scanner au cours du balayage pour garder la déflexion du levier constante et égale à la valeur fixée par l'utilisateur (le "setpoint"). La vitesse de balayage est limitée par le temps de réaction fini de la boucle ($t \simeq 1ms$). Dans le deuxième mode le système de rétroaction est désactivé ; la position z du scanner ne varie pas au cours du balayage et la mesure des déflexions du levier par rapport au setpoint donne une image de la topographie de l'échantillon. Ce mode est plus rapide que le précédent mais il s'applique davantage à l'imagerie d'échantillons peu rugueux.

La résolution spatiale du mode contact est limitée au rayon de la zone de contact pointe-échantillon liée aux forces adhésives et à la force d'appui du levier. Nous avons vu (*cf* § 3.2.2) que ce rayon est typiquement plus grand que la distance interatomique. Ceci n'explique pas la résolution "atomique" obtenue en imagerie d'une large

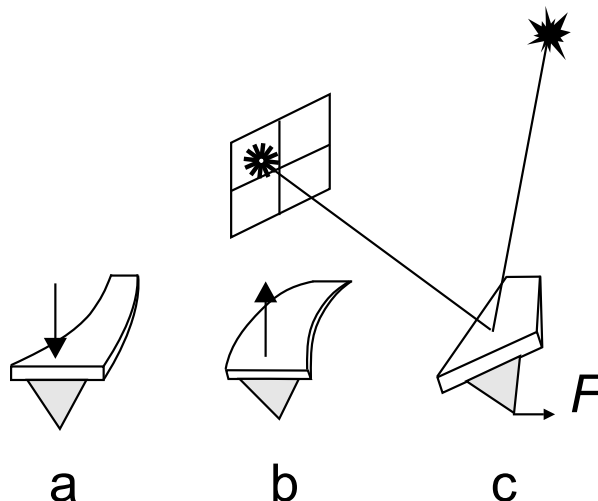


Figure 3.8 – *En mode contact on peut imager à l'aide de forces répulsives (a), adhésives (b) et de friction (c).*

classe de matériaux organiques et inorganiques (cristaux ioniques, métaux, mica, graphite et autres) souvent en utilisant de grandes forces répulsives. En réalité, dans la plupart de ces cas, l'AFM restitue plutôt une image du réseau atomique de manière analogue aux techniques de diffraction. L'observation de structures périodiques en AFM peut être expliqué en utilisant le mécanisme de Moiré [73] par lequel le glissement l'un sur l'autre de deux réseaux atomiques, ceux de la pointe et de l'échantillon, donne lieu à une force périodique sur levier.

La visualisation de structures non périodiques ou de défauts du réseau (c'est à dire la vraie résolution atomique) est accessible seulement en minimisant les forces adhésives [74] puisque cela réduit l'aire de contact pointe-échantillon. A ce point nous remarquons que quand la pointe est balayée en contact avec la surface elle ressent aussi, en plus des forces normales à la surface décrites auparavant, des forces de friction. Ces forces induisent une torsion du levier (*cf* fig. 3.8) qui peut être détectée en même temps que la déflexion verticale si l'on utilise une photodiode à quatre quadrants [75].

3.3.2 Modes dynamiques

Par opposition au cas précédent, le mode AFM dit “noncontact” (NC) [76] emploie la détection des forces à longue portée pour tracer la topographie d'une surface “à distance” sans contact physique entre pointe et échantillon. Ce mode est donc particulièrement adapté à l'imagerie d'échantillons très délicats tels que les films liquides, les polymères ou les matériaux biologiques. Les images obtenues en mode

NC représentent des contours de force constante. Dans le cas où les seules interactions en jeu sont celles de vdW, les images de force correspondent à la topographie dans le cas d'échantillons homogènes. Autrement elles reflètent plutôt les propriétés diélectriques locales de la surface.

Les forces de vdW sont difficilement mesurables par des déflexions statiques du levier en raison de leur faible intensité, décroissante comme d^{-2} . Bien sûr une mesure statique est possible en utilisant des leviers très souples ($k \ll 1N/m$) mais la sensibilité serait dramatiquement limitée par l'agitation thermique (*cf* eq. (3.3)). Un autre problème est celui de l'inaccessibilité des forces près de la surface (à une distance $d \simeq (HR/3k)^{1/3}$) car le levier est sujet à une instabilité mécanique [75] quand le gradient de force dépasse sa constante de raideur. Un meilleur rapport signal sur bruit est atteint par des méthodes de mesure dynamiques [56, 76], sensibles aux gradients de force plutôt qu'à la force statique.

Elles consistent à faire osciller le levier sinusoïdalement autour de sa fréquence de résonance fondamentale grâce à un élément piézoélectrique (fig. 3.10). Pour des amplitudes d'oscillation petites par rapport à la portée des interaction vdW ($\sim 10nm$), le gradient de force F' agissant sur la pointe provoque une variation de la fréquence de résonance du levier (*cf* § 3.4.1) :

$$\delta\nu \simeq -\frac{F'}{2k} \quad (3.6)$$

et donc une variation d'amplitude (et phase). La distance pointe/échantillon est asservie par la boucle de rétroaction en gardant l'amplitude d'oscillation constante au cours du balayage. Cette méthode, dite aussi de modulation d'amplitude (AM), est celle que nous avons utilisé au cours de ce travail et que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Elle permet de mesurer des faibles gradients de force et présente aussi de nombreux avantages par rapport au mode statique.

Les leviers utilisés sont très raides ($k > 10N/m$) et oscillent à haute fréquence ν_R (quelques centaines de kHz), ce qui permet de minimiser les effets de l'agitation thermique, du bruit électronique en $1/f$ et du bruit ambiant car le levier "filtre" les vibrations mécaniques de fréquence ν selon un coefficient de transmission $(\nu/\nu_R)^2$ [77]. Finalement l'amplitude du levier peut être mesurée par des techniques efficaces de démodulation de type *lock-in* [78] permettant d'obtenir des rapports signal sur bruit très élevés. Comme nous le verrons au paragraphe suivant la sensibilité de la modulation d'amplitude est proportionnelle au facteur de qualité Q du levier. Sous ultravide, où les frottements visqueux dans le milieu externe sont éliminés, Q atteint facilement 10^4 et le gain en sensibilité permet la résolution atomique [79]. Toutefois

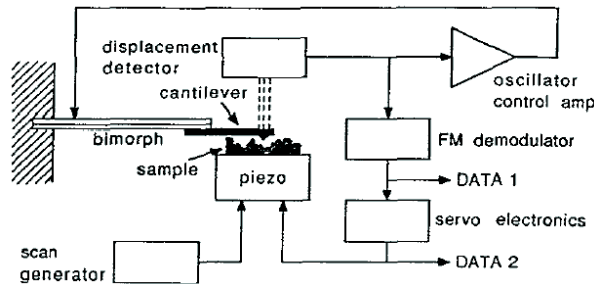


Figure 3.9 – Schéma de la détection AFM par modulation de fréquence (FM).

la bande passante diminue comme $1/Q$ [80] imposant des temps d'acquisition très élevés. Ceci est dû au fait que, bien que le décalage $\delta\nu$ soit instantané, l'amplitude d'oscillation tend vers sa nouvelle valeur d'équilibre avec un temps transitoire $\tau = Q/\pi\nu_R$.

Pour contourner ce problème, Rugar et coll. [80] ont proposé une méthode de mesure directe du décalage en fréquence (3.6). Dans cette détection, illustrée à la fig. 3.9, le signal de déflexion, proportionnel à l'amplitude du levier, est amplifié, décalé en phase et puis utilisé pour exciter le levier même. On constitue de cette façon une boucle fermée oscillante à la fréquence de résonance du levier avec une amplitude constante fixée par un contrôleur PI. Le gradient de force induit un changement instantané¹ de fréquence de cet oscillateur autoexcité qui peut être mesuré par un démodulateur de fréquence (par exemple à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase [78]). La sensibilité de cette technique de modulation de fréquence (FM) est égale à celle en AM (cf eq. (3.12)) et fixe la résolution verticale d'un AFM. La résolution latérale en mode NC dépend de la portée des interactions attractives ainsi que de la configuration atomique de l'apex de la pointe. Si $d \gg d_0$ (distance inter-atomique), les forces dominantes sont celles de vdW et la résolution latérale dépend de d et de la géométrie microscopique de l'apex [71]. Pour un paraboloïde de rayon de courbure R :

$$r_{lat} = (Rd)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.7)$$

Quand la pointe est très près de l'échantillon ($d \sim d_0$) les aspérités atomiques de l'apex interagissent avec les atomes de la surface au moyens de forces chimiques à courte portée [81]. Ces forces ont la même nature quantique que celle décrites auparavant (liaisons covalentes, répulsion de Pauli entre nuages électroniques, in-

¹En réalité ce changement de fréquence se vérifie dans un temps très court mais fini, qui dépend de la vitesse de propagation du son dans le matériel constituant le levier.

teractions de London) mais ne concernent que quelques atomes de la pointe et de la surface. Leur intensité dépasse celle de la force de vdW à longue portée, somme des interactions entre tous les autres atomes de la pointe et de la surface. La force totale mesurée par l'AFM qui en résulte est modulée spatialement avec la périodicité atomique. Les forces chimiques sont donc responsables de la résolution atomique en NC-AFM [82, 83].

Quand l'AFM opère en mode vibrant, la boucle de rétroaction se charge de garder constant le gradient de force et donc la distance pointe-surface. A cause d'une instabilité du système ou d'une perturbation externe, la pointe peut frapper la surface de l'échantillon : le levier est alors capturé par les forces adhésives et l'amplitude d'oscillation se réduit à zéro. Ce problème est encore accentué dans les conditions ambiantes à cause des forces capillaires. Cependant si l'amplitude est grande comparée à la portée des forces vdW ($\sim 10nm$), lorsque la pointe touche la surface, le levier exerce sur elle une force de rappel $F = ka$ suffisante pour vaincre les forces adhésives et capillaires et l'oscillation peut être maintenue. De cette façon, sur un cycle d'oscillation, la pointe est soumise aux forces de contact, capillaires et de vdW. Ce mode d'imagerie dit de contact intermittent ou "tapping" (IC) [84], se situe idéalement entre les modes C et NC.

La distance moyenne pointe-échantillon est asservie comme pour le mode NC par la mesure de l'amplitude d'oscillation du levier par des techniques AM. Le mode IC est plus avantageux que le mode C pour l'imagerie d'échantillons délicats parce que les forces de friction sont absentes et les forces normales à la surface peuvent être minimisées grâce à la sensibilité de la mesure dynamique. Malgré le succès de la méthode, notamment dans la physiques des polymères [85] et la biologie [86], l'interprétation des images IC -AFM peut être parfois compliquée (*cf* § 3.4.2). Le levier évolue dans un champ de forces non linéaires (l'approximation 3.6 ne vaut plus), et sa réponse dépend des propriétés viscoélastiques et adhésives des surfaces étudiées.

3.4 Réponse du levier dans le mode AFM dynamique

Dans ce paragraphe nous allons étudier la réponse mécanique du levier dans les modes AFM dynamiques (DFM). Ceci est d'une importance fondamentale puisque dans cette méthode on ne mesure pas directement des forces (comme dans le cas statique) mais leur effet sur l'oscillation du levier. Cette analyse permet de séparer

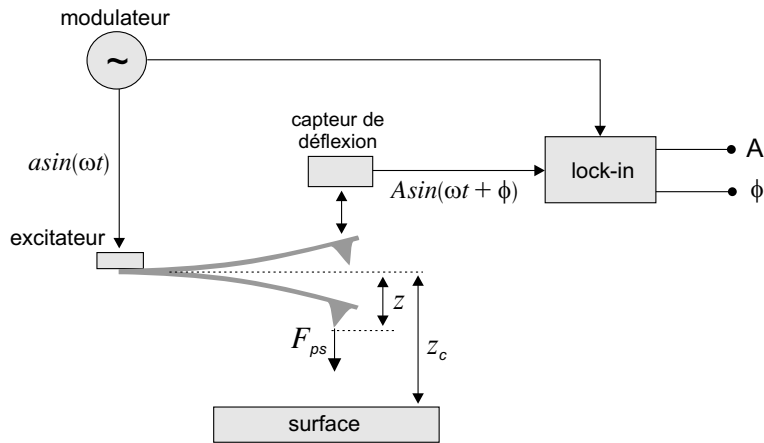


Figure 3.10 – Schéma de la détection AFM par modulation d'amplitude (AM).

les différentes contributions à la force totale agissant sur la pointe et donc de mieux interpréter les images obtenues. Tout modèle théorique DFM cherche à reproduire les grandeurs mesurables de l'oscillateur, telles que l'amplitude et la phase (par rapport à l'excitation) en fonction de la distance pointe/échantillon d , en explicitant la force $F(d)$ résultante sur la pointe. Comme nous avons utilisé la détection AM au cours de ce travail, nous nous référons essentiellement à ce schéma, représenté par la fig. 3.10.

Un levier est mis en oscillation par un élément piézoélectrique piloté par une tension sinusoïdale d'amplitude a et fréquence constante ω . Le mouvement de l'autre extrémité de la barre est mesuré par le système optique décrit au § 3.1. En situation stationnaire, le signal en sortie du détecteur aura la même fréquence mais sera généralement déphasé par rapport à l'excitation. Amplitude et phase du levier sont accessibles expérimentalement par démodulation lock-in et théoriquement calculables par la résolution de l'équation du mouvement de l'oscillateur. A la rigueur, il s'agit d'un problème de mécanique des solides [87] avec n solutions, chacune correspondant à un mode de résonance du levier. Néanmoins, en première approximation on peut négliger les modes avec $n > 1$ parce que, bien que l'interaction pointe-surface excite les harmoniques supérieures de l'oscillateur, leur amplitude est pratiquement négligeable par rapport à celle du fondamental [88, 89]. Le levier peut donc être assimilé à un oscillateur harmonique de masse m constante, de raideur k et fréquence ω , données respectivement par les expressions (3.1) et (3.2). L'équation du mouvement

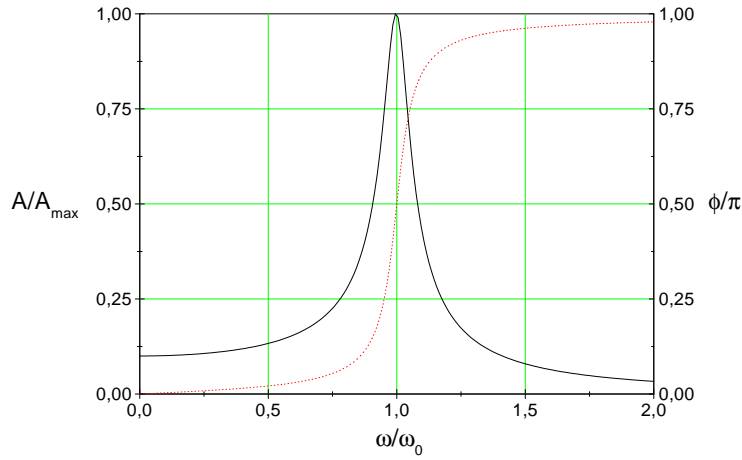


Figure 3.11 – Amplitude (trait continu) et retard de phase (trait pointillé) du levier sans interaction en fonction de la fréquence réduite ω/ω_0 et pour $Q = 100$.

est de type différentiel du deuxième ordre :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz - \beta \frac{dz}{dt} + F_{ps}(z_c - z) + F_0 \sin \omega t, \quad (3.8)$$

où z_c est la distance moyenne pointe/surface (fig. 3.10), le terme proportionnel à \dot{z} représente la force de frottement visqueux due à la présence du milieu fluide externe et caractérisée par le facteur d'amortissement β , F_{ps} est la force résultante sur la pointe due à l'interaction avec la surface et F la force d'excitation sinusoïdale. La solution pour $z_c \rightarrow \infty$ dans le cas d'absence d'interaction ($F_{ps} \rightarrow 0$) est celle de l'oscillateur harmonique amorti [87] :

$$z(z_c, t) = z_c + A(\omega) \sin(\omega t - \varphi); \quad \begin{aligned} A(\omega) &= \frac{A_0 \omega_0^2}{\sqrt{Q^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega \omega_0)^2}} \\ \varphi(\omega) &= \arctan \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

$A_0 = QF_0/k$ est l'amplitude à la résonance et $Q = m\omega_0/\beta$ est le facteur de qualité du levier. Le pic de résonance est lorentzien avec une largeur $\Delta\nu = \nu_0/Q$ tandis que le retard de phase à la résonance est égal à $\pi/2$ (fig. 3.11). Nous avons évoqué qu'une intégration analytique de (3.8) est possible dans la limite de petites oscillations (formule (3.10)) [76]. Dans le cas général ceci est impossible car toute expression réaliste de $F_{ps}(d)$ est non-linéaire. Pour cette raison le problème a été résolu principalement par intégrations numériques [90, 91, 92, 93, 94] basées sur des modèles macroscopiques.

piques de F_{ps} plus au moins réalistes. Récemment des solutions analytiques ont été proposées, par approximation asymptotique de l'équation (3.8) [95], selon une approche variationnelle [96] et par application des principes de conservation d'énergie et du théorème du viriel [97]. Ces approches ont néanmoins une validité limitée au cas où l'oscillation du levier est faiblement anharmonique. Nous rappelons brièvement le résultats de l'approximation harmonique, puis les conclusions des modèles numériques.

3.4.1 Approximation harmonique

Sous l'hypothèse d'oscillations du levier suffisamment petites le développement en série de z de la force $F_{ps}(z_c - z)$ est valide [76]:

$$F_{ps}(z_c - z) \simeq F_{ps}(z_c) + zF'_{ps}(z_c)$$

et l'effet de l'interaction se traduit par un changement de la constante de raideur et de la fréquence de résonance du levier selon les expressions :

$$k' = k - F'_{ps}(z_c) \text{ et } \omega'_0 = \sqrt{\frac{k'}{m}} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'_{ps}}{k}}. \quad (3.10)$$

Ceci implique encore une solution Lorentzienne (3.9) mais avec une fréquence de résonance décalée.

Pour une force purement attractive de type vdW non-retardée, $F'_{ps} \simeq HR/3d^3 > 0$ et $\omega'_0 < \omega_0$. Si le levier est excité à la résonance, un gradient F'_{ps} induit une diminution d'amplitude (pour $F'_{ps}/k \ll 1$) :

$$\delta A \simeq -A_0 \frac{F'_{ps}}{2k}. \quad (3.11)$$

(A_0 amplitude à la résonance en l'absence d'interaction). Le retard de phase quant à lui augmente :

$$\delta\varphi \simeq \frac{F'_{ps}Q}{k}.$$

L'amplitude dépend de la distance moyenne pointe/surface selon l'expression [76] :

$$\frac{A(z_c)}{A_0} = (C^2 Q^2 z_c^{-6} - C z_c^{-3} + 1)^{-1/2}$$

avec $C = HR/3k$ et sous l'hypothèse de Q constant. En réalité le facteur de qualité du levier diminue à l'approche de la surface. Ceci est dû à l'amortissement induit

par la couche d'air confinée entre le corps du levier et la surface et entre la pointe et surface [98, 99, 100]. Le modèle harmonique peut être aussi appliqué dans le cas de faibles forces répulsives (mode IC “léger”) où cette fois ci $F'_{ps} < 0$ [101].

La sensibilité optimale de la détection AM est atteinte pour $\omega \gtrsim \omega_0$ où la pente du pic de résonance est maximale (pour cette raison on parle aussi de technique de “slope detection”). Dans le cas où la principale source de bruit AFM est l'agitation thermique du levier, le gradient de force minimum détectable vaut [76] :

$$\delta F'_{ps} = \sqrt{\frac{2k_B T B}{\omega_0 Q \langle A^2 \rangle}}, \quad (3.12)$$

avec k_B constante de Boltzmann, B largeur de bande de la détection d'amplitude et $\langle A^2 \rangle$ l'amplitude quadratique moyenne du levier. Dans nos conditions expérimentales typiques (*cf* §§ 3.6 et 4.4.1) $\delta F'_{ps} \simeq 10^{-6} \text{N/m}$.

3.4.2 Solution numérique

L'approximation harmonique est valide pour des amplitudes $\sim 1 \text{\AA}$. Pratiquement pour disposer de rapports signal sur bruit plus favorables (*cf* (3.12)) ou pour travailler en mode IC l'amplitude de travail dépasse largement le nanomètre. Au cours de l'oscillation la pointe traverse toute la partie attractive du potentiel d'interaction et éventuellement touche la surface en fin de cycle. Dans la totalité des intégrations numériques de l'équation (3.8) les forces de vdW sont modélisées par la forme non-retardée (3.4). Cependant des différences existent dans la description des forces de contact. Ceci est dû au fait qu'il n'y a pas de modèle général de la mécanique du contact pointe-échantillon [92]. Néanmoins ces travaux mettent en évidence des caractéristiques communes dans la dynamique du levier. Comme point de départ nous citons les résultats de la référence [90] illustrés à la fig. 3.12. Amplitude et phase du levier sont calculées en fonction de la distance pointe/surface pour des fréquences d'excitation aux alentours de la résonance. Le module d'Young des matériaux composant la pointe et la surface est supposé égale à celle de la silice. Les courbes d'approche et de retrait ne coïncident pas à cause de l'hystérésis des forces adhésives.

Suffisamment loin de la surface ($z_c - A \simeq 10 \text{nm}$) la pointe ressent la seule force de vdW attractive, ce qui provoque une diminution de l'amplitude et une augmentation de phase pour $\omega \geq \omega_0$ et une faible augmentation de A pour $\omega < \omega_0$. Ceci est analogue aux prévisions du modèle harmonique. Ensuite une soudaine discontinuité apparaît dans le signal d'amplitude quelle que soit la fréquence d'excitation. Cette

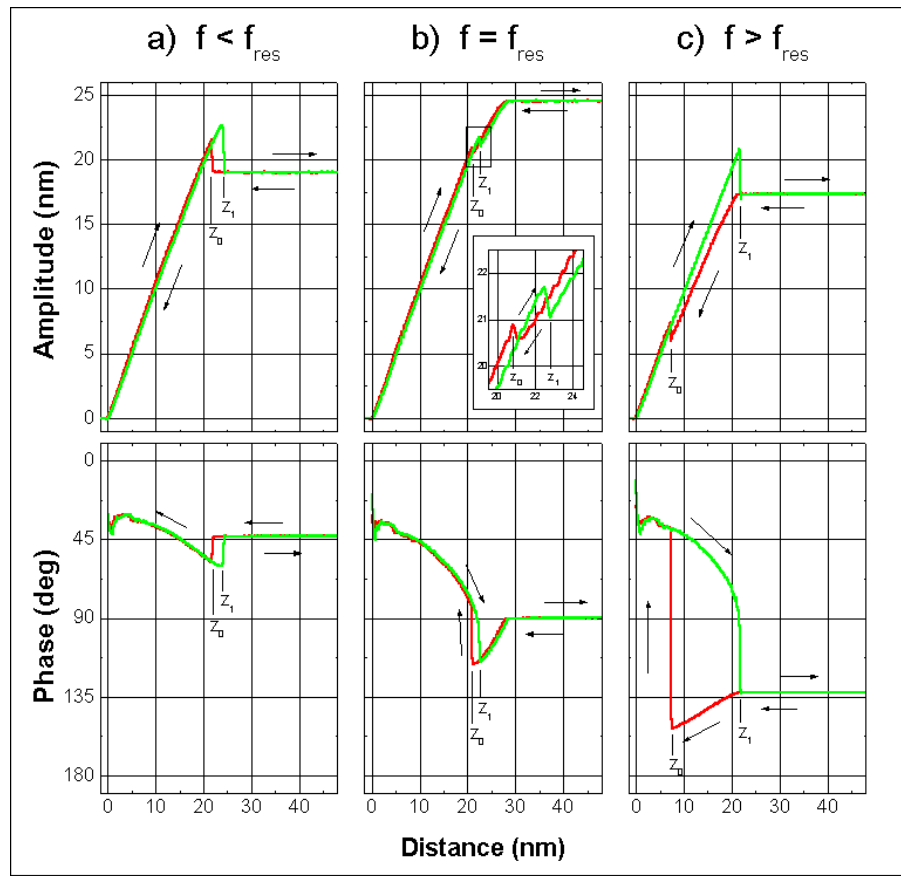


Figure 3.12 – Amplitude et phase du levier en fonction de la distance pointe-surface obtenues par résolution numérique de l'eq. (3.8). Approche et retrait, sont indiqués par des flèches (d'après la réf. [90]).

discontinuité est encore plus marquée dans le signal de phase, spécialement pour $\omega \geq \omega_0$ quand φ passe d'une branche attractive ($\varphi > \pi/2$) à une branche répulsive ($\varphi < \pi/2$). Ceci est la signature du passage d'un régime de forces attractives (mode NC) à un autre régime dominé par des forces répulsives (mode IC), qui induisent un comportement bistable de l'oscillateur [90, 94, 102].

Dans le cas plus général, comprenant les surfaces moins rigides ($E_{surf} < 1\text{GPa}$), García et San Paulo [94] ont montré que cette discontinuité n'est pas exclusivement la signature d'une transition NC→IC mais elle indique le passage d'un état d'oscillation dominé par les forces attractives (sans ou avec contact physique entre pointe et échantillon) à un autre dominé par celles répulsives. En général on peut dire que le signal de phase permet donc de distinguer entre mode d'opération *globalement* attractif ou répulsif.

Lorsque la pointe touche la surface, amplitude et phase dépendent des propriétés viscoélastiques et adhésives du contact pointe/échantillon [103] ainsi que de la

rigidité du levier [104]. L'amplitude diminue quasi-linéairement avec le déplacement z du scanner pour les matériaux rigides puisque dans ce cas l'indentation est négligeable. Au contraire, à l'approche de surfaces de rigidité locale inférieure à celle du levier, l'indentation est importante et l'amplitude décroît de façon non-linéaire avec une pente < 1 [105].

Nous nous focalisons maintenant sur la partie non contact des courbes de la fig. 3.12. On voit que la condition $\omega \geq \omega_0$ permet en principe de travailler en mode NC, donc avec une très faible perturbation de l'échantillon. Pratiquement, pour obtenir une résolution suffisante en mode NC la pointe doit être approchée le plus possible de la surface (*cf* eq. 3.7) près de la distance $z_{nc \rightarrow ic}$ de transition NC \rightarrow IC. A cause du temps fini de réaction de la boucle d'asservissement en Z , la pointe peut venir toucher la surface accidentellement. Sous l'action des forces adhésives le levier passe en régime tapping pour y rester indéfiniment, ou pire osciller entre les deux modes avec pour conséquence des artefacts dans les images de topographie [106, 107]. Pour obtenir des conditions d'imagerie NC stables, la plage attractive des courbes $A(d)$ et $\varphi(d)$ doit donc être la plus étendue possible.

Par des simulations numériques, il est possible d'étudier les effets des propriétés mécaniques du levier ainsi que de l'intensité des forces attractives dans la transition NC \rightarrow IC [108]. Les résultats indiquent qu'une augmentation du facteur de qualité du levier ainsi que de l'intensité des forces attractives réduisent considérablement $z_{nc \rightarrow ic}$. Ceci est intuitif si l'on tient compte de (3.12) et (3.11). Si le levier se rapproche de la surface d'une quantité δz_c pour Q et F' suffisamment grands, la diminution d'amplitude est telle que $\delta A > \delta z_c$ et la pointe ne touche pas la surface. On peut obtenir des facteurs de qualité plus élevés en travaillant sous vide (si possible) ou en utilisant une rétroaction positive² pour exciter le levier [108].

Une opération en mode NC stable est possible en ayant recours à des forces plus intenses que celles de vdW, telles que les forces électrostatiques [109]. Dans tous les cas l'utilisation de petites amplitudes d'oscillation favorise le mode d'opération NC [94, 96, 106]. Nous avons vérifié ces résultats au cours de nos expériences d'imagerie d'échantillons liquides (*cf* chapitre suivant). Pour éviter toute perturbation de la surface liquide nous avons utilisé des faibles amplitudes libres ($A_0 < 10nm$), des facteurs de qualité élevés ($Q \sim 500$) et des pointes avec un rayon de courbure qui offre un bon compromis entre résolution latérale et intensité des forces de vdW ($R \sim 50nm$). La fig. 3.13 illustre une courbe d'approche sur un substrat de SiO_2 que nous avons obtenu dans ces conditions et pour $\omega \gtrsim \omega_0$. On constate que la réduc-

²Dans cette méthode le signal de déflexion du levier, opportunément amplifié et déphasé, est ré-injecté dans le circuit d'excitation de façon à réaliser une rétroaction positive.

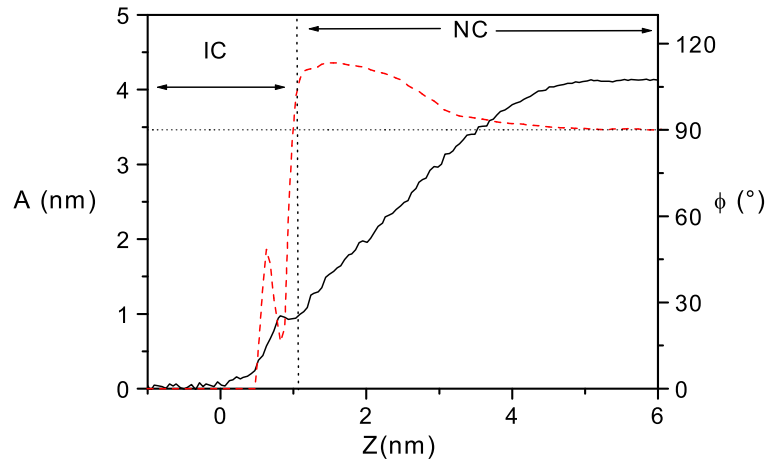


Figure 3.13 – Amplitude (trait continu) et phase (trait pointillé) du levier à l'approche d'une surface de SiO_2 ($\nu_0 = 250\text{Hz}$, $Q = 500$ et $A_0 = 5\text{nm}$). La réduction d'amplitude est due initialement aux seules forces attractives (mode NC), puis une soudaine diminution de phase pour $A \simeq 1\text{nm}$ marque la transition vers le mode IC.

tion d'amplitude est due aux seules forces attractives ($\varphi < \pi/2$) sur une distance comparable à A_0 , suffisante pour imager en mode NC. Pour $d \sim 1\text{nm}$, on vérifie la transition NC→IC, comme en témoigne le saut de phase vers la branche répulsive ($\varphi > \pi/2$). L'allure non-monotone du signal de phase dans la partie attractive de la courbe est due à la dissipation d'énergie du levier par compression de la couche d'air confinée entre le corps du levier (et la pointe) et le substrat. Cette dissipation augmente lorsque l'épaisseur de la couche diminue [98, 99] (c'est à dire lorsque le levier s'approche de la surface). Par conséquent le déphasage du levier diminue. Nous allons détailler ce rapport entre dissipation et déphasage dans la section suivante.

3.5 Dissipation d'énergie et déphasage du levier

Un autre avantage important des modes dynamiques est la possibilité de distinguer entre interactions pointe-surface de type dissipatif et conservatif. Comme nous l'avons vu, les décalages de la fréquence de résonance de l'oscillateur sont proportionnels au gradient de force du potentiel d'interaction donc aux forces *conservatives*. Nous avons vu aussi que le facteur de qualité Q de l'oscillateur est proportionnel au coefficient de dissipation du système levier/milieu externe/pointe/surface. Les sources de dissipation sont essentiellement au nombre de trois : 1) frottements internes au levier, 2) frottement hydrodynamiques dus au fait que le levier oscille dans un milieu externe visqueux, 3) interactions inélastiques entre pointe et surface.

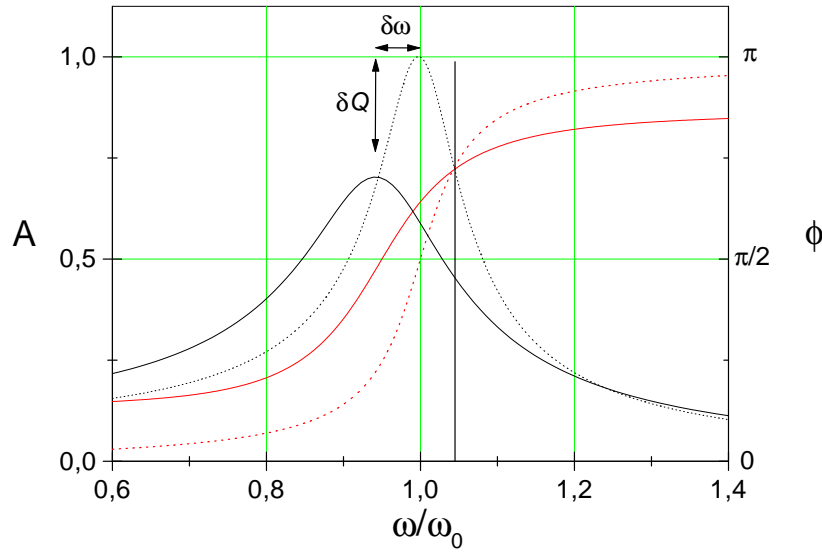


Figure 3.14 – *Effet de forces conservatives et dissipatives sur le pic de résonance et sur le signal de phase du levier. Une interaction élastique induit un décalage de la fréquence de résonance tandis qu'une interaction dissipative provoque une diminution de Q . Une détection AM est sensible aux deux contribution simultanément (ici $F' > 0$ et $Q = 100$).*

En général la première source est négligeable et peut être considérée comme constante. La deuxième peut être aussi minimisée par exemple en travaillant sous ultravide. La mesure de Q (i.e. la largeur du pic de résonance du levier) fournit donc des informations sur les forces pointe-surface *dissipatives*. Ceci a été rarement exploité dans le passé [110]. Nous remarquons à l'aide de la fig. 3.14 que la détection AM est sensible simultanément aux changements de ω_0 et Q et ne permet pas une mesure séparée des forces élastiques et visqueuses³.

Dans les modes AM, il est possible d'estimer la puissance totale dissipée par l'interaction pointe-surface en mesurant le retard de phase. Ceci a été montré par Cleveland et coll. [113] sur la base de seules considérations énergétiques. Notons \bar{P}_{in} la puissance moyenne sur un cycle d'oscillation fournie au levier par l'excitateur, \bar{P}_0 la puissance dissipée par le levier et \bar{P}_{int} la puissance dissipée au cours de l'interaction pointe-surface. Dans un système dynamique à l'équilibre la puissance totale fournie

³Ceci est possible si l'on utilise la détection FM (cf § 3.3.2) puisque le contrôleur PI maintient constante l'amplitude du levier en compensant les pertes d'énergie par dissipation. Le gain du contrôleur est donc proportionnel à la puissance dissipée [111, 112].

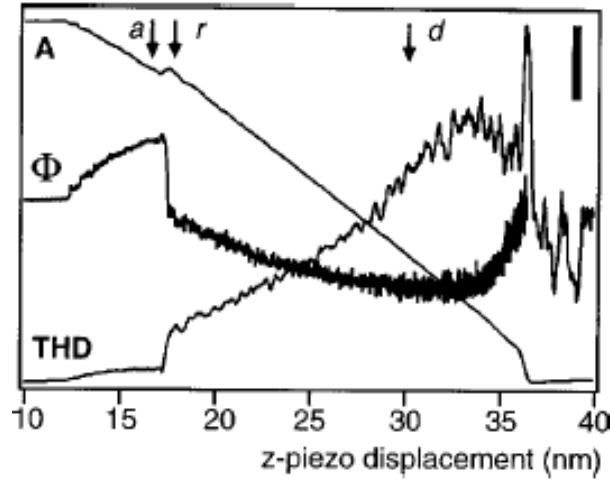


Figure 3.15 – Amplitude (A) phase (Φ) et distorsion harmonique totale (THD) du levier à l’approche de la surface. La barre verticale vaut 100mV pour A , 36° pour Φ et 4% pour TDH . Dans la région attractive (a) et légèrement répulsive (r) l’anharmonicité est inférieure à 4%. (d’après la référence [88]).

est égale à celle dissipée donc :

$$\bar{P}_{in} = \bar{P}_0 + \bar{P}_{int}.$$

Considérons un levier AFM ($Q \gg 1$) excité à la résonance qui interagit avec la surface de l’échantillon et supposons que son mouvement reste sinusoïdal en première approximation avec une amplitude A . Cela se vérifie pour le mode noncontact et pour le mode tapping “léger” (c’est à dire quand l’amplitude de travail $A_{sp} \lesssim A_0$ amplitude libre, cf fig. 3.15). Dans ces conditions on a $\bar{P}_0 = k\omega_0 A^2/2Q$ et $\bar{P}_{diss} = k\omega_0 A A_0/2Q$, A_0 étant l’amplitude d’oscillation en l’absence d’interaction. On obtient donc l’expression suivante :

$$\bar{P}_{int} = \frac{k\omega_0}{2Q} (A_0 A \sin \varphi - A^2),$$

qu’on peut réécrire en fonction de φ :

$$\sin \varphi = \frac{A}{A_0} + \frac{2Q\bar{P}_{diss}}{k\omega_0 A_0 A}. \quad (3.13)$$

L’équation (3.13) montre que le signal de phase, enregistré simultanément aux images de topographie à $A = \text{constante}$, est proportionnel à l’énergie dissipée par la pointe. Le terme élastique A/A_0 tient compte du déphasage du levier dû aux

forces conservatives (*cf* fig. 3.14). Cette formule ne s'applique que quand φ varie de façon continue, c'est à dire dans l'un des modes NC ou IC et non pas dans la région de transition d'un mode à l'autre où la phase est discontinue (*cf* § 3.4.2). L'utilité analytique de (3.13) reste quand même limitée car, comme nous l'avons expliqué, les variations de Q ne sont pas accessibles au cours du balayage.

Bien évidemment l'énergie dissipée est plus importante dans le mode IC que dans le NC car les déformations de la zone de contact ainsi que l'hystérésis des forces adhésives et capillaires représentent des canaux importants de dissipation [114]. Pour cette raison, si un substrat solide, partiellement recouvert d'une couche liquide est imagé en mode IC, les régions mouillées présentent un contraste de phase de plusieurs dizaines de degrés [91, 115] par rapport aux parties sèches. Nous avons utilisé ce critère qualitatif pour distinguer entre mode NC et IC d'imagerie d'objets liquides.

3.6 Détails techniques de l'AFM utilisé

Le microscope utilisé au cours de ce travail est un AFM commercial modèle M5 de TM Microscopes [116] utilisant une configuration à balayage de pointe dont le schéma a été décrit précédemment (*cf* § 3.1). Comme dans tous les microscopes récents, l'électronique de contrôle est essentiellement numérique et basée sur un processeur DSP (Digital Signal Processor). Cette unité se charge de synthétiser le différents signaux périodiques nécessaires au fonctionnement du microscope, parmi lesquels les tensions de contrôle du scanner et d'excitation du levier (fig. 3.16). Le DSP analyse aussi le signal d'erreur du microscope (c'est à dire la différence entre l'amplitude d'oscillation du levier et l'amplitude de travail) en réalisant une boucle de contrôle PI numérique [117]. Une particularité du M5 est la détection des non-linéarités du scanner par un système de mesure optique des mouvement de la céramique [59]. La correction se fait en temps réel à l'aide de deux boucles PI. Cette tâche est aussi prise en charge par le DSP.

L'électronique d'analyse du signal de mesure est totalement analogique. L'amplitude d'oscillation du levier est mesurée par un démodulateur de type *lock-in* ayant une bande passante fixe de 11 kHz. Pour la détection du retard de phase de l'oscillateur nous avons utilisé le comparateur de phase d'une boucle PLL (*Phase Locked Loop*) intégrée [118]. Il s'agit d'un compteur de retard à 1 bit synchronisé sur la montée des signaux d'excitation et d'oscillation du levier [119, 78]. La phase est mesurable dans l'intervalle $[0, 2\pi]$ avec une sensibilité de 50 mV/°.

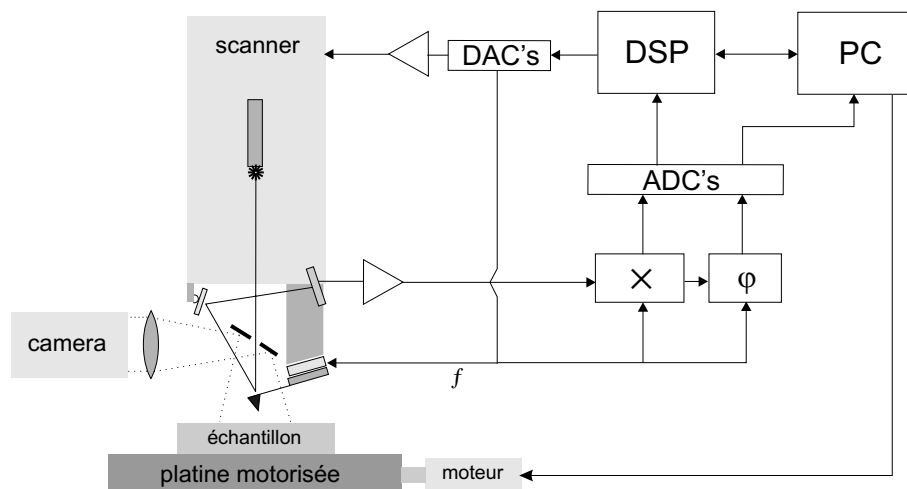


Figure 3.16 – Tous les signaux périodiques de contrôle du scanner et d'excitation du levier sont générés numériquement avec un DSP. L'électronique d'acquisition comprend un démodulateur (\times) et un comparateur de phase (φ) analogiques. L'AFM dispose aussi d'une platine porte-échantillon motorisée et d'un microscope optique en ligne.

Notre AFM est aussi équipé d'une platine motorisée dans les directions X,Y permettant de placer l'échantillon sous la pointe avec une précision micrométrique. Cette opération se fait à l'aide d'un microscope optique à grossissement variable (cf fig. 3.16).

Chapitre 4

Imagerie d'échantillons liquides par AFM

L'imagerie des échantillons liquides constitue une branche singulière et relativement récente dans le panorama des applications de l'AFM. Nous abordons ce sujet par une brève revue historique des principales applications dans le domaine de la physique du mouillage. Notre travail se distingue des études précédentes essentiellement par son approche différente du sujet. Nous souhaitons étudier des systèmes de mouillage modèle qui ont reçu très peu d'attention dans le passé.

Cela a demandé la mise au point d'une technique adaptée pour condenser sur un substrat solide et imager des gouttes à l'équilibre de taille sub-micronique par AFM en mode non-contact. Dans ce chapitre nous allons détailler cette méthode qui représente un des résultats expérimentaux principaux de ce travail. Les procédés d'acquisition et d'analyse d'images des profils AFM de gouttes ainsi que les principales sources d'erreurs seront également commentés en détail. Finalement nous discuterons l'importance de la perturbation de la surface liquide suite à l'interaction avec la pointe AFM.

4.1 Imagerie d'échantillons liquides par AFM

4.1.1 Historique

L'AFM naît comme outil d'imagerie de surface solides, bien que les inventeurs, Binnig et coll. [56], suggèrent aussi une utilisation en mode dynamique et donc plus adaptée à l'imagerie d'objets délicats. L'implantation du mode non-contact proprement dit est due à Martin et coll. [76]. Ce travail ouvre de fait la route aux observations AFM de surfaces molles avec des premières études sur les films minces de polymères liquides ou des objets biologiques [120, 121]. L'imagerie de surface de couches liquides reste néanmoins très difficile à réaliser. Toute fluctuation de l'interface ou erreur de l'asservissement de distance pointe-surface provoque le contact avec le liquide et l'imagerie devient impossible à cause des forces capillaires[122].

Un autre problème se manifeste quand l'AFM opère sous atmosphère fortement saturée. Un pont capillaire peut dans ces conditions se former spontanément entre la pointe et la surface par condensation capillaire [123]. Ceci est encore source d'instabilités. A cause de ces difficultés le mouillage n'est resté longtemps qu'une application potentielle du mode NC-AFM.

Néanmoins, comme nous l'avons remarqué au chapitre 2, en utilisant des interactions à plus longue portée que la force de vdW il est possible de balayer la surface à une distance plus grande avec moins de risques de contact. C'est l'idée de Salmeron et coll. [109] qui emploient pour la première fois des forces de polarisation électrostatique pour imager des échantillons liquides. On parle alors de mode noncontact à force de polarisation (NC-PFM). Cette méthode se révèle assez efficace et trouve son application dans l'imagerie de films moléculaires fluides ainsi que de gouttes de taille submicronique [109]. Les désavantages du mode NC-PFM résident dans la perte de résolution latérale par rapport au mode NC-AFM et dans le fait que la topographie observée est une convolution des propriétés diélectriques et géométriques de l'échantillon.

La méthode a été appliquée jusqu'à présent à l'étude du mouillage de surfaces inorganiques (mica, graphite) par l'acide sulfurique [10], l'eau [124] et le glycérol [125]. Ces expériences ont été conduites sous air à taux d'humidité contrôlé et la formation des gouttes est induite (voir aussi §4.3.1) par condensation capillaire suite au contact entre la pointe AFM et la surface.

Dans les situations de mouillage partiel étudiées, respectivement acide sulfurique sur mica et glycérol sur "mica contaminé"¹, Salmeron et coll. ont observé une diminution de l'angle de contact des gouttes par rapport à sa valeur macroscopique, quand

¹Expression des auteurs pour designer le mica clivé et exposé à l'air pendant quelques heures.

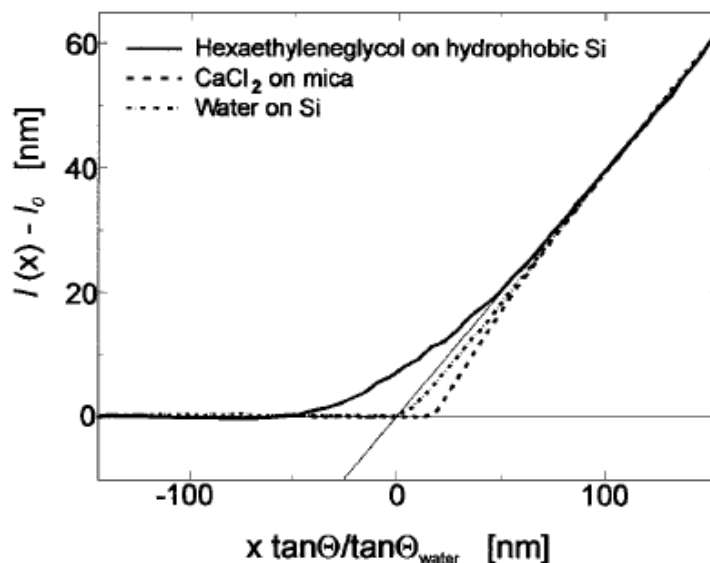


Figure 4.1 – *Distorsion du profil de gouttes près de la ligne triple pour différents couples liquides/substrat, observée en mode IC-AFM (l'échelle verticale est normalisée, d'après la ref. [11]).*

le rayon de base est inférieur au micron. Ils ont interprété ce résultat comme l'effet de forces d'interaction à longue portée entre le liquide et le substrat (*cf* chapitre 1). Dans le cas de l'acide sulfurique [10] les auteurs ont déduit qu'une interaction de type van der Waals ne suffit pas à expliquer la variation d'angle de contact observée et ils ont invoqué l'effet d'autres types d'interactions comme les forces électrostatiques dues par exemple à la présence de traces d'eau dans l'acide sulfurique. Dans le cas du glycérol sur mica contaminé [125] le potentiel d'interaction qui décrit le mieux les données est de type exponentiel, ce qui ferait soupçonner le concours de forces hydrophobes [23].

Si le liquide mouillant est un polymère il est possible d'obtenir des images stables de gouttes grâce aux propriétés viscoélastiques de ce type de matériaux qui, sollicités mécaniquement aux fréquences d'oscillation du levier typiques ($\sim 100\text{kHz}$), réagissent élastiquement [85]. Les auteurs ont mesuré des angles de contact de goutte inférieurs aux valeurs macroscopiques, ce qu'ils expliquent par une indentation de la surface du polymère par la pointe de l'AFM.

Par la suite Herminghaus et coll. ont réalisé les premières images de gouttes de solutions salines sur mica [126]. Ils utilisent les forces capillaires en mode IC : à chaque oscillation la pointe touche la surface et un nano-capillaire se forme. Si l'amplitude est suffisamment grande, le levier casse ce capillaire et l'oscillation est maintenue.

La diminution d'amplitude du levier est donc contrôlée par la dissipation capillaire et, en ce sens, il serait plus correct de parler de mode "capillaire intermittent".

Les auteurs ont appliqué cette méthode à l'étude du mouillage de surfaces hétérogènes [115] par l'eau, l'hexaéthylène glycol et des solutions aqueuses de CaCl_2 [11]. Sur les substrats sont dessinés des domaines périodiques aux propriétés de mouillage différentes. Quand des gouttes de taille micronique sont déposées sur ces surfaces à l'aide d'un vaporisateur, le liquide s'arrange de façon à minimiser son énergie interfaciale et la ligne triple des gouttes qui en résulte est fortement déformée [115]. De cette façon, il est possible d'observer la dépendance de l'angle de contact en fonction de la courbure de la ligne triple (*cf* eq.1.7). Les auteurs ont trouvé que cette relation est bien décrite par l'équation d'Young modifiée avec une tension de ligne de module compris entre 7×10^{-11} et quelques 10^{-10} N . Les auteurs ont estimé que ces valeurs sont en accord avec les prévisions théoriques bien qu'ils ne présentent pas de calcul de τ relatif à leur système.

Un particularité marquante des mesures de Herminghaus et al. est l'ampleur de la déformation du profil des gouttes près de la ligne triple, pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres (*cf* fig. 4.1). Nous avons vu au §1.4 que cette déformation, théoriquement de l'ordre de τ/γ , ne dépasse pas le nanomètre lorsque les interactions liquide/solide sont de type dispersif. Il est donc encore une fois difficile d'expliquer la déformation observée expérimentalement sur la base des seules forces de vdW.

Finalement, citons des travaux récents en mode NC-AFM par Luna et coll.[127, 128] sur la condensation de l'eau sur graphite, mica et or en fonction de l'humidité relative de l'air. Ils s'agit essentiellement d'études qualitatives car les auteurs ne fournissent pas d'analyses de profils de gouttes.

4.1.2 Discussion

Les travaux AFM que nous venons de citer ont démontré que le mouillage à l'échelle sub-micronique n'est pas décrit de façon satisfaisante par la théorie de la capillarité macroscopique. Les auteurs s'accordent pour affirmer que cet effet est dû aux interactions liquide-substrat à longue portée dont l'effet est plus perceptible aux petites échelles. Mais les expériences réalisées jusqu'à présent n'ont pas permis de prouver cette hypothèse en la confrontant à des modèles théoriques.

En dépit des résultats déjà obtenus, de nombreuses questions restent encore ouvertes sur l'importance effective des forces à longue portée dans les phénomènes de mouillage nanométriques. D'une part ceci est dû à la relative complexité des systèmes étudiés précédemment pour lesquels des modèles simples d'interaction liquide-

substrat ne sont pas applicables. D'autre part certains paramètres pouvant affecter les résultats ont rarement été maîtrisés dans le passé.

Le plus important est sans doute l'état physico-chimique des surfaces solides qui doit être connu avec une grande précision. En ce sens les substrats de haute énergie tels que le mica, étant plus exposés aux contamination atmosphériques, représentent un choix peu approprié. Leur énergie de surface varie dans le temps de façon incontrôlée.

La méthode souvent utilisée pour déposer les gouttes, par contact de la pointe AFM avec la surface, n'est pas non plus adaptée car susceptible de contaminer le liquide.

Egalement critique est le problème de la déformation de l'interface fluide induite par la mesure AFM. Cet artefact pourrait masquer ou même mimer les effets des forces à longue portée sur le profil des gouttes. On comprend à cet égard que l'imagerie en mode contact intermittent n'est sans doute pas la plus adaptée, à cause des forces capillaires mises en jeu. Ces forces peuvent être responsables d'artefacts [129, 130].

4.2 Une approche différente à l'étude du mouillage aux petites échelles

Pour résoudre ces difficultés, nous avons abordé le problème par une approche différente. Nous avons d'abord choisi d'explorer les potentialités du mode d'imagerie non-contact AFM, seul capable de minimiser les perturbations. Nous avons aussi essayé d'évaluer cette perturbation ainsi que les artefacts, tels que les effets de convolution, pouvant affecter les mesures AFM.

Ensuite nous avons choisi des substrat de rugosité et composition chimique contrôlées à l'échelle sub-micronique : ce sont des surfaces de faible énergie [51] donc moins exposées au risque de contamination. Les liquides employés pour nos expériences sont des liquides *simples*, composés de chaînes carbonées (C_nH_{2n+2}) avec $n < 12$ qui interagissent entre eux et avec le substrat via les seules forces de van der Waals. Ceci nous permet de quantifier le plus exactement possible l'effet de ces forces sur le profil des gouttes.

La volatilité de ces liquides nous a imposé de travailler sous atmosphère saturée. Pour cela nous avons mis au point une méthode permettant de condenser les gouttes directement sur le substrat et de les imager *in situ* par AFM. Cette approche permet en plus de contrôler avec précision la taille des gouttes.

4.3 AFM sous atmosphère contrôlée

Les alcanes légers, liquides que nous avons utilisé essentiellement au cours de ce travail, sont caractérisés par une faible pression de vapeur saturante. La formation et stabilisation de gouttes d'alcane de taille sub-micronique impose donc de travailler sous atmosphère saturée. Dans ce paragraphe nous allons détailler les procédés techniques que nous avons développés à cet égard. Nous montrons comment par cette nouvelle méthode non seulement on arrive à stabiliser la taille des gouttes mais aussi à la varier à loisir. Ceci est utile pour étudier les phénomènes d'hystérésis de la ligne triple.

4.3.1 Création de gouttes par nucléation

Pour créer des gouttes de taille micronique sur une surface solide nous avons utilisé la technique de condensation par la phase vapeur. Ce mécanisme de formation d'une nouvelle phase prend le nom de *nucléation hétérogène* parce que réalisée par l'intermédiaire d'une surface solide. Plus généralement la nucléation est à la base de plusieurs processus physiques importants (par exemple la croissance cristalline) et comme telle, elle a été étudiée intensément théoriquement et expérimentalement [131].

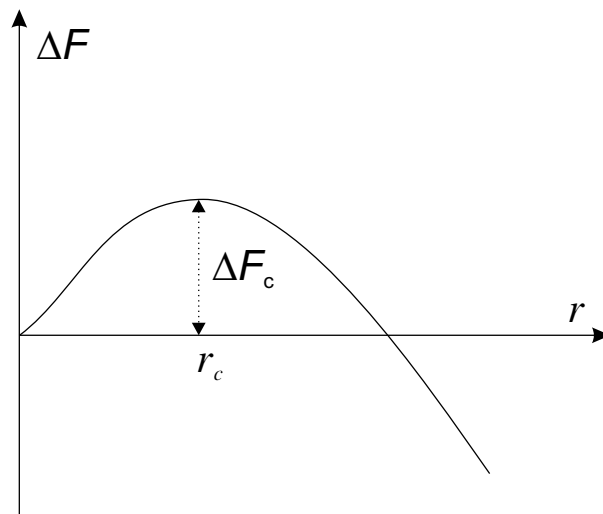


Figure 4.2 – Allure de la variation d'énergie libre dans un processus de nucléation homogène en fonction de la taille de goutte r . ΔF_c est le seuil de nucléation qui définit la taille d'un noyau critique r_c .

Ici nous nous limitons à donner les concepts de base nécessaires pour expliquer nos observations expérimentales. D'abord la formation de gouttelettes d'une phase liquide demande une certaine énergie nécessaire à la création d'une nouvelle interface liquide-vapeur. Si r est le rayon de la goutte sphérique, la variation d'énergie de surface du système est proportionnelle à r^2 et celle de volume à $-r^3$: leur somme possède un maximum pour une certaine valeur r_c (voir fig. 4.2). Cette énergie est celle nécessaire à créer un noyau métastable, de taille critique r_c , précurseur de la nouvelle phase massique. La valeur de r_c est fixée par l'équation de Kelvin [25] :

$$\ln \frac{p_c}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{r_c RT},$$

où γ est la tension de surface du liquide, V_m son volume molaire, p_c la pression de vapeur critique et p_0 celle de vapeur saturée (à la température T_0). $p_c - p_0$ représente donc l'excès de pression de vapeur (ou sursaturation) nécessaire à la nucléation.

Une autre façon de rendre la vapeur sursaturée consiste à la refroidir car p_0 dépend de la température du gaz. Par exemple à une température $T < T_0$ la surpression vaut [25] :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

ΔH_v étant la chaleur latente de vaporisation.

Si le liquide mouille la surface avec un angle de contact θ on peut montrer que l'énergie d'activation vaut [25] :

$$(\Delta F)_c = \frac{\pi}{3} r_c^2 \gamma (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta).$$

Notons que $(\Delta F)_c \rightarrow 0$ quand $\theta \rightarrow 0$. Le taux de nucléation (c'est à dire le nombre de gouttes critiques qui se forment par seconde sur une aire unité de surface) vaut :

$$N = Z \exp \left[-\frac{(\Delta F)_c}{kT} \right],$$

Z étant la fréquence de collision des molécules de gaz sur la surface. La sursaturation critique est définie qualitativement comme la sursaturation à laquelle la nucléation est expérimentalement détectable, c'est à dire quand $N \approx 1$.

En fait on trouve expérimentalement que la sursaturation critique pour des surfaces réelles est beaucoup plus petite que celle prévue par la théorie. Ceci s'explique par la présence de défauts chimiques (régions de plus grande mouillabilité) ou physiques (pores, fractures) des substrats qui agissent comme des sites de nucléation en contribuant à baisser le seuil d'activation.

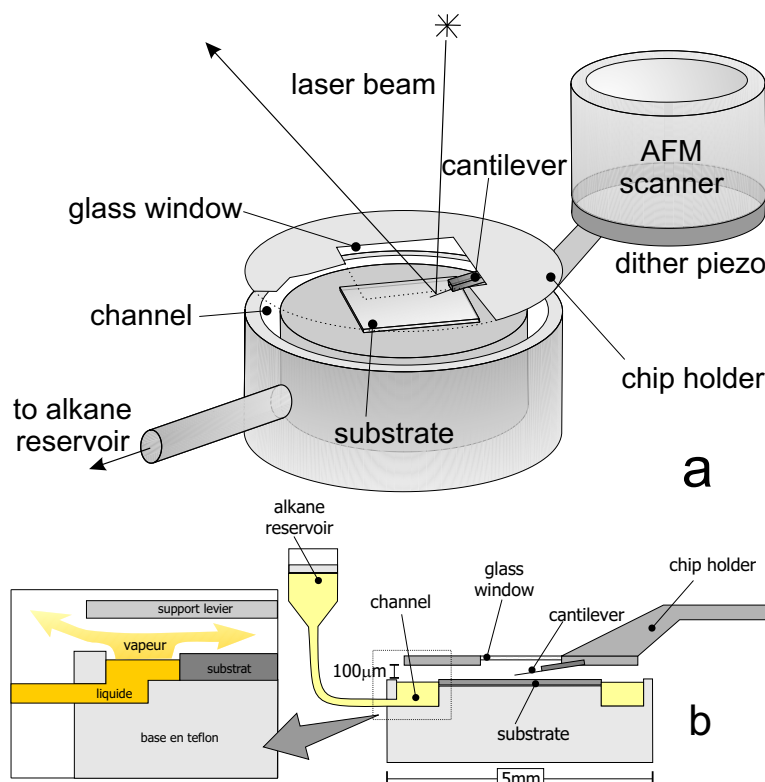


Figure 4.3 – (a) Vue d'ensemble et (b) fonctionnement de la cellule de condensation

4.3.2 Montage expérimental : cellule de condensation

Dans ce paragraphe nous allons détailler le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour travailler en AFM sous atmosphère contrôlée. Une première solution que nous avons envisagée était de confiner la tête de mesure du microscope (scanner, levier, système de déflexion) et l'échantillon dans une enceinte fermée et qu'on puisse ensuite saturer avec la vapeur d'un liquide volatil. A l'équilibre on peut induire une nucléation de gouttes par refroidissement de la surface de l'échantillon par exemple à l'aide d'un élément Peltier. Une diminution de température induit la sursaturation et favorise le processus de nucléation.

Néanmoins à cause des dimensions de la tête AFM et de la platine porte-échantillon (voir fig. 3.16), le volume de cette enceinte est assez important ($\sim 10l$) ce qui rendrait plus délicat et long le processus de saturation, entre autre en exigeant des quantités importantes de liquide. Un autre inconvénient plus sérieux est représenté par l'éventuelle condensation de liquide sur les composants électriques et électroniques de l'AFM, notre instrument n'étant pas fait pour travailler dans ces conditions particulières. A cause de ces difficultés nous avons abordé le problème par

une approche différente qui présente de nombreux avantages, parmi lesquels l'utilisation de très petits échantillons de liquide et l'élimination de tout contact entre parties électriques du microscope et vapeurs polluantes. L'idée consiste à saturer de vapeur un très petit volume autour du levier et de l'échantillon. Pour cela nous avons réalisé une chambre de condensation à partir d'une cellule AFM pour le mode d'opération en phase liquide [132] comme illustré à la figure 4.3.

Le levier est installé sur un support en aluminium en forme de disque, connecté au scanner par l'intermédiaire d'un actuateur piezoélectrique. Cet actuateur, piloté par une tension sinusoïdale fait osciller mécaniquement le support à la fréquence choisie. Le support est aussi équipé sur le sommet d'une fenêtre en verre nécessaire au passage du faisceau laser du capteur de déflexion jusqu'à l'extrémité du levier. Si l'on approche le levier d'une surface plane suffisamment étendue, le disque vient délimiter une mince couche d'air d'épaisseur d'une fraction de millimètre. Sur la surface, faite d'un cylindre de teflon, est creusé un canal circulaire. Au milieu de ce canal on place le substrat, typiquement une feuille carrée d'aire 1mm^2 et d'épaisseur 0.1mm . Une fois rempli de liquide, le canal constitue un réservoir local qui peut s'étendre jusqu'aux bords du substrat. En s'évaporant, une partie de la vapeur s'échappe dans l'atmosphère, une autre va saturer le volume comprenant levier et substrat. Une fois l'équilibre atteint, typiquement après quelques heures, une injection ultérieure de liquide dans la cellule ou la réduction de son volume (par approche du support de la surface) provoque la condensation de gouttelettes sur le substrat. Ceci est illustré par la figure 4.4 représentant des gouttelettes de décane sur une surface silanisée. Cette nucléation n'est donc pas induite par refroidissement de la vapeur saturée mais par une faible surpression. La condensation de gouttes provoque une diminution de pression de vapeur et leur taille atteint une valeur stationnaire.

Nous pouvons estimer la pression de vapeur à ce stade par des considérations simples. Nous savons grâce à des mesures d'angle de contact macroscopique que le décane mouille une surface silanisée avec un angle de contact d'environ 23° . En sachant que les gouttes de l'image de fig. 4.4 font quelques microns de rayon r et que la température de la pièce est de $T = 296^\circ\text{K}$, cela donne par l'équation de Kelvin :

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{2\gamma \sin \theta V_m}{rRT}\right) \simeq 1,6$$

Par contre nous ne pouvons pas mesurer la sursaturation critique, la pression à l'intérieur de la cellule n'étant pas accessible. Ensuite les gouttes commencent à s'évaporer lentement à cause des fuites latérales (la cellule n'est pas hermétiquement

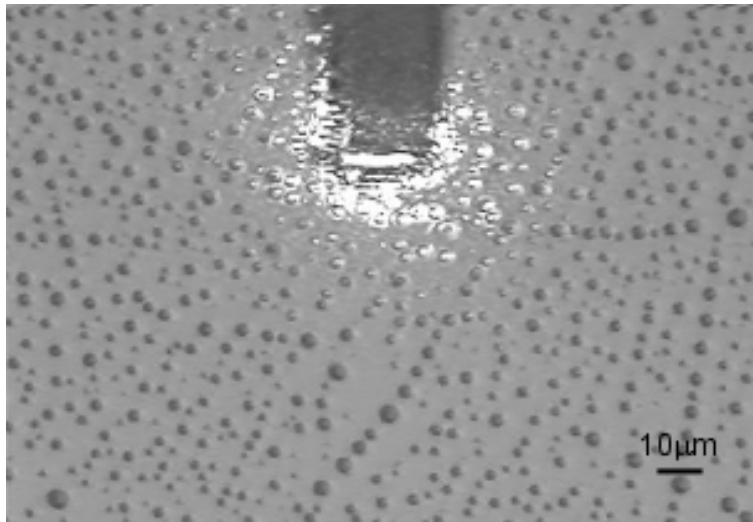


Figure 4.4 – *Image de microscopie optique d'un substrat de silicium silanisé sur le quel sont condensées des goutte de décane par nucléation. En haut de l'image est visible le levier AFM ; la taille des gouttes est de l'ordre du μm .*

fermée). Néanmoins ce processus se déroule dans un temps suffisamment long pour enregistrer une image AFM (voir § 4.4.3).

4.4 Imagerie NC-AFM de gouttes

Une fois que la taille des gouttes dans la cellule a atteint une valeur stationnaire, on peut passer à la phase d'imagerie AFM en mode NC. Comme nous allons le montrer dans ce paragraphe, il est nécessaire que tout contact entre pointe et échantillon soit évité si l'on espère d'obtenir de profils AFM stables et non perturbés. Pour cela, un certain nombre de précautions sont nécessaires (*cf* § 3.4.2).

4.4.1 Set-up pour le mode NC

Le choix des leviers est déterminant pour imager en mode non-contact. A la suite de plusieurs essais, nous avons conclu que les leviers les plus adaptés à l'imagerie de gouttes sont ceux du type UltrasharpTM NCSC12 de MikroMasch [133]. Il s'agit de leviers rectangulaires en Si mono-cristallin, de dimensions typiques $110 \times 35 \times 2 \mu\text{m}$ (voir fig.4.5a), de fréquence de résonance aux alentours de 200 kHz et de constante de raideur nominale de 7.5 N/m. Les facteurs de qualité mesurés à l'air se situent autour de 500 (voir fig. 4.5c). Les pointes intégrées aux leviers sont coniques (fig.4.5b) avec un angle d'ouverture de 20° , une longueur $\sim 15 \mu\text{m}$ (suffisante pour limiter

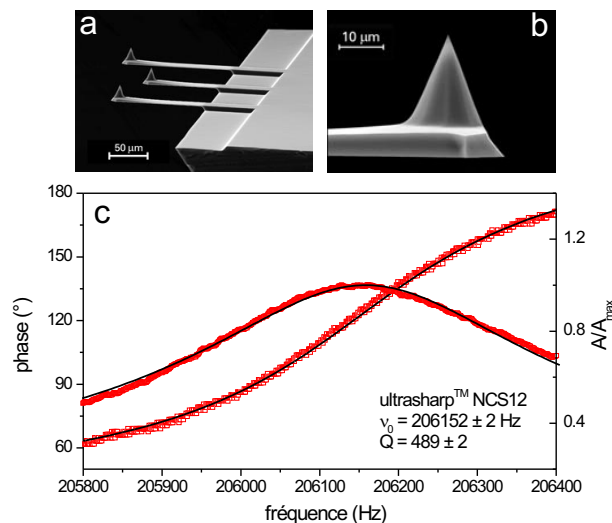


Figure 4.5 – Image de microscopie électronique à balayage des leviers Ultrasharp™ (a) et des pointes intégrées (b). (c) Mesure de la réponse mécanique d'un levier.

l'amortissement hydrodynamique dû à la couche d'air confiné entre levier et surface [98, 99]) et un rayon de courbure R de 20 à 50 nm (mesuré par microscopie électronique à balayage). L'amplitude du signal d'excitation du levier est ajusté pour que l'amplitude d'oscillation loin de la surface ne dépasse pas 10 nm, typiquement $A_0 = 5$ nm, tandis que la fréquence de travail vaut $\nu_t = \nu_0 + 150$ Hz pour bénéficier d'une sensibilité maximale (cf chapitre 3). L'amplitude est estimée en calibrant la déflexion du levier. Une possible méthode de calibration a recours aux courbes d'approche amplitude-déplacement sur une surface très rigide (par ex. le silicium). Sur ces courbes (cf. fig. 1.4) la diminution d'amplitude est égale au déplacement Z du scanner lorsque la pointe est en contact intermittent avec la surface, ce qui permet de calibrer les déflexions du levier.

Si nécessaire le substrat peut être aussi déplacé grâce à la platine micrométrique motorisée en X-Y. Ce positionnement se fait à l'aide du microscope optique en ligne avec l'AFM dans les cas où les gouttes ont une taille supérieure au micron. Dans ces conditions nous lançons la procédure d'approche mécanique du levier vers la surface solide du substrat. Pour notre microscope cette approche se fait alternativement par des mouvements piézoélectriques et mécaniques en Z. D'abord le scanner s'étend pour aller sonder une éventuelle interaction avec la surface. Si celle-ci est encore trop lointaine, le scanner se contracte et le moteur pas à pas l'approche mécaniquement de quelques microns, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'amplitude d'oscillation se réduise sensiblement à cause de l'interaction. Nous avons aussi pris la précaution

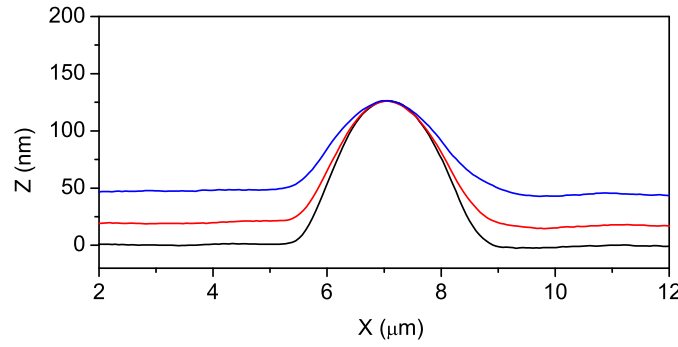


Figure 4.6 – *Approche de la surface d’une goutte par diminution de A_{sp} .*

de faire l’approche avec une amplitude de setpoint $A_{sp} \lesssim A_0$ pour que la procédure automatique s’arrête quand la distance moyenne pointe-surface est d’environ 50-100 nm à cause d’un léger amortissement hydrodynamique du levier (fausse approche). Ceci nous permet de réduire le setpoint progressivement de manière à éviter tout risque de “tip-crash” en préservant au maximum les pointes.

Effectuée avec succès, cette phase d’approche nous permet de positionner la pointe sur une goutte à l’aide du scanner, dont l’extension en X-Y est de $100\mu m$. Nous optimisons alors le signal AFM en approchant le plus possible la pointe de la goutte par réduction du setpoint. On obtient alors un profil de goutte de plus en plus contrasté (voir fig. 4.6) en raison d’une meilleure résolution latérale résultant de la diminution de distance pointe-surface (*cf* eq. 3.7). Néanmoins, comme nous le précisons dans la section suivante, il existe une valeur de setpoint A_{sp}^* au dessous de laquelle le signal devient totalement instable. Le réglage optimal correspond donc à $A_{sp} \gtrsim A_{sp}^*$ où l’acquisition d’une image peut être lancée. On obtient le résultat illustré à la fig.4.7. Cette image a été acquise à une vitesse typique de balayage en X de 0.5 lignes par seconde et représente des gouttes micrométriques de décane sur une surface silanisée. Nous pouvons affirmer, en raison des éléments présentés dans la suite, que cette image et les autres images d’objets liquides que nous avons obtenues l’ont été en mode *non-contact*.

4.4.2 Instabilités du signal topographique

Au cours du balayage, des instabilités du signal topographique peuvent se manifester comme illustré sur la fig. 4.8, soit spontanément soit à cause d’une erreur de l’expérimentateur. L’image A est acquise du bas vers le haut avec une direction

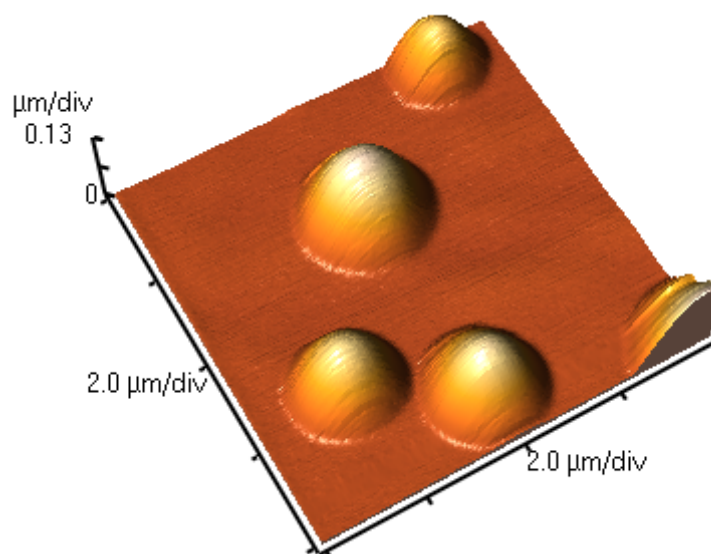


Figure 4.7 – Image AFM typique en non-contact de gouttes de décane sur une surface silanisée.

de balayage rapide en X. On obtient des profils stables (fig. 4.8a, profil 1) jusqu'à la ligne 2 (fig. 4.8a profil 2) à laquelle une instabilité se manifeste dans le signal topographique sous forme d'un pic.

Ce pic ne correspond pas à une réelle morphologie de surface car il n'est pas reproductible. On peut aussi observer qu'après l'apparition d'une telle instabilité l'image de la goutte se trouve plus ou moins translatée par rapport à sa position au début du balayage (fig. 4.8A), car l'image est discontinue après la ligne 2. Nous interprétons ce pic comme un impact de la pointe sur la surface de la goutte. Dans ce cas un pont capillaire se forme entre la pointe et la surface liquide.

La force capillaire résultante amortit l'oscillation du levier de façon similaire à un "tip crash" et donc la boucle de contre réaction réagit par une contre-réaction abrupte du scanner jusqu'à ce que le pont capillaire se casse par instabilité. L'amplitude est alors rétablie et la boucle peut donc rapprocher la pointe pour retrouver les conditions de travail antérieures à l'impact. Le pic observé représente donc une excursion anormale du scanner induite par les forces capillaires. Le fait que la goutte bouge suite à l'impact est dû à la remarquable mobilité du liquide sur le substrat silanisé, qui présente un très faible hystérésis de l'angle de contact (*cf* chapitre 1). Une autre situation plus catastrophique se présente lorsque la rupture du pont capillaire ne se produit pas. Dans ce cas la pointe est capturée par la goutte et

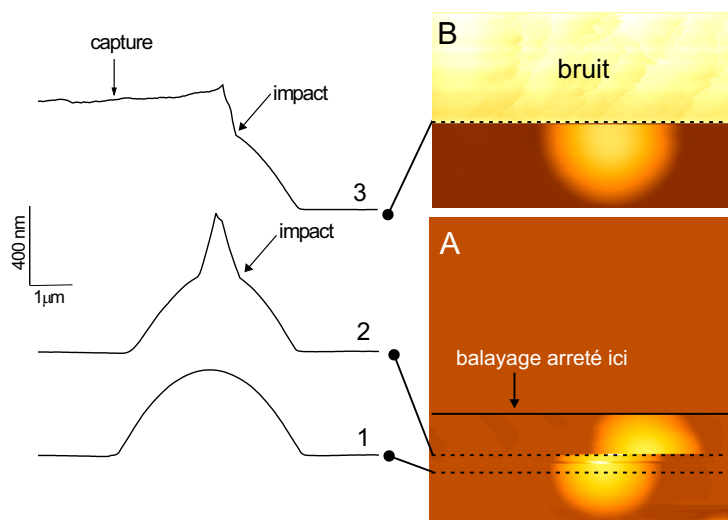


Figure 4.8 – Exemples d’instabilités du signal de topographie lors du balayage d’une goutte de décane sur une surface silanisée. Les profils à gauche correspondent aux lignes de balayage indiquées par les traits pointillés. (1) Profil stable, (2) impact unique de la pointe sur la surface de la goutte de l’image A : la goutte est déplacée suite à cet événement. Le profil (3) illustre un impact suivi d’une capture de la pointe. Dans ce cas on perd toute information topographique (B).

elle l’entraîne au cours du balayage. Le signal de topographie devient ainsi un bruit incohérent (*cf* fig. 4.8B et profil 3).

Pour justifier cette hypothèse nous avons effectué des mesures de spectroscopie dynamique de force sur la surface d’une goutte. Elles consistent à approcher la pointe oscillante de la surface liquide tout en contrôlant les signaux d’amplitude, de phase et de déflexion moyenne du levier² comme illustré sur la fig. 4.9a-c. A quelques *nm* de l’interface l’amplitude diminue et le retard de phase augmente par effet d’une interaction de type vdW attractive (notons que le retard de phase est mesuré à une constante près due au retard de propagation des signaux induit par l’électronique d’acquisition). Par la suite, à une certaine position z^* , l’amplitude décroît soudainement ainsi que la phase (fig. 4.9a et b). A cet instant une force attractive agit sur le levier car sa déflexion moyenne passe de 0 à -2.5nm (fig. 4.9c). En sachant que la constante de raideur vaut environs 8N/m , l’intensité de cette force correspond à 20nN . Une approche supplémentaire ne provoque pas de changements d’amplitude significatifs. En rétraction par contre, on remarque un hystérésis très

²Cette déflexion est mesurée par la composante continue du signal de tension en sortie du détecteur de flexion.

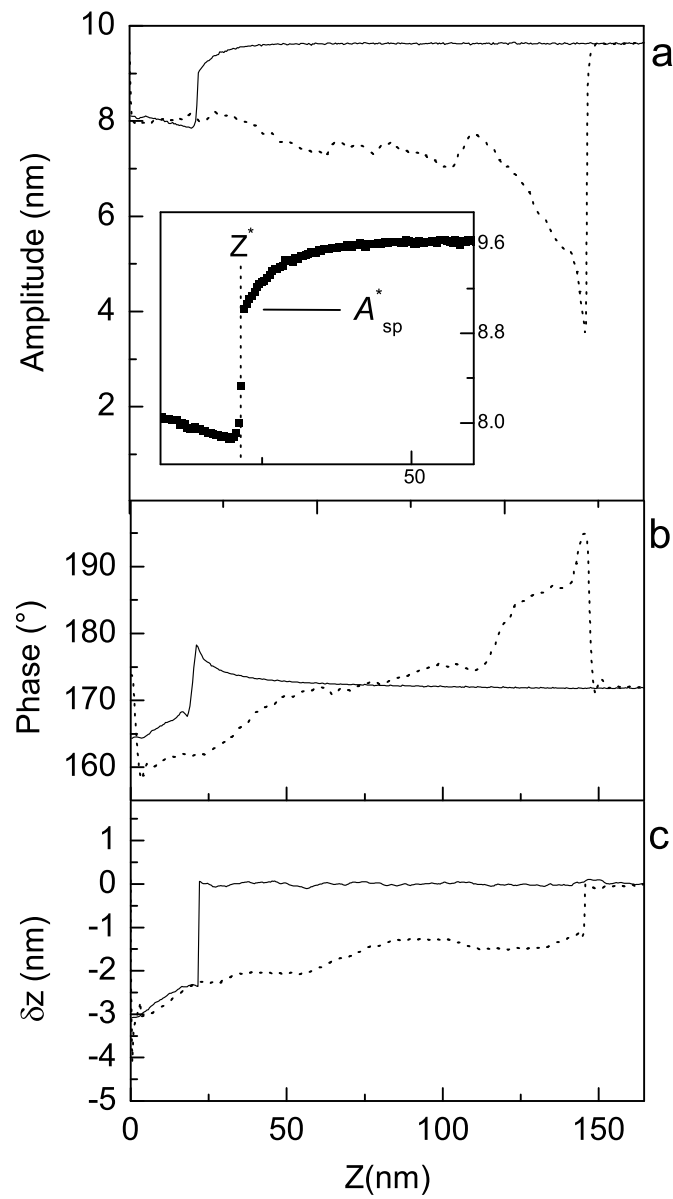


Figure 4.9 – Allure de l'amplitude (a), phase (b) et déflexion moyenne (c) du levier lors de l'approche d'une goutte micrométrique de décane.

prononcé : il faut éloigner la céramique d'environ 150 nm pour retrouver les valeurs initiales de A et φ ainsi qu'une déflexion nulle du levier. Ces mesures confirment notre hypothèse préliminaire de formation d'un pont capillaire entre pointe et goutte avec une importante dissipation d'énergie supplémentaire ($\delta Q < 0$). Ceci explique la réduction d'amplitude et de phase observées. L'hystérésis correspond à l'étirement et à la rupture du capillaire par instabilité [70].

Par contre la diminution de A précédant le contact (fig. 4.9a inset) peut être utilisée pour imager l'échantillon en mode NC et l'imagerie dans ces conditions est stable. Il existe néanmoins une valeur de setpoint critique, A_{sp}^* au dessous de laquelle le contact à lieu : les forces capillaires rendent l'oscillation du levier instable et toute tentative d'imagerie est impossible. Ces instabilités témoignent de la criticité du réglage pour réaliser le mode NC, qui demande un contrôle constant de la part de l'expérimentateur.

Nous sommes persuadés que l'imagerie de systèmes liquides en mode IC est très difficilement réalisable sans perturbation de la surface. D'une part parce que les forces capillaires sont dominantes et provoquent une distortion importante de la surface, d'autre part parce que la mobilité des gouttes est très élevée sur des substrats assez homogènes. En raison de leur faible tension de surface, les alcanes légers ont tendance à mouiller totalement la plupart de surfaces, *a fortiori* celles de haute énergie [51] telles que la couche d'oxide de silicium native recouvrant la pointe AFM. Nous avons donc essayé d'augmenter l'oléophobie des pointes par silanisation selon la procédure décrite au chapitre suivant. En dépit de cela nous n'avons remarqué aucun changement appréciable de la qualité des images, ni la suppression des instabilités. Cela est vraisemblablement dû au fait que les alcanes légers ($n < 10$) mouillent assez bien même les surfaces silanisées ($\theta_c \lesssim 20^\circ$) donnant lieu à des forces capillaires aussi importantes.

4.4.3 Contrôle de la taille des gouttes

Un autre avantage de la cellule décrite au §4.3.2 est la possibilité de modifier la taille des gouttes par variation de la pression de vapeur. Par exemple, une fois atteintes les conditions de saturation, en aspirant tout le liquide du canal circulaire de la cellule (*cf* fig.4.3), on diminue l'apport de vapeur et les gouttes s'évaporent complètement comme illustré à la fig. 4.10(1-6). Comme cette évaporation se déroule dans des temps suffisamment longs ($\sim 1h$) comparés au temps d'acquisition d'une image AFM (~ 4 min), celle-ci peut être considérée comme une mesure quasi-statique

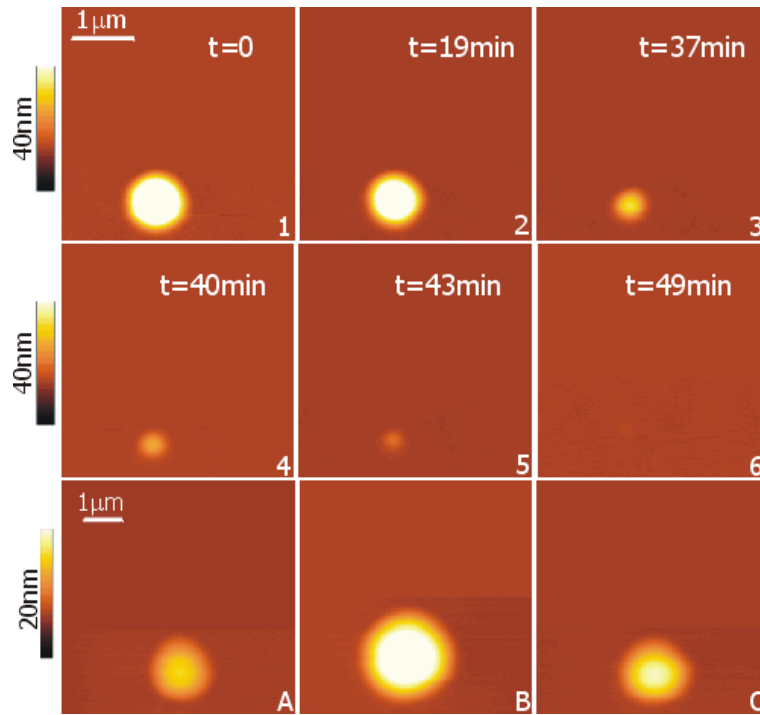


Figure 4.10 – *Contrôle de la taille de gouttes de décane par variation de la pression de vapeur dans la cellule. (1-6) Evaporation lente en fonction du temps ; (A-C) gonflement d’une goutte (de A à B) et son évaporation (de B à C).*

[134]. De cette manière, il est possible d’observer des gouttes de taille variable de quelques microns jusqu’à une dizaine de nanomètres.

Le processus peut être arrêté et même inversé à tout instant par injection de vapeur dans la cellule (cf fig. 4.10 a-c). Cela nous a permis de mesurer systématiquement les angles de contact de reculée et d’avancée de la ligne triple à une échelle $\leq 1\mu m$. Cet hystérésis de l’angle de contact (cf chapitre 1) nous donne des informations sur le degré d’homogénéité local de la surface solide.

4.4.4 Effet de la condensation sur les propriétés mécaniques du levier

Nous avons vu que les leviers AFM sont couverts d’une couche d’oxyde de silicium de grande énergie de surface. Nous nous attendons donc à ce que la vapeur d’alcane se condense sur le levier en changeant sa masse et donc sa fréquence d’oscillation. Grâce à cet effet un levier d’AFM a déjà été utilisé comme une micro-balance de précision avec une sensibilité de l’ordre de $10^{-12}g$ [135]. Nous avons retrouvé ces modifications du pic de resonance du levier suite à l’introduction de vapeur d’alcane

dans la cellule. Ces résultats sont illustrés sur la fig. 4.11 a et b. Le pic (a) est enregistré dans l'air après stabilisation thermique du levier et le (b) en atmosphère saturée de dodécane avec la même amplitude d'excitation loin de toute surface. On voit qu'en présence de vapeur, la fréquence de résonance diminue légèrement ($\nu_{0,sat} < \nu_0$) tandis que l'amplitude augmente. Le décalage en fréquence est dû à une augmentation de masse Δm par condensation de dodécane sur le levier. Si l'on suppose que la couche liquide ne change pas appréciablement la constante de raideur, on obtient la relation suivante qu'on déduit facilement à partir de l'équation (3.2) (*cf* aussi ref. [135]) :

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2 0.24} \left(\frac{1}{\nu_{0,sat}^2} - \frac{1}{\nu_0^2} \right).$$

Comme nous mesurons $\delta\nu \simeq 40 \pm 5 \text{ Hz}$ (fig. 4.11), en utilisant la valeur nominale³ de k , on trouve $\Delta m \simeq 10^{-11} \text{ g}$. Cela correspondrait à une couche uniforme de dodécane d'épaisseur $t \simeq 1.5 \text{ nm}$ sur le levier. Les valeurs de $\delta\nu$ mesurées, donc l'adsorption, dépendent de la pression de vapeur et aussi du levier utilisé, probablement à cause des variations de son énergie de surface. Nous n'avons pas systématiquement nettoyé les leviers des impuretés organiques éventuellement déposées sur leur surface. Plus importante que la variation de fréquence est l'augmentation du facteur de

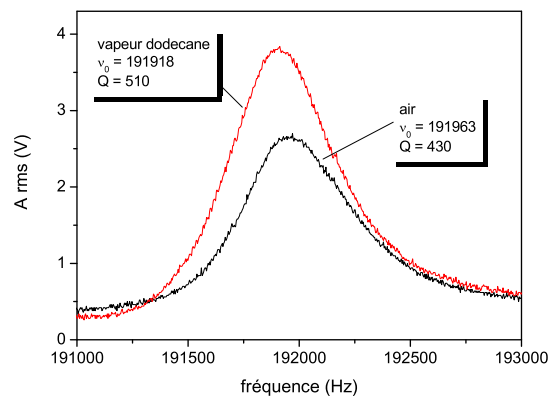


Figure 4.11 – *Spectres d'oscillation du levier : dans l'air et dans une atmosphère saturée de vapeur de dodécane. L'amplitude d'excitation est la même dans les deux cas.*

qualité Q , (indiqué par l'augmentation de l'amplitude du levier après saturation).

³Nous n'avons pas étalonné k pour le levier en question, le calcul de Δm étant purement indicatif.

Comme $Q = k/2\pi\nu_0\beta$ cet effet pourrait être dû à la diminution de ν_0 . Dans notre cas ceci ne suffit pas à expliquer la variation de Q observée. La cause dominante de ce changement doit être plutôt la diminution de la viscosité η du gaz entourant le levier [136]. Comme un levier oscillant dans un gaz de viscosité comparable à l'air est un système de faible nombre de Reynolds, on a $\beta \propto \eta$. Effectivement la viscosité des vapeurs d'alcanes légers est environ trois fois plus petite que celle de l'air [137].

Bien que cette condensation change les propriétés d'oscillation du levier, cet effet n'est pas très gênant pour l'acquisition d'images dans la mesure où la pression de vapeur dans la cellule ne change pas beaucoup durant les mesures.

4.5 Analyse des profils des gouttes

Nous en venons maintenant aux procédures de traitement d'image et de mesure des profils. Le but est d'extraire des informations sur la forme des gouttes (angle de contact, forme de la ligne de contact) de façon fiable et de relever les artefacts possibles.

En premier lieu, les images de topographie brutes sont soumises à un processus de "flattening" (*cf* fig. 4.12) nécessaire pour soustraire les courbures apparentes introduites par le fait que le scanner ne bouge pas exactement sur un plan mais plutôt sur une sphère [58]. Une inclinaison apparente du plan de l'image peut provenir aussi des dérives du scanner en Z au cours du balayage.

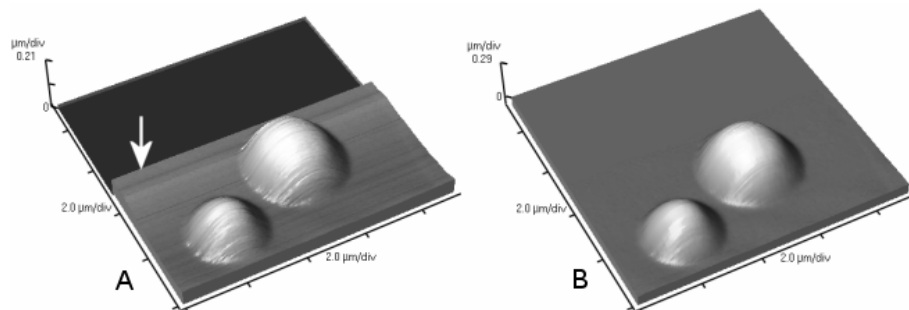


Figure 4.12 – Exemple d'élimination par "flattening" de courbures apparentes introduites par le scanner : (A) image brute ; le balayage a été interrompu à la position indiquée par la flèche ; (B) image corrigée.

Après cette première correction, aucun autre traitement d'image n'est effectué. Ensuite nous mesurons un ou plusieurs profils radiaux passant par le sommet de la goutte comme illustré sur la fig. 4.13. Les mesures sont éventuellement moyennées.

Une caractéristique des profils ainsi obtenus est qu'ils apparaissent arrondis près du bord de la goutte (fig. 4.14a). Cette distorsion pourrait être due aux forces de van der Waals comme nous l'avons expliqué au § 1.4 . Néanmoins nous avons fait remarquer aussi que cette distorsion s'étend latéralement sur quelques nanomètres seulement, tandis qu'en fig. 4.14a les "pieds" de goutte ont environ 200 nm de largeur.

Cette effet de dilatation est sans doute un artefact de mesure résultant de deux causes. L'une est le retard intrinsèque du système dans l'asservissement de la distance pointe-surface. L'autre est la résolution latérale finie de l'AFM. Nous allons discuter l'importance de ces effets dans les sections suivantes.

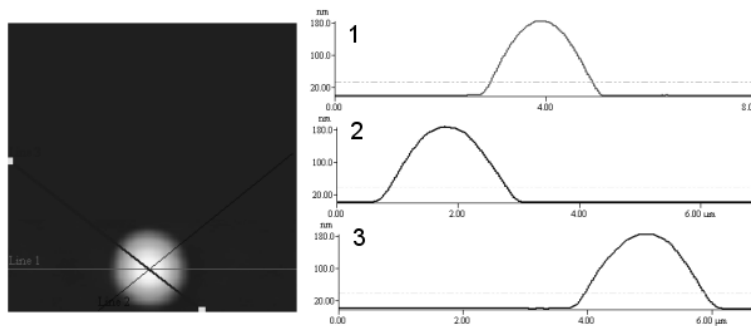


Figure 4.13 – *Mesure de profils radiaux d'une goutte.*

4.5.1 Artefacts liés à la vitesse de réponse finie du système de mesure

Le retard intrinsèque du système dans l'asservissement de la distance pointe-surface est mis en évidence par le signal d'erreur, enregistré simultanément au signal de topographie, et qui varie au cours du balayage de la goutte (fig. 4.14b). Le signal d'erreur n'est que la différence entre l'amplitude réelle du levier et celle de consigne ($e = A - A_{sp}$). Il mesure les performances du système d'asservissement de la distance pointe-échantillon. Idéalement e devrait être égal à zéro, mais dans la pratique, si la topographie de l'échantillon présente des pentes locales importantes, si la vitesse de balayage est excessive ou si la boucle de rétroaction est mal réglée, on peut avoir $e \neq 0$ [138].

Le retard τ avec lequel l'AFM réagit à une variation instantanée de gradient de force peut être écrit comme la somme de plusieurs contributions :

$$\tau = \tau_l + \tau_{el} + \tau_B + \tau_S.$$

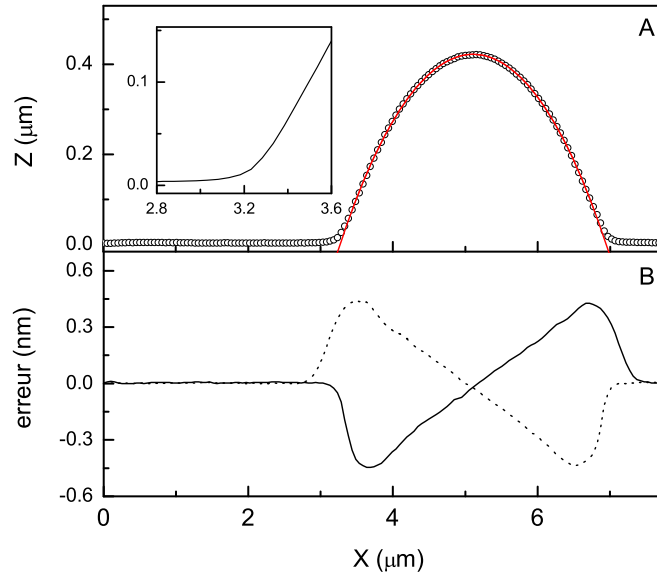


Figure 4.14 – (A) Distortions du profil au bord de la goutte à cause des artefacts commentés dans le texte. La ligne continue représente l’ajustement du profil par une calotte sphérique après exclusion des points près du bord. (B) Evolution du signal d’erreur pendant le balayage d’une goutte respectivement de gauche à droite (trait continu) et de droite à gauche (trait pointillé).

$\tau_l \sim Q/f_0$ est le transitoire qui accompagne les variations d’amplitude du levier [80], $\tau_{el} \sim 1/B$ est le “temps” de mesure de A imposé par la bande passante B du système électronique de démodulation (amplificateurs, filtres analogiques, cf §), τ_{PI} est la constante de temps de la boucle PI ajustée par l’utilisateur et τ_S est le retard de réponse mécanique du scanner. Nous pouvons estimer ces contributions dans notre cas particulier : $\tau_l \simeq 1ms$, $\tau_{el} \simeq 0.1ms$, typiquement $0.1ms \leq \tau_{PI} \leq 1ms$ et $\tau_S \simeq 1ms$. τ_l et τ_S déterminent donc la bande passante du système. Le profil de la fig. 4.14 contient 256 points et il a été acquis en 2 s, ce qui implique un temps de mesure moyen par pixel $\tau_{pixel} = 2/256 = 8ms$. Comme $\tau_{pixel} \sim \tau_l$, ceci peut expliquer un signal d’erreur non nul en correspondance avec les ruptures de pentes négatives et positives de topographie.

Bien sûr, pour limiter ce problème, on pourrait balayer l’échantillon par exemple 5 fois plus lentement, mais cela implique un temps d’acquisition d’image irréaliste de 43 min (!). C’est la raison pour laquelle dans la littérature, plusieurs moyens ont

été proposé pour réduire τ_l et donc accroître la vitesse de balayage dans le mode dynamique [139].

A cause de cet artefact nous avons mesuré les profils en excluant les régions aux bord comme illustré à la fig. 4.14a. Les points inclus sont ceux situés entre les deux extrema locaux du signal d'erreur. L'ajustement de cette partie du profil par un arc de cercle montre la qualité du fit. Les gouttes ont, en très bonne approximation, la forme de calotte sphérique comme on s'y attend dans le cas où la gravité est négligeable (*cf* chapitre sur le mouillage). Le bon accord du fit nous permet de mesurer avec fiabilité l'angle de contact, le rayon de courbure et de base de la goutte. Notons que la mesure d'angle de contact est donc une mesure *globale* et pas locale.

D'autres sources d'erreur sont les non-linearités du scanner dans le plan X,Y de l'échantillon mais, dans notre microscope, elles sont minimisées grâce à un système de correction active (*cf* chapitre 3). Les non-linearités du mouvement en Z sont par contre responsables d'une légère dissymétrie des profils de gouttes de hauteur supérieure à 100nm.

4.5.2 Effets de convolution géométrique pointe-échantillon

Une autre source d'erreur se manifeste quand la topographie de l'échantillon a une courbure locale non négligeable par rapport à celle de l'apex de la pointe. Dans ce cas, les images AFM représentent la convolution entre la géométrie de l'apex de la pointe et la courbure locale de la surface [140]. Néanmoins si la forme précise de l'apex est connue et que l'imagerie se fait en mode contact, il est possible de reconstruire l'aspect de la surface [140, 141, 142]. Bien que cela ne corresponde pas exactement à notre cas, nous avons utilisé ces méthodes pour estimer l'erreur de nos mesures d'angle de contact des gouttes. Une procédure de déconvolution en imagerie non-contact nécessite le calcul des forces de van der Waals entre deux objets de géométrie complexe (la pointe et une surface non plane). Ce type de calcul est extrêmement compliqué [70].

Nous avons déjà constaté que le profil des gouttes est sphérique avec un certain rayon de courbure R_g . L'apex de la pointe peut aussi être assimilé à une sphère de rayon R_p , en première approximation. Cela signifie que le profil de convolution AFM est encore sphérique avec un rayon $R_i = R_p + R_g$ (voir fig. 4.15a). Par contre la hauteur de goutte mesurée h_{AFM} qui vaut:

$$h_{AFM} = R_i(1 - \cos \theta_i),$$

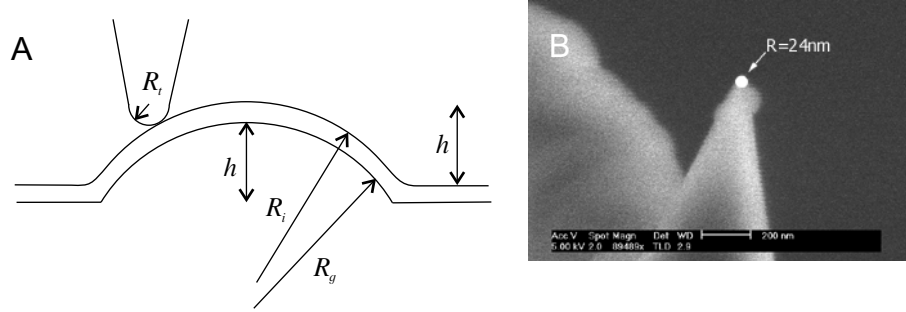


Figure 4.15 – (a) La courbure de goutte mesurée par AFM contient une contribution due à la géométrie de la pointe. (b) Par MEB nous avons néanmoins constaté que $R_g \gg R_p$

n'est pas affectée par ce phénomène (voir encore fig. 4.15a). Elle est donc égale à la hauteur réelle de la goutte $h_g = R_g(1 - \cos \theta_g)$. Ces deux expressions conduisent à une relation simple entre l'angle de contact mesuré θ_i et celui déconvolué θ_g :

$$\cos \theta_g = 1 - \frac{R_i}{R_i - R_p} (1 - \cos \theta_i). \quad (4.1)$$

Nous savons grâce à des images de microscopie électronique à balayage (MEB) que le rayon de courbure de nos pointes varie entre 30 et 50 nm (fig. 4.15b). Par application de (4.1) avec $R_p = 100\text{nm}$ et une série de valeurs expérimentales (R_i, θ_i) on peut estimer l'erreur sur θ provoqué par la convolution : $\delta\theta = \theta_g - \theta_i$. Comme on s'y attendait l'erreur est plus importante ($\delta\theta \simeq 0.5^\circ$) pour les petites gouttes avec $r_i \sim 100\text{nm}$. Nous avons obtenu des résultats analogues par une déconvolution numérique directe [140] du profil dans l'hypothèse d'une pointe parabolique de $R_p = 100\text{nm}$. Le fait que la convolution soit négligeable dans notre cas s'explique par le fait que le rayon de courbure des gouttes est typiquement $R_g \geq 1\mu\text{m} \gg R_p$.

Ces considérations servent à montrer que, avant toute analyse quantitative des images AFM, tous les artefacts sus-mentionnés doivent être opportunément évalués. Ceci est important en particulier lorsque l'on veut obtenir des informations sur la forme du potentiel effectif ω à partir des mesures AFM du profil de la goutte près du bord, comme suggéré par Herminghaus et al. [11]. Dans le cas de nos expériences nous avons estimé cette approche inapplicable à cause des artefacts de mesure trop importants.

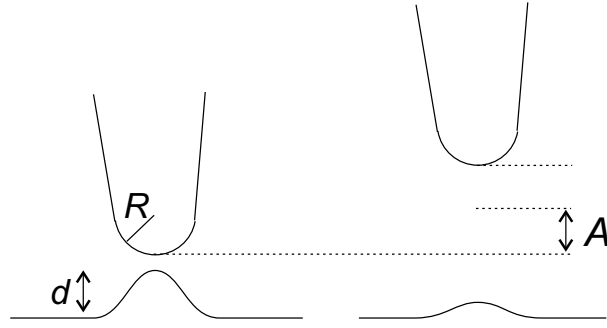


Figure 4.16 – *Perturbation de la surface de la goutte sous forme d’une “bosse” induite par l’interaction attractive avec la pointe. La déformation est périodique à cause de l’amplitude non négligeable d’oscillation du levier.*

4.6 Perturbation de l’interface liquide

Nous avons constaté que le mode NC permet l’imagerie de gouttes en raison de l’absence de contact physique avec la surface liquide. Une question se pose néanmoins quant à la perturbation induite par l’interaction. On peut tout à fait imaginer que l’interface soit déformée sous l’action de la force de van der Waals attractive due à la proximité de la pointe. Comme l’amplitude du levier est comparable à la portée des forces vdW, cette perturbation est plus importante lorsque la pointe se trouve plus près de la surface, ce qui fait qu’au cours d’une oscillation une protubérance peut se créer et relaxer périodiquement (*cf* fig. 4.16). Si l’on modélise la pointe par une sphère de rayon $R_p \simeq 50 \text{ nm}$ qui interagit avec le liquide au moyen de forces dispersives non retardées, on peut quantifier la distorsion de la surface de la goutte [143]. A partir des données de la fig. 4.9 nous avons estimé à environ 5 nm la distance minimale pointe-goutte tandis que la constante de Hamaker du système alcane-silice vaut environ 10^{-19} J [23]. Le calcul de Dagastine et White [143] montre que, pour ces paramètres, la pression de disjonction vaut $\Pi_0 \simeq 10^5 \text{ Pa}$ et la hauteur d maximale de la protubérance est de quelques Å, donc assez faible.

Ce calcul décrit une déformation statique. On peut aussi montrer que le temps de réaction de la surface à une perturbation, τ_r , est très petit par rapport à la période d’oscillation du levier. τ_r peut être estimé en sachant que l’écoulement du liquide pour former la nano-protubérance est caractérisé par des faibles nombres de Reynolds et que l’inertie du liquide est donc négligeable comparée à sa viscosité η . En utilisant l’équation de Navier-Stokes on peut donc écrire :

$$\eta \frac{v}{d^2} \sim \frac{\Delta P}{d} \sim \frac{\Pi_0}{d},$$

où ΔP est l'excès de pression dans la protubérance et v la vitesse de montée du liquide. On obtient :

$$v = \frac{d}{\tau_r} \sim \frac{d\Pi_0}{\eta} \implies \tau_r = \frac{\eta}{\Pi_0} \simeq \frac{10^{-3}}{10^5} = 10 \text{ ns.}$$

τ_r est donc beaucoup plus petit que la période d'oscillation du levier $T \simeq 4\mu s$. Cela veut dire que la protubérance se forme en phase avec le mouvement du levier sans qu'y ait un couplage mécanique et une conséquente dissipation d'énergie.

Il est également improbable que la perturbation périodique de la pointe donne lieu à des ondes stationnaires sur la surface liquide puisque la fréquence de résonance fondamentale d'un goutte de rayon de $r = 1\mu m$ et d'angle de contact d'environ 30° vaut [144] :

$$\nu_0 \sim \frac{25}{2\pi} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{1/2} r^{3/2} \simeq 23 \text{ MHz} :$$

la fréquence du levier est trop faible ($\sim 250 \text{ KHz}$). Ces considérations indiquent que la dissipation d'énergie du levier lors du balayage de la surface liquide est vraisemblablement très faible.

Nous avons essayé de mesurer cette dissipation par une mesure de retard de phase (*cf* § 3.5). Dans le cas où la perte d'énergie du levier par interaction est importante, un certain contraste de phase doit être observé entre le substrat solide et l'objet liquide. Ceci est évidemment le cas dans l'imagerie de gouttes en mode IC [115, 91] lorsque l'adhésion due aux forces capillaires conduit à une dissipation importante et donc à des déphasages de plusieurs dizaines de degrés (*cf* fig.4.17).

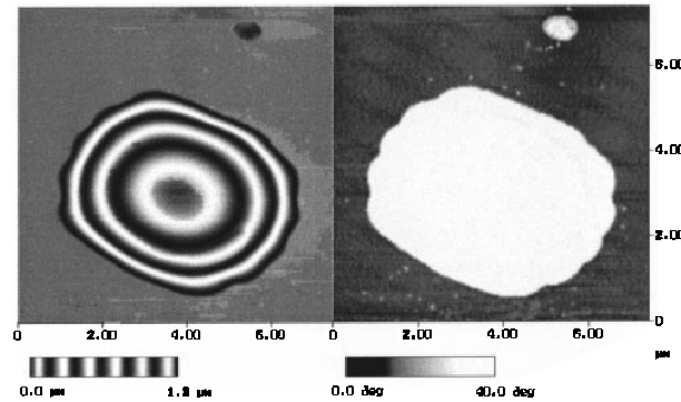


Figure 4.17 – Image d'une goutte d'hexaéthylène glycol acquise en mode tapping (gauche) et image de phase correspondante (droite). Des déphasages de plusieurs dizaines de degrés montrent une dissipation d'énergie élevée du levier (d'après la référence [115]).

Par comparaison, nous présentons en fig. 4.18 une image obtenue comme décrit au §4.4.1 et la mesure de phase correspondante. On remarque d'abord que la variation de φ au passage de la pointe sur la goutte est faible ($<1^\circ$) et qu'ensuite cette variation dépend de la direction du balayage, les profils de phase de droite à gauche et vice-versa étant symétriques. Cette allure rappelle celle du signal d'erreur, c'est à dire les variations résiduelles de A dues aux imperfections de l'asservissement en Z (cf fig. 4.18). Ces observations indiquent que la dissipation d'énergie lors de l'imagerie NC est très faible, le déphasage observé étant une conséquence des faibles variations de A non compensées par la boucle de rétroaction.

En effet si l'on se rappelle l'expression du déphasage (eq.3.13) pour le cas $E_{diss} = 0$ et $\omega \gtrsim \omega_0$ on obtient :

$$\sin \varphi = \frac{A_{libre}}{A}, \quad \delta\varphi = -\frac{A_{libre}}{A_{sp}^2 \cos \varphi_{sp}} \delta A \quad (\text{pour } \delta A \ll 1).$$

Pour $\omega \gtrsim \omega_0$, $\varphi_{sp} < -\pi/2$ on voit que $\delta\varphi \propto \delta A$ c'est à dire qu'une diminution d'amplitude provoque une augmentation du retard de phase, en accord avec les observations.

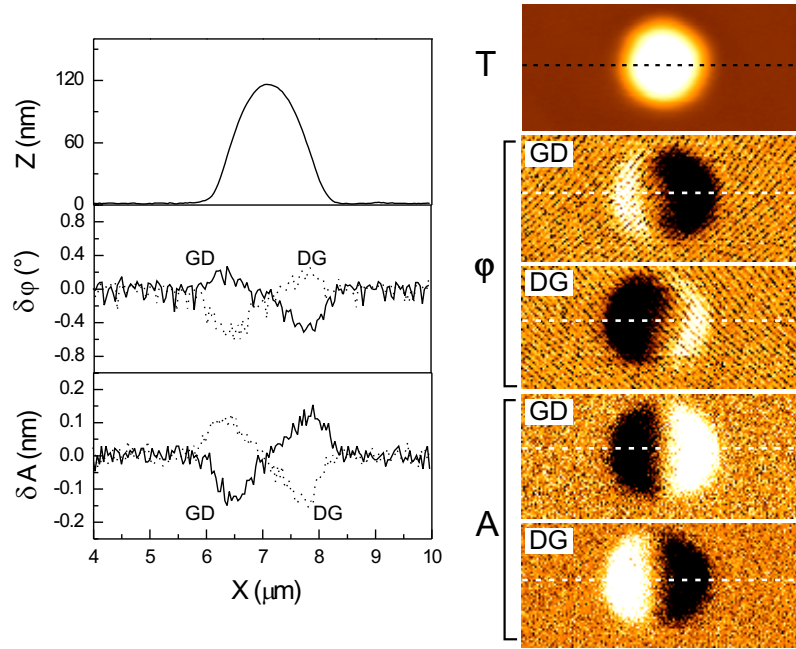


Figure 4.18 – *A droite : images de topographie (T), de phase ($\delta\varphi$) et de signal d'erreur (δA) d'une goutte de dodécane acquises de gauche à droite (GD) et vice-versa (DG). Les références de $\delta\varphi$ et δA sont prises sur le substrat. On voit à gauche que les variations de phase sont assez faibles et corrélées avec celles de δA .*

4.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit la technique AFM que nous avons mis au point. Elle permet d'imager des gouttes de taille contrôlable condensées sur un substrat solide. Ceci est utile pour étudier les phénomènes d'hystérésis de la ligne triple. Nous montrons que, sous certaines conditions, il est possible d'obtenir des images stables des gouttes en mode non-contact et que la perturbation de l'interface liquide apparaît très faible. La seule limitation sérieuse est représentée par la résolution latérale finie du microscope. Cette méthode, applicable en principe à une grande variété de systèmes, permet l'étude des phénomènes de mouillage à l'échelle nanométrique comme nous le montrerons dans les chapitres suivants.

Chapitre 5

Mouillage de monocouches de silane auto-assemblées sur silice

Dans ce chapitre nous allons appliquer la technique décrite au chapitre précédent à l'étude du mouillage de monocouches de silane auto-assemblées sur silice par les alcanes. Des couches de bonne qualité sont préparées selon des procédures que nous allons détailler et caractérisées par des mesures AFM et de mouillage macroscopique. De cette manière nous disposons d'informations sur l'homogénéité physico-chimique de ces surfaces. Ensuite une série de gouttes de taille variable entre $0.1\mu m$ et $10\mu m$ sont condensées sur ces surfaces et imagées en mode noncontact. La forme de la ligne triple et la mesure d'angle de contact servent à caractériser le mouillage des substrats à l'échelle submicronique. Nous espérons mesurer la tension de ligne du système mais, comme nous le verrons, cette quête nous a réservé quelques surprises [21].

5.1 Auto-assemblage de trichlorosilanes sur silice

Les *silanes* sont des molécules amphiphiles de formule générique $R-(CH_2)_n-SiX_3$. Pour nos expériences nous avons utilisé exclusivement le *n-octadécyltrichlorosilane* (OTS) pour lequel $X=Cl$, $n=17$ et $R=CH_3$. Les SAMs d'alkylchlorosilanes se forment spontanément sur un substrat hydroxylé lorsque celui ci est immergé dans une solution organique de molécules amphiphiles [145, 45]. L'auto-assemblage intervient par la formation d'une matrice polysiloxane connectée aux groupements silanol de surface ($-SiOH$) par des liaisons $Si-O-Si$ [18]. Les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles contribuent à la compacité de la monocouche.

La cinétique de formation et la structure des monocouches de silanes a été largement étudié par différentes techniques [18, 44] même si aujourd'hui encore certains détails de ces processus ne sont pas totalement clairs. Un modèle plausible de croissance fait intervenir deux processus d'adsorption antagonistes : une déposition sur la surface d'agrégats de polysiloxane pré-polymerisés en solution et une adsorption directe de monomères par réaction avec les silanols de surface. Le premier processus, très rapide (≈ 1 min.) donne lieu à une croissance de domaines denses fractals [146, 147] et domine la phase initiale de la formation du film. Le deuxième processus est responsable de la croissance de la couche dans les régions comprises entre les îlots. Ces parties, initialement moins denses et ordonnées, s'auto-organisent dans un temps plus long (≈ 10 min.) à mesure que les monomères remplissent tous les sites d'adsorption disponibles.

Il a été établi que la qualité des SAMs d'OTS dépend fortement des paramètres physico-chimiques de la réaction, ce qui peut limiter fortement la reproductibilité des résultats. Un facteur important est la quantité d'eau, présente en solution et physisorbée sur la silice pendant le processus d'adsorption. Une couche d'eau physisorbée, en favorisant la formation d'une matrice polysiloxane liée à la silice par des liaisons covalentes, est nécessaire pour réaliser des couches de bonne qualité [148, 149].

Des traces d'eau en solution facilitent la polymérisation des silanes et le dépôt de agrégats de polysiloxane en surface. Ce phénomène, responsable d'une croissance plus rapide d'îlots denses, favorise également la croissance ordonnée de la couche.

Un autre facteur déterminant est la température de la solution [148, 150], qui ne doit pas dépasser une certaine valeur critique dépendant de la longueur de la chaîne aliphatique ($T_c \sim 18^\circ C$ pour l'OTS). Des températures élevées favorisent la réaction entre les silanes hydrolysés en solution au détriment de la surface.

5.1.1 Préparation des produits et des substrats

Les substrats utilisés pour la formation des SAMs de OTS sont des pastilles de silicium couramment employés dans l'industrie électronique. Il s'agit de surfaces polies selon la direction cristallographique (111) par des méthodes chimiques et mécaniques [151]. Après polissage, ces surfaces s'oxydent naturellement par exposition à l'oxygène atmosphérique et sont couvertes d'une couche de silice amorphe de ~ 2 nm d'épaisseur. La rugosité des pastilles déterminée par AFM est de $3 \div 5 \text{ \AA}$.

Nous avons suivi en détail la procédure de silanisation décrite par Broszka et al. [150] composée essentiellement de deux étapes. La première est la phase de dégraissage des surfaces de silice par ultra-sons au chloroforme, suivie par photooxydation et oxydation chimique des impuretés organiques (exposition aux UV pendant 30 min. puis immersion de 5 min. dans un mélange frais (7 : 3) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$). La deuxième étape est celle de silanisation proprement dite, par immersion des pastilles dans une solution de 1mM d'OTS (Fluka 99%) dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'héxadécane (3 : 7, Sigma 99%). L'OTS a été distillé juste avant utilisation tandis que les solvants ont été utilisés sans purification préalable.

Pendant le processus de silanisation, la température de la solution est maintenue à une température de 8 °C optimale pour le greffage. Les temps de réaction employés sont d'environ 10 min. et 1 h 30 min.. Après la réaction les pastilles sont rincées aux ultra-sons dans CCl_4 puis stockées à l'air. Les monocouches ainsi obtenues sont stables à long terme. Avant les mesures de mouillage par AFM les pastilles sont coupées sous forme de carrés d'environ 1mm de côté, nettoyées aux ultra-sons pendant 3 min. puis rapidement positionnées dans la cellule de nucléation (voir chapitre 4).

Cinétique de croissance de la couche

Nous avons ensuite vérifié la qualité du greffage par des mesures d'AFM et d'angle de contact macroscopique. L'AFM nous montre (fig. 5.1a-d) que les substrats immergés 10 min. sont composés de domaines fractals de taille $\sim 2\mu\text{m}$ séparés par des zones de hauteur plus faible ($\delta z \simeq 8 \text{ \AA}$). Ces résultats sont équivalents à ceux obtenus par Bourdieu et al. [152]. L'image de retard de phase en fig. 5.1c montre également un faible contraste ($\delta\varphi \simeq 0.5^\circ$) entre les îlots et le reste du substrat. Ces images témoignent d'une cinétique de formation de la couche par nucléation et croissance de domaines fractals [146]. Les îlots visibles en fig. 5.1a sont des régions denses, constituées de molécules dans une conformation étirée (all-trans). Entre ces îlots il y a condensation de domaines plus petits et adsorption de monomères dans une couche moins dense et moins ordonnée et donc d'épaisseur plus faible.

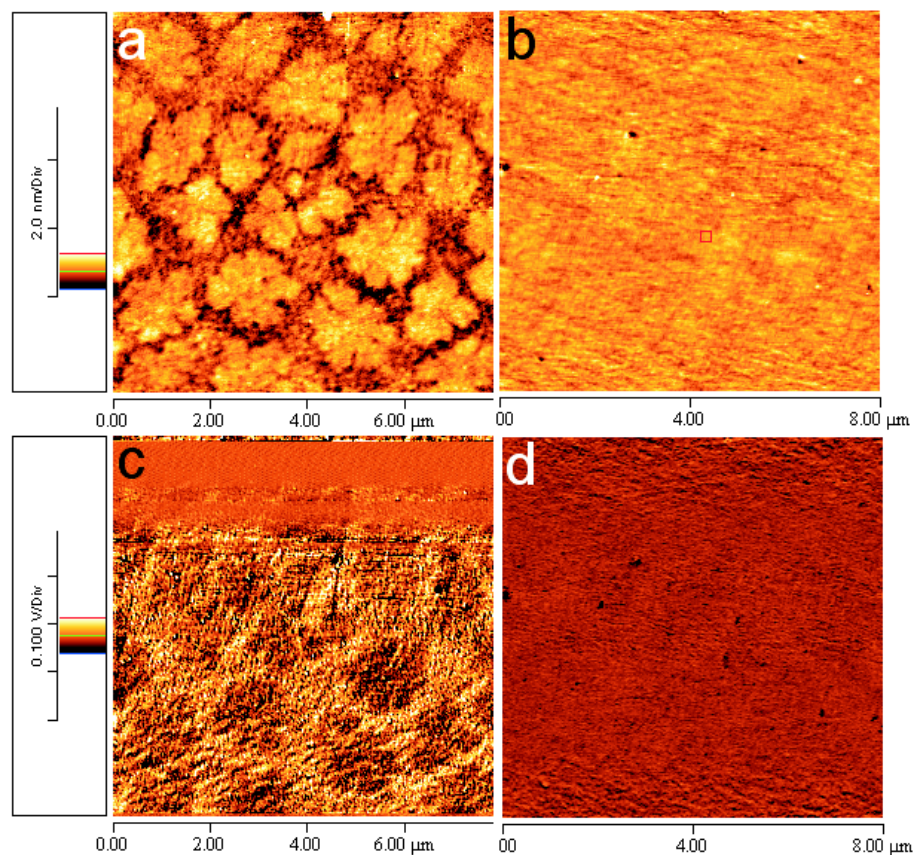


Figure 5.1 – Images IC-AFM de monocouches d’OTS ($A_{\text{libre}}=20\text{nm}$, set-point 90%). (a,c) Image de topographie et phase respectivement d’une monocouche après immersion de 10 min. sous le conditions décrites dans le texte. (b,d) Images de topographie et phase d’une monocouche après immersion de 1 h 30 min..

Cette hypothèse est également confortée par les mesures de phase (*cf* fig. 5.1c), sensibles aux variations locales des propriétés visco-élastiques et adhésives de la couche [91, 114]. Les images de la fig. 5.1 ont été acquises en mode “tapping léger” (voir chapitre 3) c’est à dire avec un setpoint proche de $0.9A_{\text{libre}}$ avec $A_{\text{libre}} \approx 20\text{nm}$. Sous ces conditions le contraste de phase visible sur les régions les moins épaisses de la couche reflète une force d’adhésion locale entre pointe et échantillon [129, 153, 154]. Cela est vraisemblablement dû à la différence de nature chimique locale de la couche. En particulier un déphasage plus faible observé sur les domaines digités est l’indice d’une adhésion locale moindre entre la pointe et la monocouche. La phase désordonnée expose également des groupes méthyle et méthylène, avec une énergie de surface comparable à celle du polyéthylène [51]. Des preuves expérimentales seront présentées dans la suite de ce chapitre.

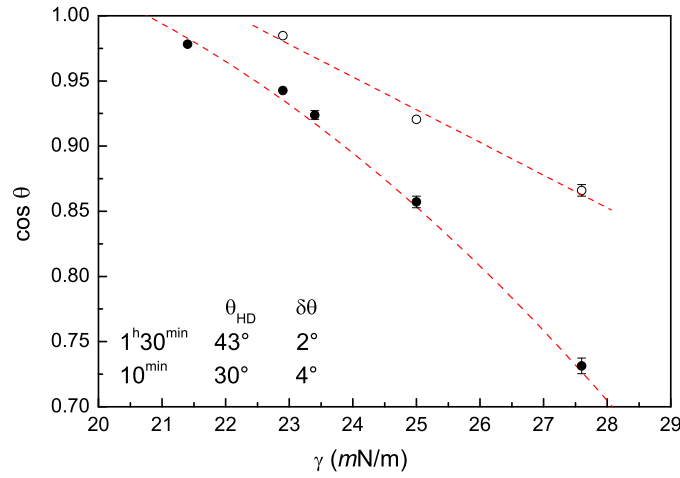


Figure 5.2 – *Diagramme de Zisman, pour une série d'alcane sur les monocouches immergées 1h 30 min. (cercles pleins) et 10 min. (cercles vides).*

Par comparaison, les substrats silanisés 1 h 30 min. ne présentent pas d'îlots isolés et un contraste de phase uniforme (fig. 5.1b,d). Ceci indique que les couches ainsi obtenues sont complètes et suffisamment homogènes à l'échelle submicronique. La rugosité de ces substrats mesurée par IC-AFM sur une aire de $25\mu m^2$ est typiquement de 2\AA r.m.s.¹.

Les mesures d'angle de contact macroscopique (voir chapitre 2), illustrées en fig. 5.2 sont tout à fait compatibles avec les observations AFM. Pour les couches complètes on trouve un angle d'avancée de l'héxadécane $\theta_{av}^{C16} = 43^\circ$ et un hystérésis $1 \leq \Delta\theta \leq 2^\circ$. La tension de surface critique (extrapolée avec une loi quadratique, cf fig. 5.2) est de $\gamma_c = 20.07 mN/m$, typique de couches denses exposant des groupes méthyles [155]. Vice-versa les monocouches incomplètes donnent $\theta_{av}^{C16} = 30^\circ$ et un hystérésis plus importante $\Delta\theta \approx 5^\circ$. Ceci indique que la surface est moins homogène et n'expose que partiellement des groupes CH_3 .

Nous avons employé essentiellement des couches complètes au cours de nos expériences de mouillage aux petites échelles.

¹La rugosité *root mean squared* (r.m.s.) est définie comme $R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N^2-1} \sum_{mn=1}^{N \times N} (h_{mn} - \bar{h})^2}$, où $N=256$ est le nombre de pixel de l'image AFM, h_{mn} est la hauteur du pixel (x_m, y_n) et \bar{h} est la hauteur moyenne calculée sur les $N \times N$ pixels.

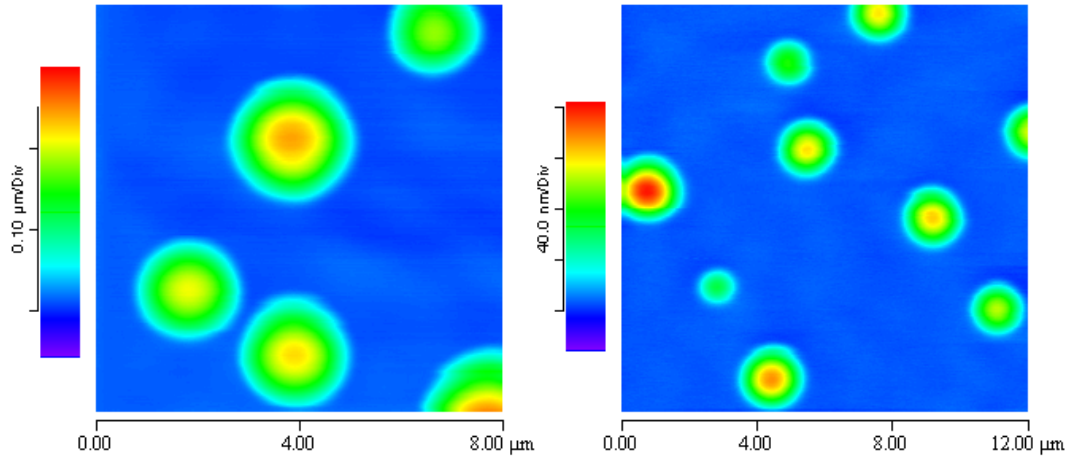


Figure 5.3 – Images NC-AFM de gouttes d’alcane condensées sur une monocouche d’OTS complète.

5.2 Mouillage des monocouches d’OTS complètes

Nous avons condensé des gouttes de n-alcane ($8 \leq n \leq 12$) de taille variable entre une centaine de nanomètres jusqu’au micron, sur des couche d’OTS complètes à l’aide de la technique décrite au chapitre 4. Des images NC-AFM de gouttes de décane sont représentées sur la fig. 5.3. Notons qu’à l’échelle micronique et sub-micronique les gouttes ont une forme très symétrique avec une ligne de contact quasi-circulaire. Cela confirme nos observations AFM montrant ces couches comme assez homogènes à ces échelles.

Dans ces conditions nous avons mesuré l’angle de contact des gouttes par des ajustements des profils AFM par des calottes sphériques (voir fig. 5.4 et chap. 4). Les résultats sont résumés sur la fig. 5.5. Pour tous les alcanes employés ($n = 10, 11, 12$), on observe une diminution de l’angle de contact θ avec le rayon de base des gouttes, r . Initialement et jusqu’à $r \simeq 1\mu m$, θ est approximativement constant et égal à la valeur θ_∞ que l’on mesure pour des gouttes macroscopiques sur les mêmes substrats et sous atmosphère saturée de vapeur d’alcane. θ_∞ est légèrement inférieur aux valeurs mesurées sur les substrats “secs” (données de fig. 5.2) probablement à cause de l’adsorption de vapeur d’alcane sur le substrat, ce qui baisse légèrement son énergie de surface ($\gamma_{S,vap} < \gamma_{S,air}$) [25]. Les mesures effectuées pour plusieurs alcanes sur le même substrat ou sur différents échantillons obtenus à partir de la même pastille de silicium silanisée, donnent des résultats similaires. Comme les mesures sont sensibles à l’état de contamination de la surface, les expériences se déroulent immédiatement après introduction du substrat propre dans la cellule de condensation.

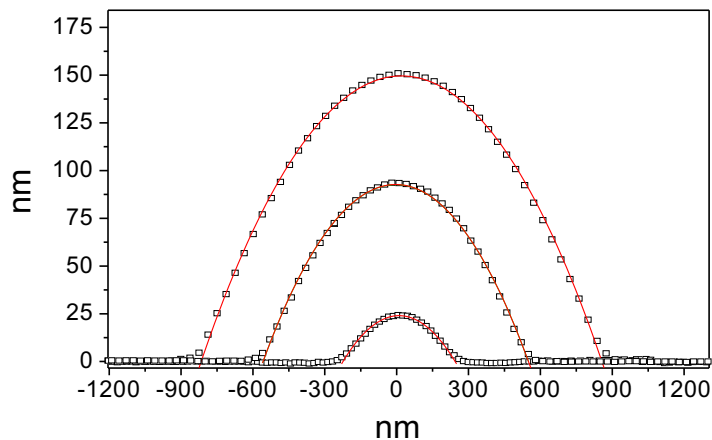


Figure 5.4 – Les gouttes ont une forme sphérique et une ligne de contact assez circulaire, ce qui nous permet de mesurer de façon univoque le rayon de base r ainsi que l'angle de contact θ .

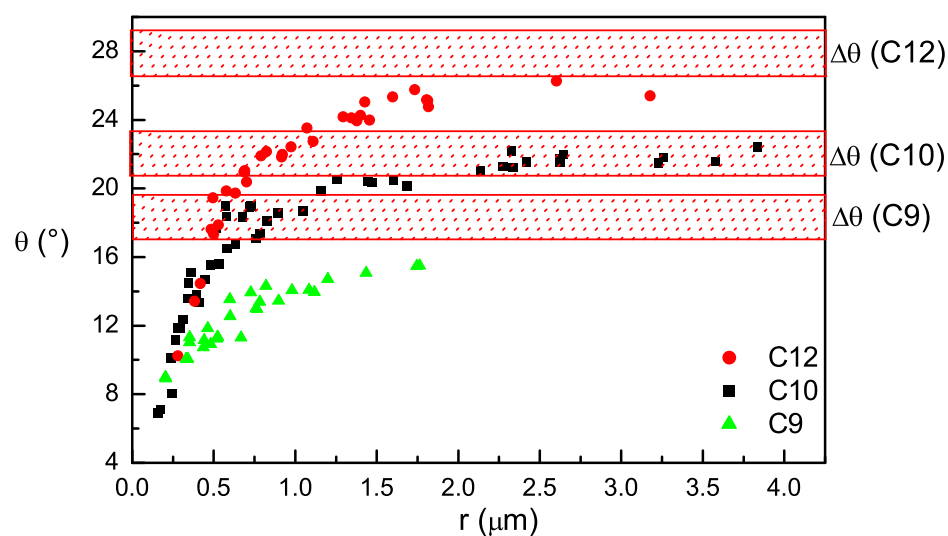


Figure 5.5 – Allure de $\theta(r)$ pour des gouttes de trois alcanes sur une surface silanisée. Notons la diminution de θ aux petites échelles pour tous les liquides étudiés. Les zones hachurées indiquées par les symboles $\Delta\theta$ dénotent les valeurs macroscopiques d'hystérésis pour les trois liquides.

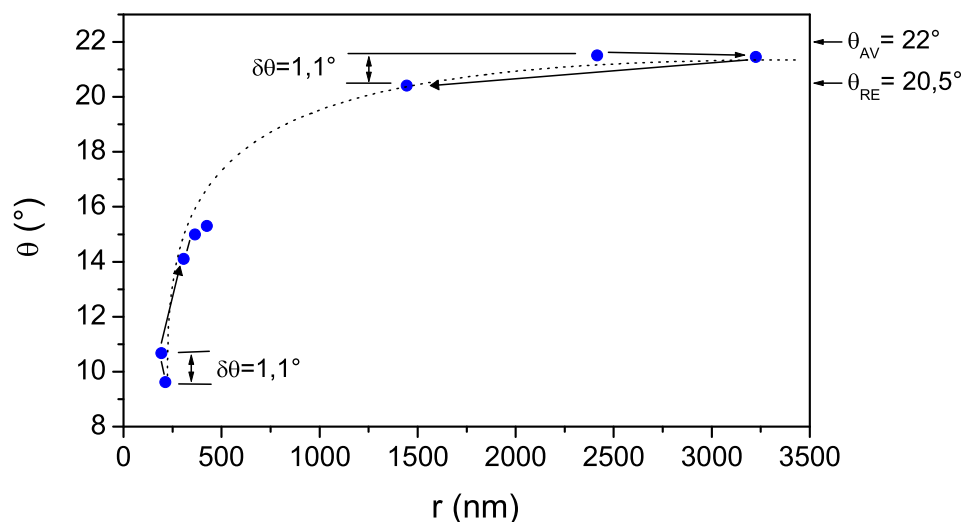


Figure 5.6 – *Mesure d’hystérésis de l’angle de contact à l’échelle micro-nique et submicronique, par variation contrôlée de la taille de goutte. La ligne pointillée reproduit l’allure des données C10 de la fig. 5.5; $\theta_{AV,RE}$ dénotent les angles d’avancée et reculée macroscopiques sur ces substrats.*

5.2.1 Mesures d’hystérésis d’angle de contact à l’échelle sub-micronique

Une question importante est celle de la dépendance possible de l’hystérésis de l’angle de contact vis à vis de la taille des gouttes. Nous avons vu comment des théories récentes [17] prévoient une augmentation de l’hystérésis quand la taille des gouttes diminue et devient comparable à celle des défauts chimiques du substrat. Nous avons donc mesuré l’hystérésis pour des gouttes de décane sur une surface silanisée. Cela se fait de façon similaire au cas macroscopique dans la mesure où les gouttes que nous observons ont une forme sphérique : nous avons augmenté puis réduit la taille des gouttes selon la méthode décrite au § 4.4.3 de manière à obtenir les cycles représentés en fig. 5.6. Par exemple en gonflant une goutte de taille d’environ $2.5\mu m$ on obtient une mesure de l’angle d’avancée $\theta_a \simeq 21,5^\circ$ et par évaporation de la même goutte un angle de reculée $\theta_r \simeq 20,4^\circ$, donc $\Delta\theta = 1.1^\circ$.

Des mesures analogues à l’échelle sub-micronique sont compliquées du fait que, comme nous l’avons vu au paragraphe précédent, θ diminue considérablement avec la taille de goutte : il faut donc avancer et reculer de très peu (idéalement quelques dizaines de nanomètres) la ligne de contact. Cela nécessite une grande précision dans

le contrôle de la taille de goutte. Ceci est illustré par le deuxième cycle de la fig. 5.6 : une goutte avec $r \simeq 200nm$ en phase d'évaporation montre un angle $\theta_r \simeq 9.6^\circ$ et après gonflement son rayon de base varie très peu tandis que l'angle d'avancée vaut $\theta_a \simeq 10,7^\circ$ et donc $\Delta\theta = 1.1^\circ$. Notons que si l'on augmente encore la taille de cette goutte jusqu'à $r \simeq 400nm$, θ suit approximativement l'allure des angles de reculée indiquée par la ligne pointillée. L'hystérésis donne donc lieu à une faible dispersion des mesures.

Plusieurs de nos mesures indiquent que l'hystérésis nanométrique est faible, typiquement $\Delta\theta_{nm} \simeq 1^\circ$ et l'hystérésis micronique légèrement plus importante $1^\circ \lesssim \Delta\theta_{\mu m} \lesssim 2^\circ$. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec les mesures macroscopiques sur les mêmes surfaces silanisées (*cf* § 5.1.1). Une ligne de contact très peu déformée et un faible hystérésis de l'angle de contact indiquent que ces surfaces sont faiblement hétérogènes [16].

5.3 Discussion des résultats : effet de la tension de ligne

Nous pouvons tout d'abord essayer d'expliquer la variation d'angle de contact des gouttes par un effet de tension de ligne (*cf.* § 1.2.2). Nous supposons donc que le substrat est suffisamment plat et chimiquement homogène pour interpréter nos données selon la loi d'Young modifiée (1.7) :

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\tau}{\gamma} \frac{1}{r}. \quad (5.1)$$

L'ajustement des données par des lignes droites dans le plan $(\cos \theta, 1/r)$ permet d'estimer expérimentalement le rapport τ/γ (fig. 5.7a,b). On obtient pour la tension de ligne les valeurs du tableau 5.1. Elles se situent autour de $-10^{-10}N$ et augmentent en module avec la masse moléculaire de l'alcane.

n	$\tau_{exp} (10^{-10}N)$
9	$1,3 \pm 0,1$
10	$2,0 \pm 0,1$
12	$3,8 \pm 0,2$

Tableau 5.1 – Valeurs de tension de ligne obtenues par fit linéaire des données de fig. 5.7b.

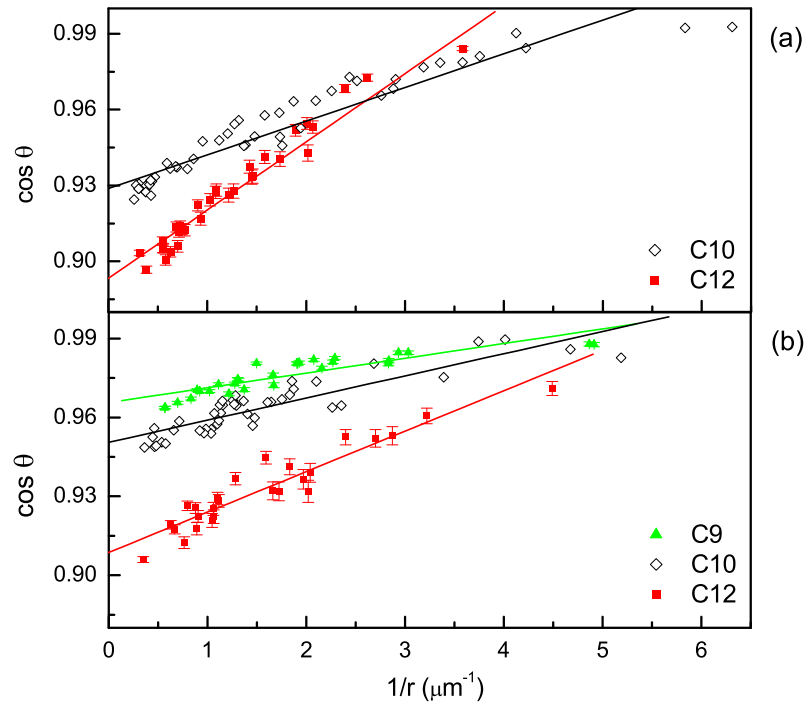


Figure 5.7 – (a,b) Allure de $\cos \theta$ en fonction de $1/r$ pour une série de trois alcanes sur une surface silanisée. La légère différence entre les valeurs en (a) et (b) montre que la mesure est sensible à l'état du substrat (qualité, vieillissement).

Notons néanmoins sur la fig. 5.7a,b que nos mesures n'ont pas une allure parfaitement linéaire, bien que cela soit moins évident dans certains cas à cause de la dispersion des données (par exemple pour le décane dans la fig. 5.7b). En principe cette nonlinéarité pourrait s'expliquer par l'effet de courbure de la ligne (*cf* §1.4.2). Si l'on tient compte de cet effet à l'équation (5.1) s'ajoute un terme correctif proportionnel à $1/r^2$ [39]. Le fit quadratique résulte plus approprié que le simple fit linéaire et les valeurs de tension de ligne ainsi obtenues sont en module environs deux fois plus grandes que celles de tab. 5.1. Néanmoins nous allons montrer par la suite que théoriquement l'effet de courbure de la ligne ne peut pas expliquer la nonlinéarité des données.

Nous allons maintenant comparer ces résultats expérimentaux avec un calcul de τ basé sur l'approche de Getta et Dietrich [13, 14] que nous avons décrit en détail au chapitre 1. Le point de départ consiste à expliciter la forme du potentiel d'interaction efficace $\omega(l)$ (*cf* § 1.4) entre les alcanes et le substrat silanisé. Si l'on néglige la partie

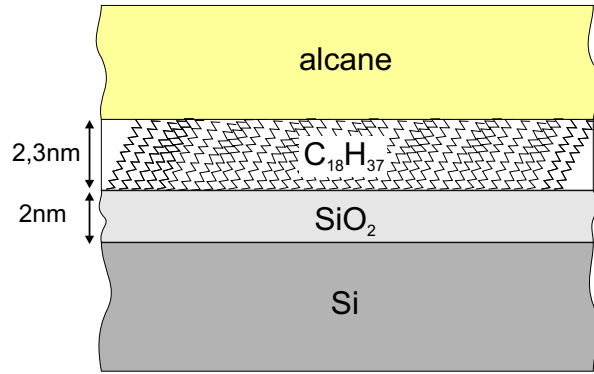


Figure 5.8 – Schéma de substrat stratifié utilisé pour le calcul de la constant de Hamaker du système

retardée des interactions dispersives ω vérifie [13, 21] :

$$\omega(l) = -\frac{32}{9}\epsilon\rho_{al}^2\sigma^4 \left\{ 1 + [(l - d_w)/\sigma] \left(\arctan [(l - d_w)/\sigma] - \frac{\pi}{2} \right) - \frac{\sigma^2}{3l^2} \right\} + \frac{A_{sil,al,vap}}{l^2}. \quad (5.2)$$

ρ et σ étant la densité moléculaire et le rayon de coeur de l'alcane, d_w définit le volume exclu dû aux interactions répulsives entre liquide et substrat, tandis que $A_{sil,al,vap}$ est la constante de Hamaker non-retardée [23] du système vapeur-alcane-substrat silanisé. Le premier terme de cette expression décrit les interactions attractives entre les particules du liquide confinées dans un film d'épaisseur $l - d_w$. Ces interactions donnent lieu à un minimum local de $\omega(l)$ correspondant à un film d'épaisseur moléculaire l_0 adsorbé sur le solide (voir fig. 5.9). Dans notre cas cette hypothèse est réaliste comme nous avons condensé les gouttes directement sur le substrat à partir de la phase de vapeur sursaturée. Maintenant pour calculer la tension de ligne τ du système il faut disposer d'une expression quantitative précise de $\omega(l)$ qui nécessite l'estimation des constantes ϵ , σ , d_w et $A_{sil,al,vap}$. Nous avons estimé ϵ à partir des valeurs des constantes de Hamaker alcane-alcane. σ est ajustée de façon à obtenir la bonne valeur du minimum du potentiel ω (qu'on mesure expérimentalement) :

$$\omega(l_0) = S = \gamma(\cos \theta - 1).$$

Ceci implique que la modélisation du potentiel est approximativement correcte. Le volume exclu est fixé par $d_w \simeq 0.2nm$. Pour estimer $A_{sil,al,vap}$ il faut tenir compte du fait que nos substrats silanisés sont en réalité stratifiés comme représenté sur la fig. 5.8. Le silicium massif est couvert d'une première couche de dioxyde d'épaisseur

n	$\epsilon(10^{-22}\text{J})$	$\sigma(\text{nm})$	$A_{al,Si}-A_{al,SiO_2}$	$A_{al,SiO_2}-A_{al,sil}$	$A_{al,sil}-A_{al,al}$	$A_{al,al}$
9	1.69	0.46	$4.3 \times 10^{-22}\text{J}$	$2.43 \times 10^{-21}\text{J}$	$1.7 \times 10^{-22}\text{J}$	$6.3 \times 10^{-20}\text{J}$
10	2.07	0.44	$4.4 \times 10^{-22}\text{J}$	$2.47 \times 10^{-21}\text{J}$	$1.3 \times 10^{-22}\text{J}$	$6.5 \times 10^{-20}\text{J}$
11	2.59	0.42	$4.2 \times 10^{-22}\text{J}$	$2.50 \times 10^{-21}\text{J}$	$0.9 \times 10^{-22}\text{J}$	$6.6 \times 10^{-20}\text{J}$
12	2.94	0.41	$4.5 \times 10^{-22}\text{J}$	$2.51 \times 10^{-21}\text{J}$	$0.6 \times 10^{-22}\text{J}$	$6.7 \times 10^{-20}\text{J}$

Tableau 5.2 – *Resumé des valeurs employées pour le calcul du potentiel* ω

$d_{SiO_2} \simeq 2nm$ [148] à son tour couverte par une couche de silane d'épaisseur $d_{sil} \simeq 2.3nm$ [148].

Par application des “relations de combinaison” [156] on peut écrire la partie longue portée du potentiel d'interaction comme :

$$\frac{A_{sil,al,vap}}{l^2} \simeq \frac{A_{al,Si} - A_{al,SiO_2}}{(l + d_{sil} + d_{SiO_2})^2} + \frac{A_{al,SiO_2} - A_{al,sil}}{(l + d_{sil})^2} + \frac{A_{al,sil} - A_{al,al}}{l^2}. \quad (5.3)$$

Grâce encore aux relations de combinaison on a $A_{x,y} = \sqrt{A_{x,x}A_{y,y}}$, calculables à partir des valeurs des constantes de Hamaker du silicium, de la silice, du silane, et des alcanes, respectivement $A_{Si,Si} = 23 \times 10^{-20} J$ [156], $A_{SiO_2,SiO_2} = 20 \times 10^{-20} J$ [156], $A_{sil,sil} = 7 \times 10^{-20} J$ [157] et $A_{al,al}$ [157]. Les résultats sont resumées dans le tableau 5.2.

Avec ceci nous avons calculé l'allure de $\omega(l)$ représentée sur la fig. 5.9. Notons que $\omega > 0$ pour $l \gg \sigma$, puisque la constante de Hamaker $A_{sil,al,vap}$ est *positive*. $\omega(l)$ décrit donc un système sujet à une transition de mouillage du premier ordre [12, 13]. Ceci a été vérifié expérimentalement pour les alcanes sur une surface silanisé [31]. La forme de ω montre aussi que la contribution dominante à τ vient des interactions à courte portée, puisque la barrière répulsive due aux forces dispersives est assez faible.

Nous avons aussi représenté en traits pointillés (fig. 5.9), l'allure de ω pour le décane sur une surface de silicium oxydée *non silanisée*. Elle correspond à une situation de mouillage complet en accord avec l'expérience. Ceci indique que le potentiel défini par les expressions 5.2 et 5.3 décrit convenablement le propriétés de mouillage mesoscopiques et macroscopiques du système étudié.

Nous avons ensuite calculé le profil de l'interface liquide $\bar{l}(x)$ qui minimise la contribution de ligne Ω_l du grand potentiel du système (*cf* §1.4 et [13]). $\bar{l}(x)$ a été déterminé dans l'approximation locale [14] par résolution numérique de l'équation

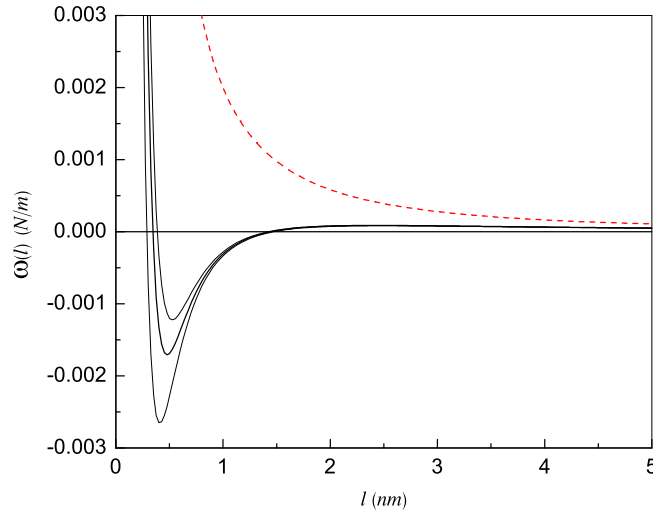


Figure 5.9 – Potentiel efficace $\omega(l)$ pour trois alcanes ($n=9,10,12$) sur une surface de silice silanisée; en trait pointillé le même potentiel pour le décane sur la silice nue.

différentielle nonlinéaire (1.20) :

$$\frac{d\omega}{dl} = \gamma \frac{l''}{\sqrt{(1 + l'^2)^3}}. \quad (5.4)$$

Le résultat pour le décane est représenté en fig. 5.10. Successivement nous avons déterminé encore numériquement les différentes contributions de τ par intégration numérique des expressions (1.16-1.19). Leur somme donne τ_∞^{theo} , la tension d'une ligne triple de courbure nulle, que nous avons comparé aux mesures expérimentales (cf tab. 5.3).

Notons que les valeurs τ^{exp} ont été mesurées pour des lignes triples de courbure $0.1\mu m^{-1} \lesssim \kappa \lesssim 10\mu m^{-1}$ (cf fig. 5.7). Nous avons néanmoins calculé (comme décrit dans les références [40, 39]) que l'effet de la courbure de la ligne ne devient important que pour $\kappa \gtrsim 10\mu m^{-1}$ et il est donc négligeable dans notre cas. Ceci implique aussi que ce même effet ne peut pas expliquer la non-linéarité des données.

Théoriquement on trouve bien des valeurs de τ négatives mais environ deux ordres de grandeur plus petites en module que les valeurs expérimentales. Il est clair que la variation d'angle de contact observée est difficilement interprétable en termes des *seules* interactions dispersives entre le liquide et le substrat. Nous croyons donc

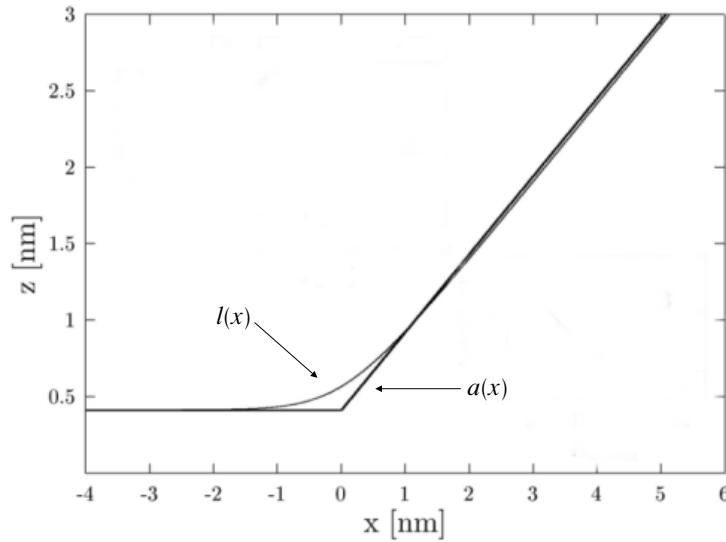


Figure 5.10 – Profil calculé $l(x)$ d’une goutte macroscopique de dodécane sur une surface silanisée ; $a(x)$ représente le profil asymptotique de l

n	τ^{exp}	τ_{∞}^{theo}
9	$-(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-10} N$	$-1.04 \times 10^{-12} N$
10	$-(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-10} N$	$-1.52 \times 10^{-12} N$
12	$-(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-10} N$	$-2.33 \times 10^{-12} N$

Tableau 5.3 – Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de τ .

que, contrairement à l’hypothèse de départ, les inhomogénéités du substrat, bien que faibles, ne sont pas négligeables [21]. Ces hétérogénéités contribuent de manière essentielle à la diminution de θ aux petites échelles. Dans la suite nous présenterons d’autres preuves expérimentales en faveur de cette hypothèse.

5.3.1 Comparaison avec la littérature

La tension de ligne a été mesurée avec différentes techniques, pour un grand nombre de systèmes solide-liquide-vapeur. Les valeurs obtenues peuvent être soit positives que négatives et comprises entre 10^{-12} et $10^{-5} N$ [9]. Comme nous l’avons déjà fait remarquer cela est dû vraisemblablement à l’hétérogénéité des substrats solides employés au cours de ces expériences. A notre connaissance très peu de mesures ont été réalisées sur des surfaces dont l’homogénéité et la faible énergie ont été vérifiées. En particulier un seul travail, par Law et al. [31], traite de la mesure de la tension de ligne de l’octane sur une surface silanisée. Les gouttes sont condensées

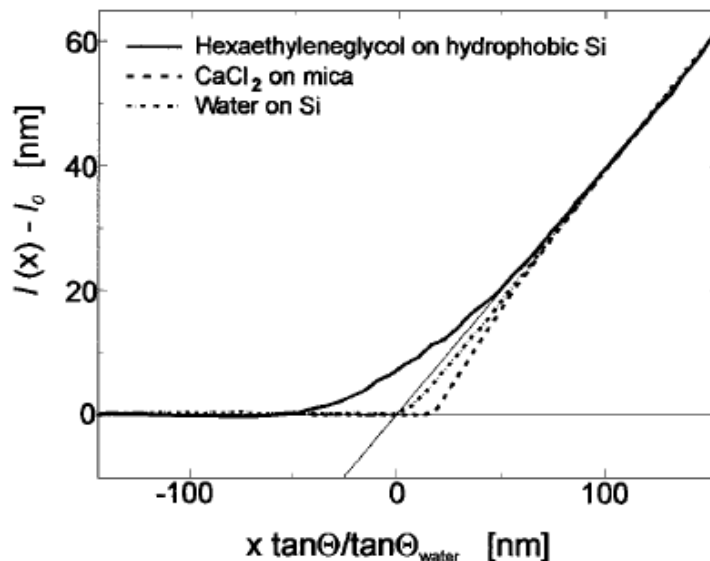


Figure 5.11 – *Distorsion du profil de gouttes près de la ligne triple pour différents couples liquides-substrat, observée en mode IC-AFM (l'échelle verticale est normalisée, d'après la réf. [11]).*

directement sur le substrat par nucléation, puis l'angle de contact et le rayon de base sont mesurés par microscopie optique interférentielle en réflexion. Ceci permet d'obtenir τ pour une température donnée. L'étendue de la mesure est néanmoins inférieure à celle accessible par AFM puisque la mesure de θ n'est possible que pour de gouttes de taille supérieure à quelques dizaines de microns.

Les auteurs ont observé l'allure de τ à l'approche de la transition de mouillage, qui pour ce système se situe à $T = 45.4^\circ\text{C}$. Loin de la transition ils trouvent $\tau \simeq -5 \times 10^{-10} \text{ N}$ qui est une valeur parmi les plus faibles mesurées par des techniques de microscopie optique [9]. Notons que dans la section précédente nous avons obtenu des valeurs comparables de τ par les fits linéaires (peu satisfaisants) des données de la fig. 5.7. Law et collaborateurs ont interprété leurs mesures selon le modèle de déplacement d'interface [12], avec une expression phénoménologique *ad hoc* pour ω , sans obtenir d'accord quantitatif cohérent avec la théorie. Ils ont donc soupçonné l'effet d'une hétérogénéité du substrat [31, 158].

Ceci provient du fait que, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, toute expression de ω caractérisée par des *seules forces dispersives* entre liquide et substrat solide ne peut pas produire de tension de ligne de module supérieure à 10^{-11} N avec un choix réaliste des paramètres du modèle, notamment la valeur de la constant de Hamaker du système.

Des valeurs de τ de l'ordre de $10^{-10}N$ ont été récemment obtenues par des méthodes AFM mais sur des systèmes différents de celui étudié ici. Par exemple Herminghaus et coll. [11] ont mesuré la distorsion de la ligne triple de gouttes de taille micrométrique sur des surfaces présentant des domaines hydrophiles/hydrophobes alternés [115]. Les parties hydrophobes sont constituées (comme dans notre cas) par des monocouches de silane sur silice tandis que les parties hydrophiles sont composées de silice nue. La dépendance de θ en fonction de la courbure locale de la ligne triple est interprétée selon l'équation de Young modifiée. De cette manière les auteurs en déduisent [11] $\tau = -3 \times 10^{-10}N$ pour l'héxaéthylène glycol (sur la partie hydrophobe du substrat) et $\tau = -8 \times 10^{-11}N$ pour l'eau (sur la partie hydrophile). Ils affirment que ces valeurs de tension de ligne sont compatibles avec les prévisions théoriques bien qu'ils ne présentent pas de comparaisons quantitatives avec un des modèles proposés dans la littérature.

Pour légitimer ces résultats, Herminghaus et al. [11] arguent plutôt du fait qu'on obtient les mêmes valeurs de τ par une méthode différente qui consiste à mesurer par AFM le profil des gouttes près de la ligne triple, $l(x)$. Par (5.4), ceci permet de déduire directement ω donc τ . Ce type d'approche est néanmoins plus susceptible d'artefacts expérimentaux (effets de convolution pointe AFM-échantillon, perturbations de l'interface liquide, voir le chapitre 3 pour le détail). Une particularité frappante des mesures de Herminghaus et al. [115] est la déformation du profil des gouttes près de la ligne triple, pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres (*cf* fig. 5.11). Nous avons montré que cette déformation, de l'ordre de τ/γ , ne dépasse pas quelques nm dans le cas où les interactions à longue portée liquide-substrat soient de nature purement dispersive (*cf* la fig. 5.10).

Dans une autre expérience, utilisant encore des méthodes de microscopie à sonde locale, Salmeron et Rieutord [10] avaient également constaté une dépendance entre angle de contact et taille de gouttes d'acide sulfurique déposées sur mica. Ces auteurs ont eux aussi interprété leurs résultats par l'effet de forces à longue-portée entre liquide et substrat sans pourtant obtenir un accord satisfaisant avec la théorie.

Pour résumer, l'interprétation de nos mesures en termes d'une tension de ligne donne des valeurs de τ parmi les plus petites mesurées sur des surfaces solides et comparables en module avec celles obtenues sur le même système par d'autres expérimentateurs. Mais, sur la base de calculs détaillés nous avons constaté que la "tension de ligne" ainsi mesurée est trop importante pour être l'effet des seules forces dispersives. Ce désaccord, déjà remarqué dans le passé par certains expérimentateurs, a été justifié en termes d'effets parasites sans pourtant mettre en cause l'utilité du concept même de tension de ligne.

Notre conviction est que, pour des situations de mouillage caractérisées par de seules forces dispersives, la tension de ligne ne peut être importante qu'aux échelles de l'ordre de 1 à 10nm. Au-dessus, les fluctuations de θ sont dominées par les hétérogénéités mineures du substrat comme nous le montrons ci-dessous.

5.4 Discussion des résultats : effet des hétérogénéités du substrat

Nous avons déjà fait remarquer au § 5.3 l'allure non-linéaire des nos données dans le plan $(\cos \theta, 1/r)$. Cet effet a été déjà observé sur différents systèmes par de nombreux expérimentateurs et attribué, entre autres, aux hétérogénéités physico-chimiques du substrat [159, 160]. Dans cette section nous essayerons d'identifier ces imperfections et de montrer comment elles peuvent rendre compte de la variation de θ observée.

5.4.1 Défauts mésoscopiques des monocouches d'OTS

Le fait que les substrats silanisés aient un hystérésis de l'angle de contact faible mais mesurable démontre que ces surfaces sont faiblement hétérogènes. Physiquement ces hétérogénéités correspondent aux défauts structuraux mésoscopiques des monocouches. Comme nous l'avons montré au § 5.1.1 ce désordre est une conséquence du processus de formation de la monocouche résultant de deux mécanismes antagonistes : une formation rapide d'îlots denses de molécules ordonnées et une adsorption plus lente de monomères dans les régions du substrat comprises entre les îlots.

Ces régions pourraient présenter un certain nombre de défauts structuraux résultant d'un mauvais "remplissage". Nous avons donc réalisé des images AFM (en mode IC) dans le but de mettre en évidence ces défauts. Bien que l'AFM en général ne fournisse que des informations topographiques nous avons montré (chapitre 3 et § 5.1.1) que le signal de phase peut également donner des informations supplémentaires concernant certaines propriétés physiques locales de l'échantillon telles que l'adhésion. Nous présentons respectivement en figs. 5.12a et b une image de topographie et de phase d'une monocouche d'OTS préparée par immersion de 1^h30^{min} (voir § 5.1.1 pour les détails).

La résolution latérale de cette image est inférieure à 10nm, ce qui nous permet de mettre en évidence de petites dépressions de taille variable entre 20 et 50 nm visibles comme des taches noires dans la fig. 5.12a. Comme expliqué au § 5.1.1, il

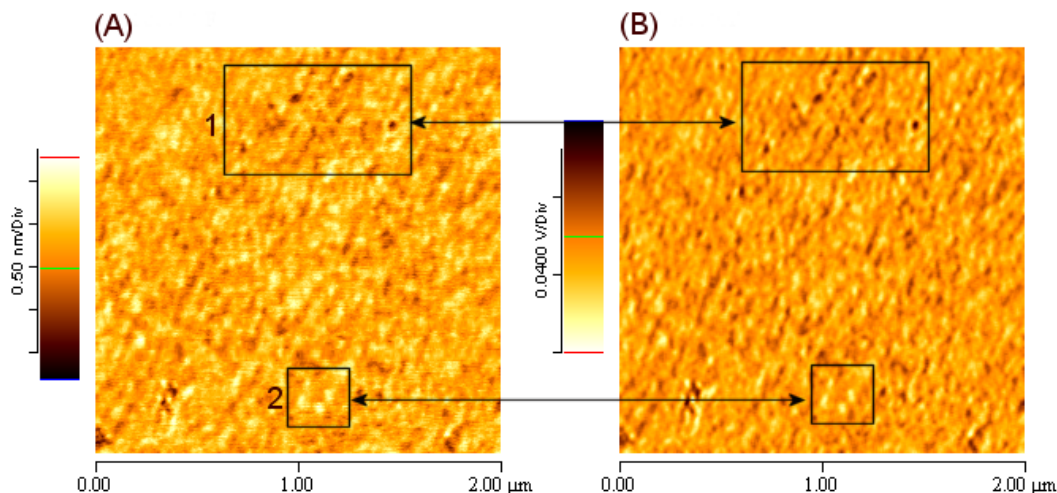


Figure 5.12 – Image IC-AFM de topographie (a) et phase (b) d’une monocouche d’OTS complète. Les petites ($\sim 10\text{nm}$) dépressions de la couche visibles en (a) montrent un contraste de phase plus important en (b). L’échelle verticale de l’image (b) est inversée.

s’agit de zones moins denses de la couche puisque le retard de phase correspondant à ces régions (cadre 1 en fig. 5.12b) est plus grand que la moyenne du substrat (notons que l’échelle de gris de la fig. 5.12b a été inversée). Vraisemblablement ces parties de la couche agissent comme des défauts de mouillage mésoscopiques.

Au contraire certains domaines de taille environ 50 nm visibles en fig. 5.12a (cadre 2), présentent un retard de phase plus faible que la moyenne, indice d’une compacité plus importante.

Ces observations nous aident à corréler détails topographiques et hétérogénéités du substrat, ce qui est utile pour obtenir des informations sur la distribution spatiale des défauts chimiques. Des techniques directement sensibles à l’ordre moléculaire, telles que la diffusion de rayons X sous incidence rasante ou la spectroscopie infrarouge en transformée de Fourier, ne sont pas exploitables dans ce cas à cause de leur résolution spatiale limitée. Sur la base de ce résultat nous supposons donc que les couches de silane présentent des *défauts chimiques de taille mésoscopique* qui peuvent sensiblement affecter les mesures de mouillage à une échelle inférieure au micron².

²Nous avons supposé négligeables les effets dus à la faible rugosité des surfaces silanisées (quelques Ångströms r.m.s. voir § 5.1.1).

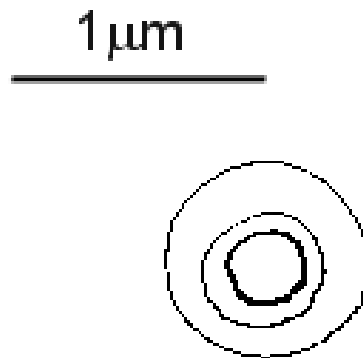


Figure 5.13 – *Evolution de la ligne triple d’une goutte en train de s’évaporer. Notons l’asymétrie plus prononcée du profil intermédiaire induit par la distribution locale des défauts.*

5.4.2 Mouillage de surfaces faiblement hétérogènes

Nous imaginons donc le scénario suivant pour expliquer nos observations : les gouttes d’alcane se condensent sur les parties les plus hydrophiles du substrat agissant comme sites de nucléation mésoscopiques. Pour les surfaces réelles la présence de sites actifs est d’ailleurs responsable des désaccords entre les seuils de nucléation observés et ceux prévus théoriquement. Les gouttes mouillant davantage les défauts possèdent un angle de contact plus faible que celui mesuré macroscopiquement sur les surfaces silanisées. Ceci expliquerait pourquoi θ diminue avec la taille des gouttes [21].

Bien sur la présence de défauts induit des distorsions de la ligne triple que nous avons observé expérimentalement. Par exemple la fig. 5.13 montre l’évolution de la ligne triple d’une goutte lors de l’évaporation. Notons que la configuration de la ligne change pour suivre les différentes distributions de défauts qu’elle rencontre lors de son rétrécissement. Comme nous le montrerons en détail dans la section suivante cette distorsion est toutefois faible ce qui explique pourquoi l’hystérésis de l’angle de contact mesuré pour des gouttes de taille $10 - 0.1 \mu m$ est aussi modeste ($\approx 1^\circ$ voir §5.2.1). Cette situation de mouillage correspond au cas d’“hétérogénéités faibles” décrit par Joanny et de Gennes [16].

En première approximation nous avons donc négligé la distorsion de la ligne et supposé que, selon sa position sur le substrat, chaque goutte mouille des régions d’énergie de surface différentes. Ainsi l’angle de contact moyen mesuré est une moyenne sur l’aire de base de la goutte. Cette approche basée sur de simples considérations énergétiques rappelle celle de Cassie et Baxter [161] sauf que ici nous

minimisons l'énergie de gouttelette sur une distribution donnée de défauts, sans moyenne.

D'abord nous avons supposé que la partie ordonnée de la couche avait un paramètre d'étalement S_1 (correspondant à celui d'une surface exposant des groupes méthyles) et que les défauts avaient un coefficient d'étalement S_2 (correspondant à une surface exposant des groupes CH_3 et CH_2). Le coefficient d'étalement du substrat s'écrit :

$$S(x, y) = \begin{cases} S_1, \forall (x, y) \in A - D \\ S_2, \forall (x, y) \in D \end{cases}$$

A étant une région donnée du substrat et D la partie de A occupée par les défauts. L'énergie libre d'une goutte mouillant cette surface s'écrit, si l'on néglige la distorsion de la ligne et l'effet des forces dispersives³ :

$$F = \pi r^2 \gamma \frac{(1 - \cos \theta)^2}{\sin^2 \theta} - \pi r^2 \{[1 - p(r)]S_1 + p(r)S_2\}. \quad (5.5)$$

où $p(r)$ est la fraction de la surface mouillée (d'aire πr^2) occupée par les défauts et θ l'angle d'une goutte sphérique.

La valeur de θ à l'équilibre peut être calculé par minimisation numérique de F quand la densité spatiale des défauts est connue. Nous avons estimé cette densité de deux façons. Une consiste à générer une distribution de défauts de taille et corrélation spatiale données ; l'autre fait appel aux images AFM du substrat silanisé telles que la fig. 5.12a,b, pour identifier la position des défauts isolés. Dans ce cas les images de topographie sont soumises à un "seuillage" pour déterminer la position et la taille des éventuels trous dans la monocouche. Cela conduit à des images binaires (fig. 5.14b) composées de taches noires sur fond blanc. Le blanc correspond à la partie dense du substrat de coefficient d'étalement S_1 et le noir aux défauts avec $S = S_2$.

Dans ces simulations numériques nous avons donc deux paramètres ajustables : la taille des défauts et leur intensité définie par le coefficient d'étalement S_2 . S_1 est déterminé expérimentalement à partir des données de la fig.5.2. Puisque les défauts correspondent aux parties moins denses de la couche exposant des groupes CH_3 et CH_2 , leur énergie de surface est comparable à celle du polyéthylène ($\gamma_c = 31 \text{ mN/m}$ [51]). Ceci implique $S \gtrsim 0$ pour tous les alcanes.

Nous avons choisi pour la densité des défauts une valeur de 1 : 9 de façon à obtenir des taches de taille mésoscopique (fig. 5.14b). En suite nous avons fixé S_2 et calculé, par minimisation numérique de (5.5), l'angle de contact d'équilibre d'un

³Ceci est justifié dans notre cas puisque, comme nous l'avons montré au § 5.3, l'effet des forces dispersives est négligeable à l'échelle de nos expériences.

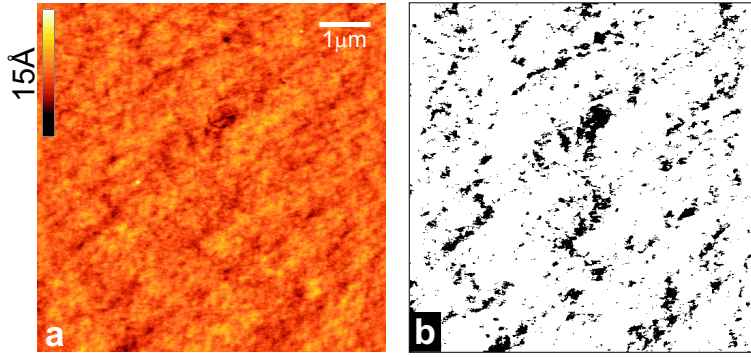


Figure 5.14 – (a) Image AFM d'un substrat silanisé et (b) distribution de défauts de mouillage (b) générée par seuillage de l'image (a) . Selon ce scénario les défauts de coefficient S_2 correspondent aux dépressions de la monocouche.

nombre $n = 2000$ de gouttes, de volume donné V_n , distribuées uniformément sur la surface de la fig. 5.14b. De ces n valeurs nous avons retenu les $m = 50$ plus petites qui correspondent aux sites de nucléation les plus favorables du substrat. Finalement θ est calculé comme la moyenne de ces 50 valeurs.

Sur la fig. 5.15 nous reportons le résultat d'une simulation correspondant à $S_2 = 0,5 \text{ m N/m}$. Avec ce choix du paramètre d'étalement des défauts, l'allure des données est bien reproduite pour tous les alcanes étudiés.

Bien entendu, nous ne prétendons pas obtenir des ajustements univoques des mesures. Le but de ces simulations est plutôt de montrer que l'effet des hétérogénéités peut mimer celui d'une tension de ligne.

En ce sens nous avons aussi généré numériquement des distributions de défauts de différente corrélation spatiale, pour étudier la relation entre densité d'hétérogénéités et variation de θ . Ces surfaces binaires⁴ sont issues d'un processus de ségrégation de deux espèces dont l'interaction est décrite par un modèle d'Ising. Sur la fig. 5.16a,b sont représentés deux exemples de surfaces dont la fonction de corrélation (à deux points) est calculée en (c). Les simulations montrent que, sur une même plage de valeurs de r , la diminution d'angle de contact est plus importante lorsque les défauts sont plus gros.

A l'aide d'algorithmes numériques plus sophistiqués, on peut aussi tenir compte des déformations de la surface libre de la goutte près de la ligne triple. Dans ce cas l'interface n'a pas une forme sphérique mais elle est libre de se déformer pour minimiser ultérieurement l'énergie du système. De cette façon on peut calculer les distorsions de la ligne énergétiquement les plus favorables. Ce type de minimisation

⁴Ces surfaces nous ont été gentiment mises à disposition par Jérôme Creuze (LURE).

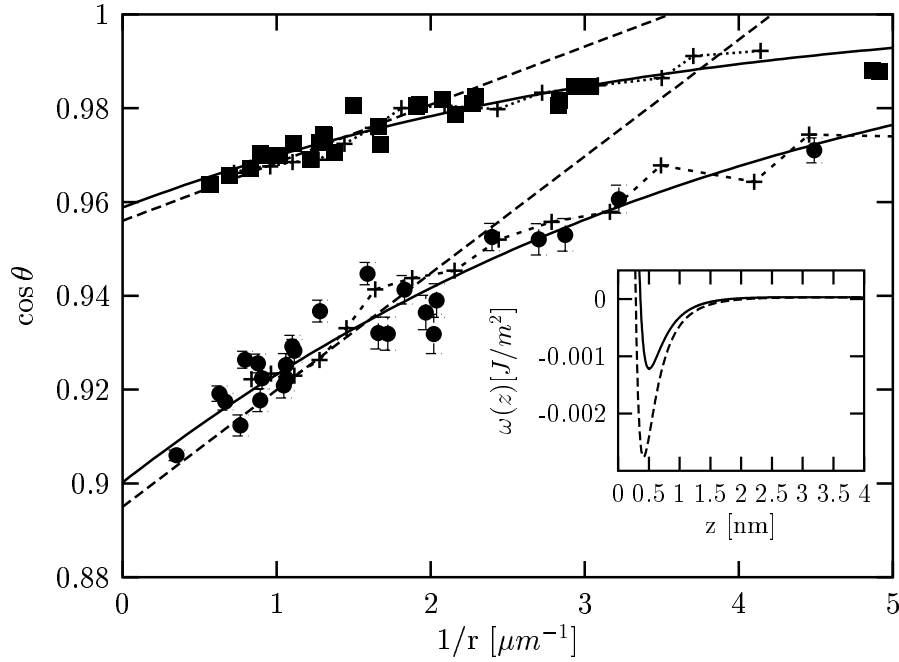


Figure 5.15 – Couples expérimentaux $(\cos \theta, 1/r)$ pour le nonane (carrés) et dodécane (cercles) sur une surface silanisée et simulations numériques correspondantes selon la méthode décrite dans le texte (croix et traits pointillés). Les lignes continues représentent des ajustements des données par l'expression (5.6) ; les lignes pointillées représentent des ajustements avec des droites d'intercepte égale à $\cos \theta_\infty$ (d'après la référence [21]).

est réalisable à l'aide d'un logiciel nommé SURFACE EVOLVER [162]. Nous avons envisagé l'adaptation de ce logiciel au problème de mouillage des surfaces au défauts faibles. Ces calculs sont en cours. Nous avons aussi cherché une relation analytique phénoménologique entre l'angle de contact θ et le rayon de base des gouttes. Pour cela nous avons comparé le rayon expérimental r d'une goutte sphérique d'angle de contact θ et de volume :

$$V = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3\pi r^3 (1 - \cos^2 \theta)^{3/2}},$$

et le rayon r_0 d'une goutte ayant le même volume mais un angle de contact macroscopique θ_∞ (cf eq.5.1). Nous avons trouvé que la différence $\delta r = r - r_0$ est approximativement constante pour un alcane donné (cf fig. 5.17). Sous l'hypothèse $\delta r = \text{constante}$ on peut écrire (à l'ordre le plus bas) :

$$\cos \theta \simeq 1 + (\cos \theta_\infty - 1)(1 - \delta r/r)^6. \quad (5.6)$$

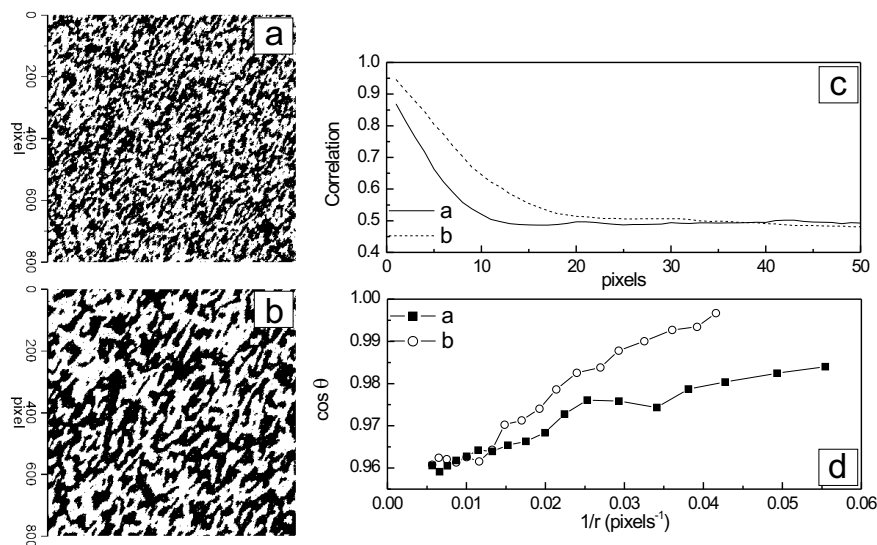


Figure 5.16 – (a,b) Deux surfaces binaires : les défauts correspondent aux parties noires. (c) Fonction de corrélation à deux points des défauts des surfaces a et b. (d) Simulation de couples $(\cos \theta, 1/r)$ pour ces deux surfaces.

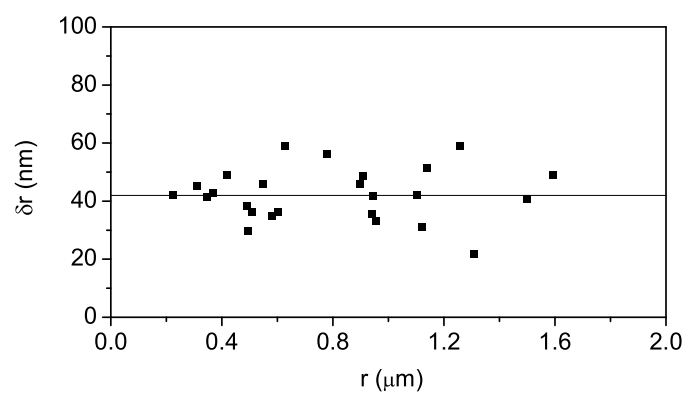


Figure 5.17 – $\delta r = r - r_0$ (voir texte) calculé pour une série de gouttes de dodécane sur une surface silanisée (données de fig. 5.7).

Cette expression décrit convenablement l'allure des données expérimentales (*cf* fig. 5.15) avec δr et $\cos \theta_\infty$ paramètres ajustables. Nous trouvons $\delta r \simeq 41nm$ pour le dodécane, $\delta r \simeq 47nm$ pour le décane et $\delta r \simeq 48nm$ pour le nonane. Ceci est compréhensible si l'on considère que la force de rappel capillaire est proportionnelle à $\sin^2 \theta_\infty$ et donc plus faible pour le nonane. Le fait que δr soit mésoscopique est dû à l'hétérogénéité du substrat. Par le seul effet de la tension de ligne, il est impossible d'expliquer des valeurs de δr plus grandes que $\tau/\gamma \approx 1nm$.

5.5 Analyse de la distorsion de la ligne triple

A partir des images AFM, il est possible d'extraire la forme de la ligne triple et donc sa déviation par rapport à celle d'un cercle parfait. Cette opération est très délicate et demande quelques précautions. Les nonlinéarités du scanner AFM peuvent introduire des artefacts importants. Nous avons montré toutefois que, pour notre microscope, ces effets sont largement corrigés par le système optique dédié (*cf* chapitre 3).

Sur la fig. 5.18 nous montrons la manière dont les distorsions de la ligne triple ont été mesurées. Notons que cette approche est légitimée ici par le fait que les gouttes ont une forme de calotte sphérique peu distordue. L'image d'une goutte (fig. 5.18a) est "seuillée" de façon à extraire les pixels appartenant à la ligne. On détermine aussi la position de l'apex de la goutte qui définit l'origine d'un système de coordonnées polaires. De cette façon, $r(\varphi)$ représente le rayon de base local de la goutte. Si $\langle r \rangle = \sum_i r_i/N$ est le rayon moyen, nous définissons la distorsion de la ligne comme $\eta = r - \langle r \rangle$.

$\ell = \langle r \rangle \varphi$ représente une "longueur" le long de la ligne. De cette manière $\eta(\ell)$, que nous représentons sur la fig. 5.19 pour trois gouttes de tailles différentes, mesure la distorsion de la ligne triple. Dans le cas des faibles hétérogénéités décrites par de Gennes et Joanny [16] il n'y a pas d'hystérésis mais la ligne est faiblement distordue avec une allure "diffusive" similaire à la trajectoire d'une particule soumise à un mouvement Brownien :

$$\langle (\eta(\ell) - \eta(0))^2 \rangle = D\ell,$$

où D est le coefficient de diffusion. Nous avons calculé la statistique des lignes de fig. 5.19 sans pourtant pouvoir mettre clairement en évidence une loi d'échelle avec un exposant $1/2$. D'ailleurs on voit bien sur la fig. 5.19 que la ligne n'a pas tout à fait des fluctuations de type diffusif. C'est possible que ces fluctuations soient très

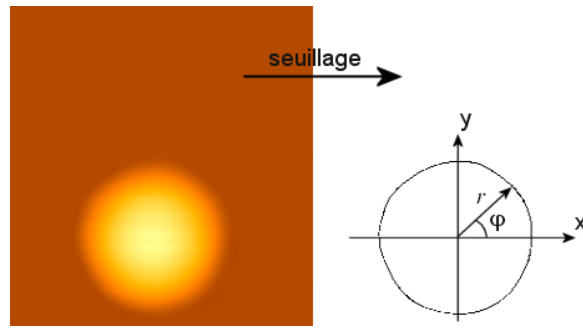


Figure 5.18 – (a) Extraction de points appartenant à la ligne triple par seuillage des images AFM. (b) Représentation de la ligne en coordonnées polaires centrées sur l'apex de la goutte.

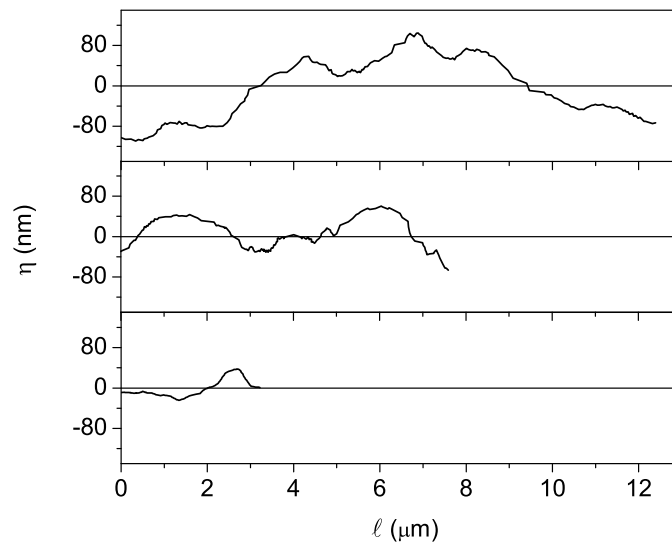


Figure 5.19 – Distortion de la ligne triple de trois gouttes de décane de tailles différentes, sur une surface silanisée.

faibles (de l'ordre de quelques nm) et donc en dessous de la résolution spatiale de l'AFM.

Nous avons aussi calculé $w(L)$, la rugosité quadratique moyenne de la ligne sur de traits de longueur L . Selon les prévisions de Robbins et Joanny (RJ) [17] $w \sim L^\alpha$, avec $\alpha = 1/2$ ou $\alpha = 1/3$ selon que L soit inférieur ou supérieur à une certaine longueur caractéristique L_c qui dépend de la longueur de corrélation des défauts du substrat et des fluctuations du paramètre d'étalement S (*cf* § 1.5.2). Toutefois, en aucun cas, nous retrouvons l'un de ces exposants. Cela indiquerait que nos substrats présentent bien des défauts faibles mais pas petits et non corrélés (au moins aux échelles considérées ici) comme dans le modèle (RJ). Cela n'est pas surprenant puisque la couche silane s'achève par croissance d'îlots fractals : on s'attend à trouver des défauts de taille très variable et peut être plus concentrés sur certaines régions du substrat.

5.6 Mouillage de monocouches d'OTS incomplètes

Nous avons montré au § 5.1.1 par des mesures AFM et d'angle de contact macroscopique, que les monocouches d'OTS incomplètes sont des surfaces hétérogènes composées de domaines denses oléophobes séparés par des régions moins denses oléophiles. Il est aussi intéressant d'étudier le mouillage microscopique de ces surfaces et de comparer les résultats obtenus aux couches complètes.

Sur la fig. 5.20 les images non-contact AFM montrent qu'après exposition de la surface aux vapeurs d'alcane, une mince couche de liquide d'épaisseur de quelques nm se condense dans la région comprise entre les îlots denses. Ceci confirme l'hypothèse, souvent évoquée au cours de ce chapitre, concernant l'oléophilie des parties désordonnées de la couche. Par la suite, on observe la nucléation de gouttelettes sur la surface. Contrairement aux cas des couches complètes (*cf* fig. 5.3) ces gouttes sont asymétriques avec une ligne de base assez distordue (fig. 5.20b). Dans ce cas l'angle de contact local varie considérablement le long de la ligne (fig. 5.21). Pour cette goutte nous mesurons des valeurs comprises entre 11° et 15° , nettement plus petites que les valeurs macroscopiques d'avancée et reculée pour le dodécane, respectivement de $23 \pm 0.3^\circ$ et $18,4 \pm 0.3^\circ$. Ceci est encore dû au fait que les gouttes se condensent sur les parties oléophiles du substrat qu'elles mouillent davantage quand leur taille est comparable à celle des défauts.

Sur ces surface hétérogènes nous avons aussi testé la validité de l'équation de Cassie :

$$\cos \theta = p \cos \theta_1 + (1 - p) \cos \theta_2, \quad (5.7)$$

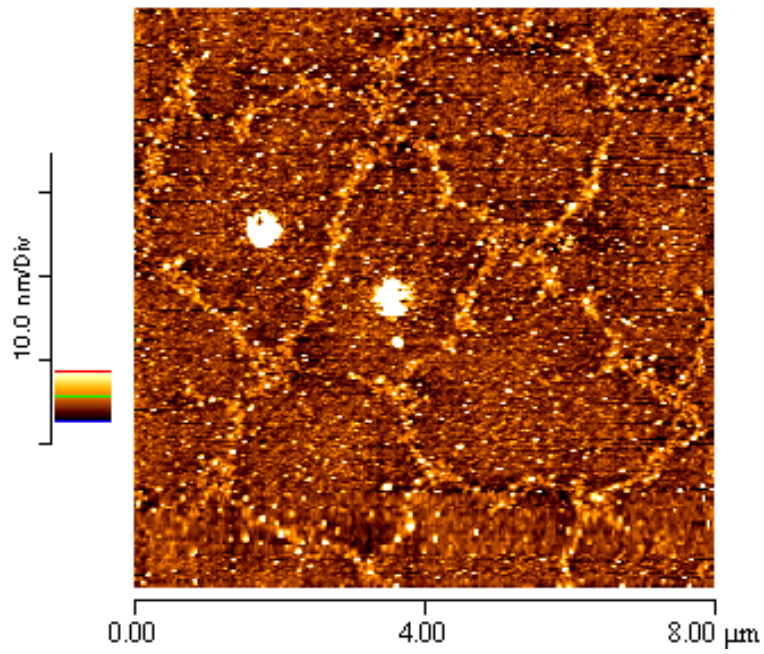


Figure 5.20 – Images NC-AFM illustrant la condensation de dodécane sur les parties oléophiles d'une couche d'OTS incomplète.

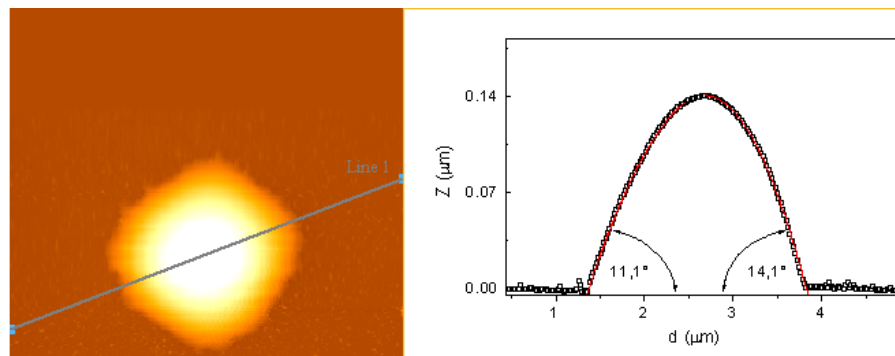


Figure 5.21 – Mesure d'angle de contact local pour une goutte asymétrique.

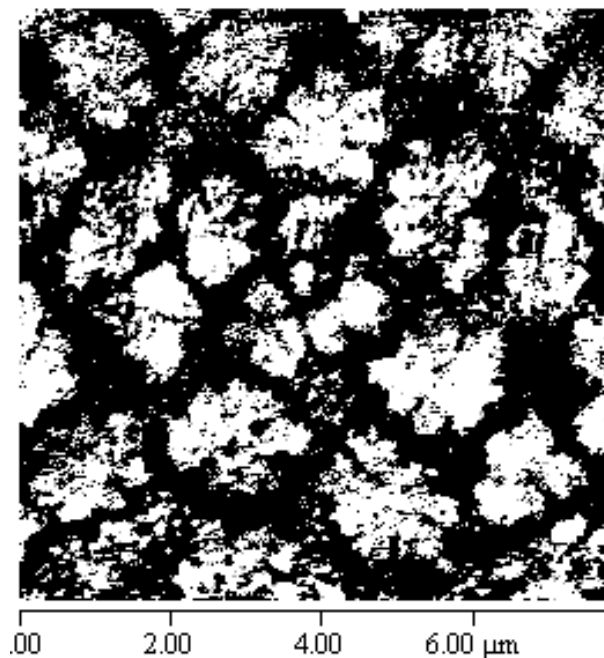


Figure 5.22 – *Le seuillage de l'image de fig. 5.1a permet d'estimer un taux de couverture des défauts égale à 0.5.*

où p est la fraction de surface occupée par les îlots denses oléophobes caractérisés par un angle de contact θ_1 que l'on suppose égal à la valeur mesurée pour la couche homogène (données de fig. 5.2). $(1 - p)$ est la fraction occupée par les régions moins denses oléophiles pour lesquelles $\theta_2 \simeq 0^\circ$. Suivant la méthode décrite au § 5.4.2, nous avons soumis à un seuillage l'image AFM de la fig. 5.1a ce qui nous permet d'estimer expérimentalement $p \simeq 0.5$ (*cf* fig. 5.22).

L'angle de contact (d'avancée) du dodécane sur les couches complètes vaut $\theta_2 = 32^\circ$ et donc par application de (5.7) on obtient :

$$\cos \theta_{C12} = 0.5 \cos 32^\circ + 0.5 = 0.924 \implies \theta_{C12} = 22.5^\circ,$$

qui est bien l'angle mesuré pour des gouttes de taille millimétrique ($23 \pm 0.3^\circ$, *cf* fig. 5.2) sur les couches incomplètes.

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le mouillage de monocouches d'OTS par les alcanes aux échelles micro- et nano-métriques. Nous avons constaté que les liquides adoptent sur ces surfaces une forme de goutte sphérique avec une ligne de base quasi circulaire, ce qui nous a permis de mesurer leur angle de contact. Par variation contrôlée du volume des gouttes, nous avons trouvé que, jusqu'à une échelle de quelques centaines de nanomètres, l'hystérésis de l'angle de contact reste assez faible ($\sim 1^\circ$) et comparable aux valeurs macroscopiques.

En revanche, l'angle de mouillage diminue sensiblement lorsque la taille des gouttes devient inférieure au micron. Bien que cet effet puisse s'expliquer théoriquement en termes de tension de ligne, à cause des interactions purement dispersives entre les alcanes et les couches de silanes, nous avons montré que ceci n'est pas le cas. Des calculs prenant convenablement en compte les interactions à longue portée prévoient des valeurs de tension de ligne négatives de l'ordre de $10^{-12}N$, beaucoup trop faibles pour expliquer nos observations.

Nous avons donc proposé une interprétation alternative de nos résultats basée sur les effets des hétérogénéités du substrat. Ces imperfections physico-chimiques correspondent aux défauts structuraux mésoscopiques des monocouches de silane, intrinsèques au processus d'auto-assemblage. Les défauts, visibles en AFM comme "trous" de taille nanométrique, possèdent une énergie de surface plus grande que les parties denses de la monocouche et ils agissent comme sites de nucléation. Les gouttes de taille suffisamment petite mouillent davantage ces défauts ce qui explique la diminution d'angle de contact observée aux petites échelles.

Pour valider ce scénario, nous avons schématisé nos substrats comme des surfaces composées de deux espèces de mouillage : l'une correspondant à la couche dense de coefficient d'étalement $S_1 < 0$ et l'autre correspondant aux défauts avec $S_2 \gtrsim 0$. La distribution de défauts a été représentée soit à partir des images AFM des substrats, soit grâce à des simulations numériques.

La corrélation entre angle de contact et taille de goutte sur ces surfaces de "mouillabilité binaire" a été simulée à l'aide d'algorithmes de minimisation numérique. Pour un volume de goutte fixé, l'angle de contact est calculé comme moyenne des valeurs d'équilibre d'un grand nombre de gouttes sphériques réparties uniformément sur le substrat.

Ces simulations reproduisent assez bien la diminution d'angle de contact observée et montrent sa dépendance vis à vis de la corrélation spatiale des défauts.

Finalement, nous avons mesuré expérimentalement les distorsions de la ligne triple sur des monocouches d'homogénéité variable. Nous avons montré que les fluctuations de la ligne ne sont pas compatibles avec une distribution de petits défauts non corrélés du substrat.

Chapitre 6

Mouillage de monocouches d'alcanethiols auto-assemblées sur l'or

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au mouillage de monocouches d'alcanethiols assemblées sur l'or. De cette manière, nous disposons d'informations sur l'homogénéité physico-chimique de ces surfaces à comparer avec les résultats obtenus dans les cas des surfaces silanisées. Bien que le processus d'assemblage des thiols soit intrinsèquement plus ordonné que celui des silanes, les couches résultantes sont plus rugueuses. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir des surfaces d'or très planes à l'échelle du micron. Nous avons donc réalisé des surfaces de rugosité variable pour étudier l'influence de la rugosité sur le mouillage nanométrique.

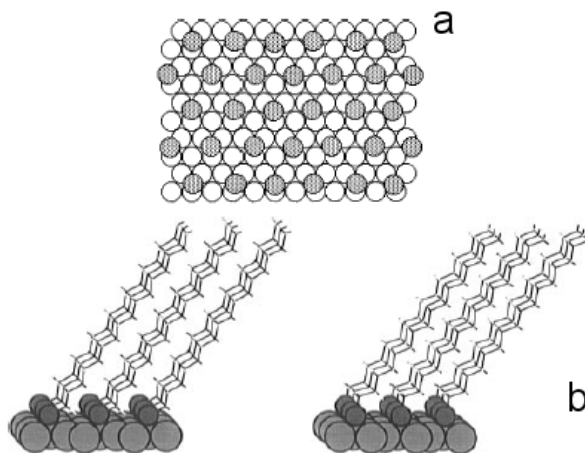


Figure 6.1 – (a) Position des atomes de soufre (cercles pleins) et (b) orientation des molécules d'alcanethiols sur une surface Au (111) (d'après la réf. [44]).

6.1 Auto-assemblage d'alcanethiols sur l'or

Les alcanethiols correspondent aux composés ayant pour formule chimique générale $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, où X est un groupement fonctionnel. Ces composés du soufre ont une grande affinité avec les surfaces d'or et de métaux de transition. Ils s'y adsorbent pour former des monocouches compactes [46]. Ce système est la SAM la plus étudiée et la mieux comprise jusqu'à présent [18, 44, 163].

Aux faibles concentrations en surfactant (1mM), la cinétique de formation de la monocouche comprend deux phases distinctes. La première est très rapide (~ 1 min.) et coïncide avec la chimisorption des alcanethiols sur la surface de l'or par formation des liaisons S-Au. Au terme de ce processus, l'épaisseur de la monocouche atteint 80 à 90% de sa valeur finale. Dans une deuxième phase plus lente (~ 1 h), les chaînes alkyles initialement désordonnées s'organisent sous l'action des forces de vdW attractives chaîne-chaîne pour former un cristal bidimensionnel. L'intensité de ces interactions augmente avec la longueur des chaînes alkyles. Les films correspondant à des valeurs $n < 9$ ont une structure désordonnée.

Sur la surface Au(111) les alcanethiols adoptent une structure hexagonale et la liaison des atomes de soufre est localisée dans les creux entre trois atomes d'or (fig. 6.1a). Les chaînes alkyles sont inclinées d'environ 30° par rapport à la normale de la surface (fig. 6.1b), ce qui confère à la monocouche un bas degré de symétrie orientationnelle. Cela explique la présence de défauts à la frontière entre domaines cristallins (joints de grain).

Le niveau d'ordre remarquable de ces monocouches provient du fait que les molécules de thiols possèdent une certaine mobilité sur la surface d'or, à la différence des molécules de trichlorosilanes sur la silice. Selon un scénario probable [18], les thiols se physisorbent d'abord sur la surface, puis migrent sur de courtes distances avant de former des liaisons S-Au. Il n'est pas exclu non plus que les molécules de mercaptide ($\text{Au-S}(\text{CH}_2)_n\text{X}$) ainsi formées puissent à leur tour migrer ou bien se désorber de la surface. Cette mobilité est activée thermiquement car les couches recuites à l'air à une température comprise entre 60°C et 100°C présentent un nombre moindre de défauts [163].

6.1.1 Préparation des substrats d'or de rugosité variable

Nous avons assemblé des monocouches de dodécanehiols sur une surface d'or polycristallin. Ce substrat métallique est obtenu par évaporation thermique d'or très pur (99,9%) sous ultravide (10^{-6} mbar) sur une surface de mica clivée. La déposition se fait à une vitesse contrôlée de 1 Å/s et l'épaisseur finale de la couche est de 40 nm. La morphologie de la surface d'or ainsi obtenue dépend de la température du mica [164, 165]. A température ambiante, la surface est composée de cristaux d'environ 50 nm de taille latérale séparés par des creux profonds d'environ 10 nm (fig. 6.2a,b). Sur le sommet des cristaux, on observe des marches d'or mono-atomiques orientées selon la direction cristallographique (111) qui correspond à la surface d'énergie minimale. La rugosité globale de ces surfaces, déterminée par microscopie à effet tunnel (STM) est de 4 nm (fig. 6.2b).

Si l'on augmente la température du mica jusqu'à 300°C pendant l'évaporation, on obtient une morphologie similaire mais avec des terrasses et des creux entre les grains plus larges (fig. 6.2c). Ceci est dû à une plus grande mobilité des atomes d'or aux températures élevées, ce qui favorise la fusion des noyaux en grands cristaux bien avant la coalescence du film. A cause des larges dépressions visibles sur la fig. 6.2c ces surfaces ne sont pas adaptées pour nos expériences de mouillage à petite échelle.

Nous avons aussi essayé d'obtenir des surfaces d'or de rugosité plus faible par la méthode de la couche d'or détachée (template stripped gold)[166] (*cf* fig. 6.3a-c). Cette technique consiste à évaporer de l'or sur une surface solide plane à l'échelle atomique (comme du mica, des pastilles de silicium oxydées [167] ou du verre flotté [168]). La surface tient lieu de matrice (master). La surface du master recouverte d'or est ensuite collée sur un autre support solide. Ceci rigidifie la couche d'or et permet sa séparation mécanique du master (stripping, fig. 6.2b,c). La colle utilisée

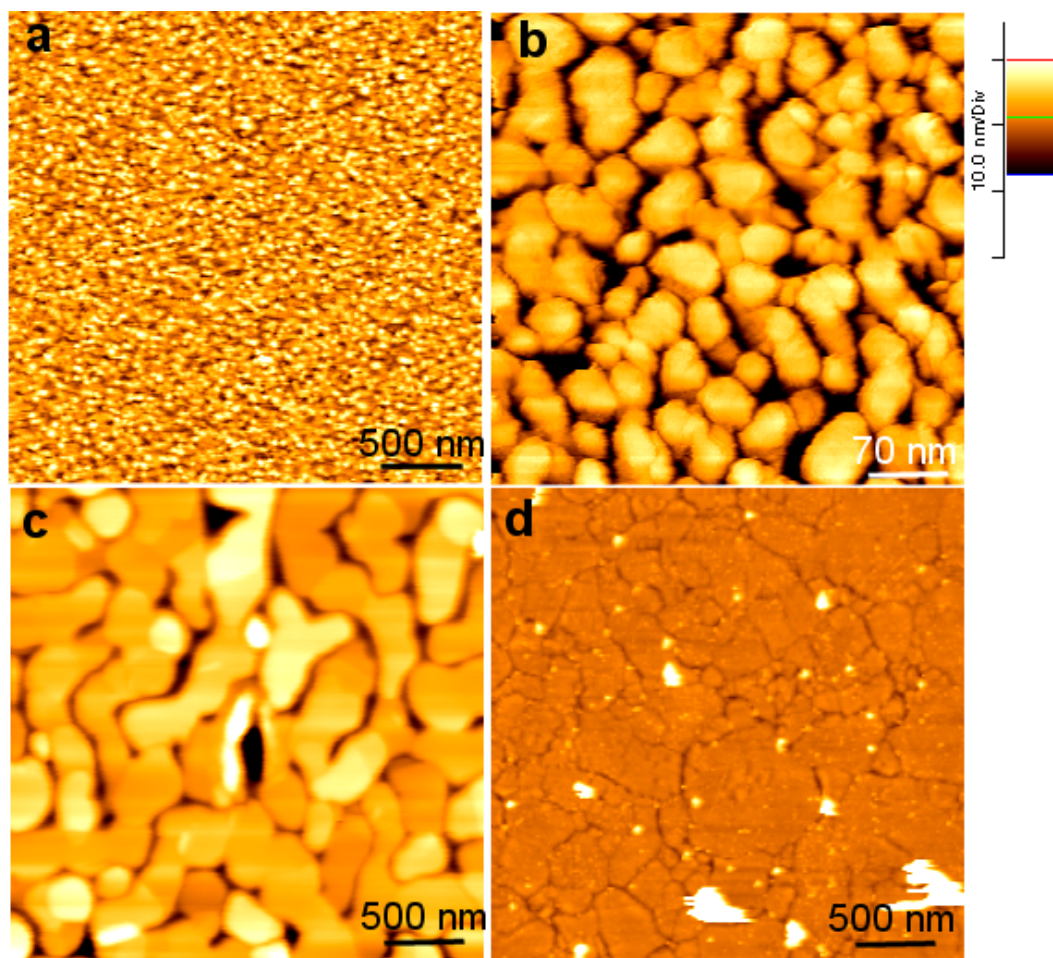


Figure 6.2 – (a) Image C-AFM d'une couche d'or évaporée sur mica à $T=30^\circ\text{C}$. (b) Détail de la même surface observée par STM (c) Image TM-AFM d'une couche d'or évaporée sur mica à $T=300^\circ\text{C}$. (d) Image TM-AFM d'une surface d'or ultraplat obtenue comme décrit dans le texte.

est un élément critique de la méthode. Elle ne doit pas s'altérer ou se dissoudre dans les solvants chimiques composant la solution de thiols dans laquelle le sandwich sera immergé pour former le SAM. Une colle ayant ces caractéristiques est l'EPOTEK-377[169].

La surface obtenue par cette méthode est beaucoup plus lisse que la surface libre d'or évaporée à la même température. La mobilité des atomes d'or augmentant avec la température du substrat, il est possible d'obtenir des surfaces plus planes en chauffant le master pendant l'évaporation, à 300°C par exemple [166, 168].

Nous avons essayé cette technique en utilisant du mica et des pastilles de silicium oxydé comme masters. Toutefois, nous avons constaté que le mica est assez difficile à détacher complètement de la surface d'or car l'adhésion entre les plans adjacent

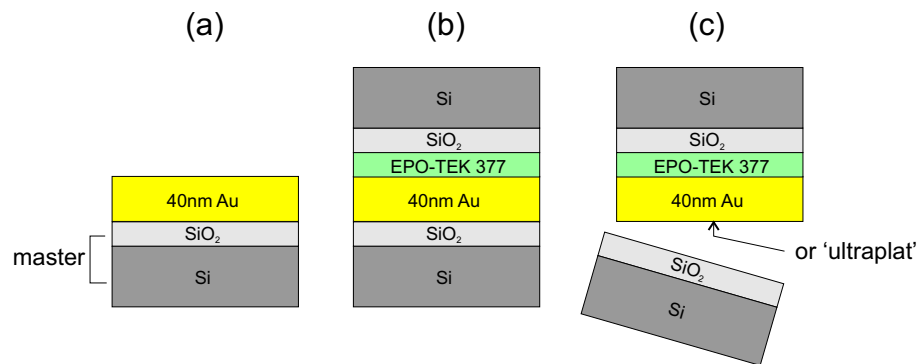


Figure 6.3 – *Procédé de préparation d'une surface d'or ultraplat : (a) évaporation du métal sur le master, (b) collage de la couche sur un support rigide avec un colle epoxy, (c) détachement du master.*

du mica est comparable à celle entre l'or et le mica. Ainsi, pendant le détachement, le mica a tendance à se cliver et il est ainsi difficile d'exposer la surface de l'or.

Au contraire, les pastilles de silicium oxydé sont facilement détachables de la couche [167] et c'est finalement à partir de ce type de matrice que nous avons réalisé les surfaces d'or "ultra-plates" utilisées au cours des expériences de mouillage. Une attention particulière est portée au nettoyage des pastilles de silicium avant l'évaporation, car toute impureté présente sur ces surfaces peut être transférée à la surface de l'or après le stripping. Nous avons procédé à l'oxydation des impuretés organiques présentes sur les pastilles par immersion dans un mélange (7 : 3) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ pendant 30 minutes.

Après évaporation de 110 nm d'or (à une vitesse de $1\text{\AA}/\text{s}$ et une température de 30°C) et détachement de la matrice, on obtient le substrat de la fig. 6.2d . La rugosité de surface est de l'ordre de 1.5 nm.

6.1.2 Greffage de la monocouche

Le greffage de la couche se fait par immersion des surfaces d'or préparées comme décrit au § précédent dans une solution de dodécaneethiols préalablement distillés à 1mM dans l'éthanol ultrapur [49]. Le temps de réaction est typiquement de 24 h. A l'issue de ce processus, les substrats d'or sont oléophobes et les angles d'avancée et reculée macroscopiques de l'héxadécane sur l'or évaporé à 30°C valent respectivement $\theta_a = 46,2 \pm 0,3^\circ$ et $\theta_r = 40,0 \pm 0,3^\circ$. Sur l'or ultraplat on obtient $\theta_a = 45,3 \pm 0,3^\circ$ et $\theta_r = 41,3 \pm 0,3^\circ$. Dans les deux cas les angles d'avancée sont compatibles avec ceux d'une surface exposant des groupements méthyles denses [49]. Le fait que l'hystérésis mesuré sur l'or ultraplat soit plus petit semble être dû à la plus faible rugosité de

ces substrats. Effectivement une augmentation de l'hystérésis avec la rugosité de l'or a été observée par Bain et al. [49] et Abe et al. [170].

6.2 Mouillage des monocouches de thiols sur or rugueux

Nous avons étudié le mouillage par le dodécane de couches de dodécane thiols sur l'or évaporé à $T=30^\circ\text{C}$. Des différences qualitatives évidentes existent par rapport au cas de monocouches de silanes sur silice décrites au chapitre précédent. Ici, les gouttes ne sont pas sphériques et leur ligne de contact est distordue (fig. 6.4a). Ce résultat n'est pas très surprenant car nous avons vu que l'hystérésis macroscopique de ces substrats est plus important que celui des couches silanisées.

Dans le cas de l'or, il est impossible de définir un angle de mouillage unique pour une goutte donnée. Nous avons donc mesuré les angles locaux comme illustré sur la fig. 6.4b,c. On mesure d'abord des profils radiaux de gouttes puis on ajuste indépendamment les deux moitiés par un arc de cercle. Cette mesure donne des valeurs légèrement différentes. En général, pour une même goutte, la différence entre l'angle de contact local maximum et minimum est de $3 \div 4^\circ$. Nous avons remarqué que si l'on ajuste uniquement le sommet du profil de la goutte (fig. 6.4c), l'angle obtenu est égal, approximativement, à la moyenne arithmétique des angles locaux.

Les angles de contact moyens $\langle\theta\rangle$ ainsi définis sont représentés sur la fig. 6.5 en fonction du rayon de base moyen $\langle r\rangle$ pour une série de gouttes. On voit que les valeurs de $\langle\theta\rangle$ sont dispersées sur environ 7° , ce qui est vraisemblablement dû à l'hystérésis de la ligne triple. D'ailleurs, cette valeur est comparable à celle de l'hystérésis macroscopique, qui est d'environ 6° . Il est intéressant de remarquer que $\langle\theta\rangle$ ne montre pas une nette dépendance avec $\langle r\rangle$ contrairement au cas des gouttes de dodécane sur les surfaces silanisées.

Nous avons aussi observé les configurations adoptées par la ligne triple lorsqu'elle avance ou recule. Sur la fig. 6.6a une goutte de dodécane s'évapore lentement et la ligne de contact résultante est accrochée sur un certain nombre de défauts que nous avons indiqués par les flèches. Ce fait est bien visible quand on compare les figs. 6.6a et b. En fig. 6.6c, le volume de la goutte est augmenté et la ligne prend une forme quasi-circulaire. En comparant les profils des gouttes des figs. 6.6b,c on voit que l'angle d'avancée est de 21° et celui de reculée de 17° (fig. 6.6d). Notons aussi que la ligne reste accrochée à gauche sur un défaut et que l'angle local mesuré est de seulement 14° .

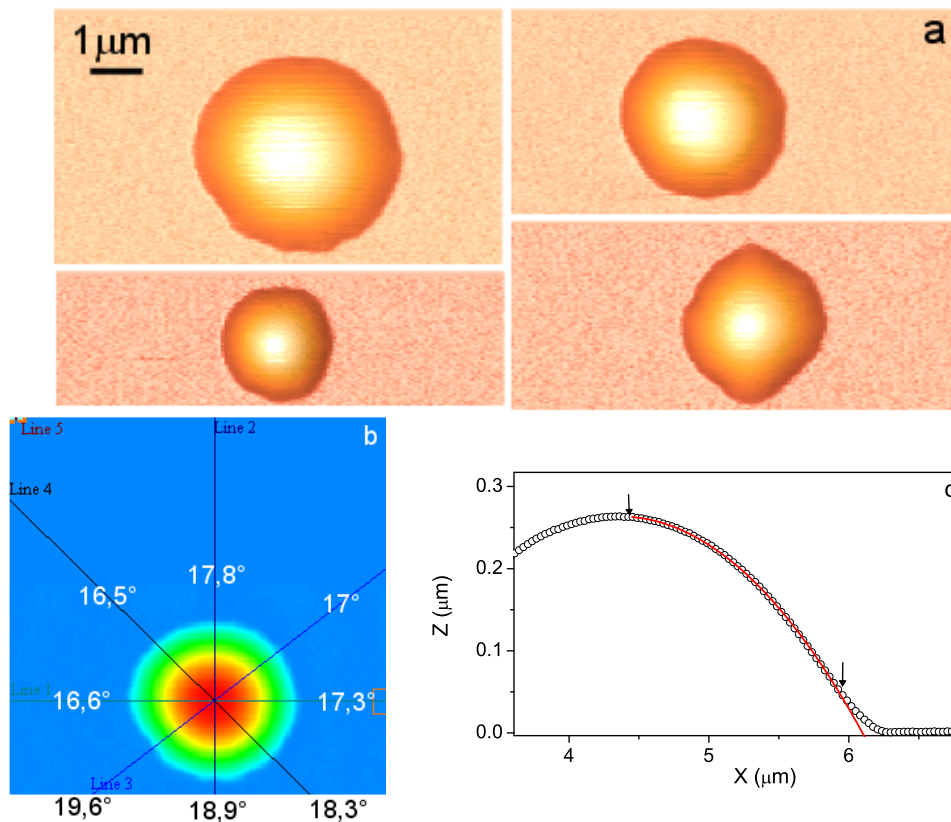


Figure 6.4 – (a) Images NC-AFM de gouttes de dodécane sur monocouche de dodécane thiols assemblée sur la surface d'or de fig. 6.2a,b. (b) Mesure d'angles de contact locale par fit de demi-profils par des calottes sphériques (c).

Une situation similaire est représentée sur les figs. 6.7a-c. Le volume des gouttes a augmenté entre la figure (a) et la figure (b). Par conséquent certains segments de la ligne avancent dans les directions indiquées par les flèches tandis que les autres restent plus ou moins immobiles. Ceci donne lieu à un hystérésis de 7° pour la petite goutte et de 3° pour la grande (c).

Ces observations indiquent que le mouillage de telles surfaces est sensiblement affecté par leur hétérogénéité. Nous croyons que la source la plus importante d'hystérésis de la ligne triple vient de la rugosité du support, qui est relativement importante à l'échelle de nos mesures. Occasionnellement, nous observons aussi un ancrage de la ligne sur des défauts isolés, dû probablement à des défauts chimiques du substrat. Ceci tend à indiquer que l'hystérésis qu'on mesure macroscopiquement sur ces substrats [49] serait dû à sa rugosité mésoscopique, ce qui va à l'encontre de certaines prévisions théoriques [16, 17]. L'hystérésis entre les angles d'avancée et de

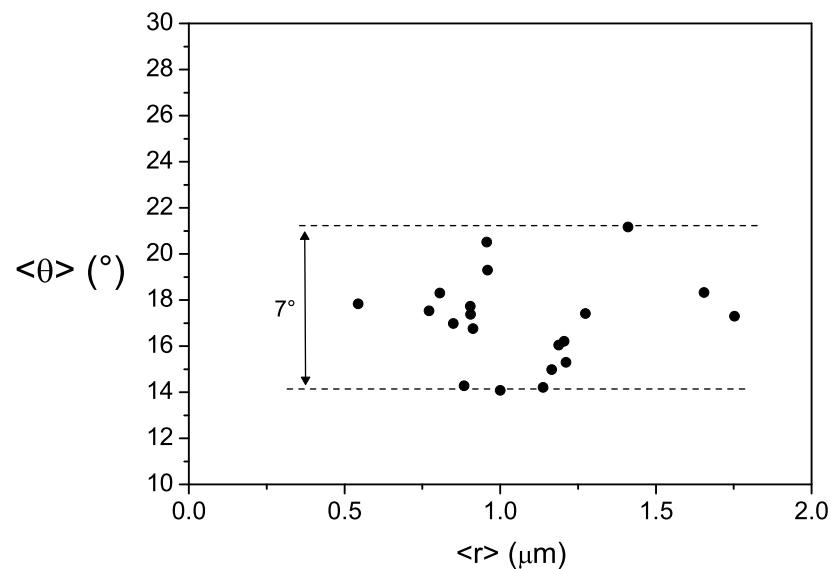


Figure 6.5 – Angle de contact moyen de goutte de dodécane représenté en fonction du rayon moyen. Les valeurs sont très dispersées à cause de l'hystérésis.

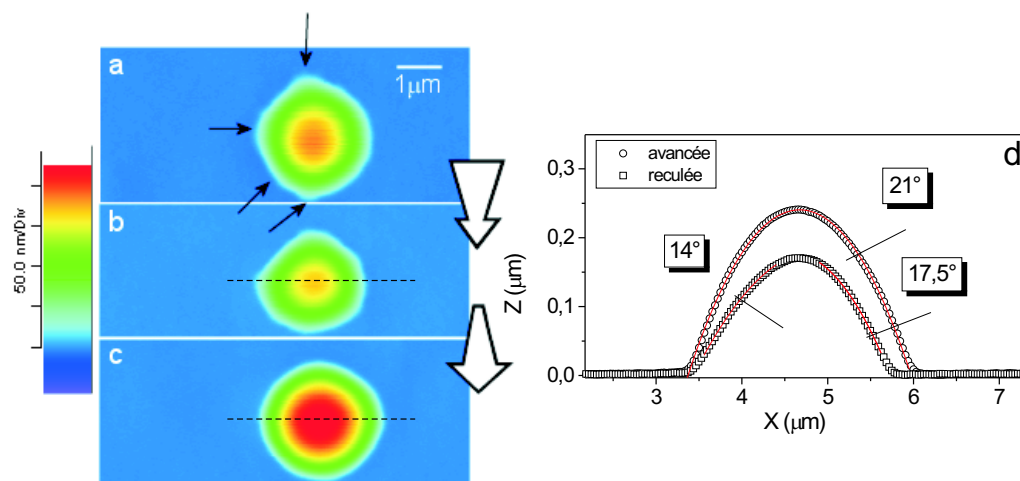


Figure 6.6 – Diminution (a-b) puis augmentation (b-c) du volume d'une goutte de dodécane sur la surface d'or de figs. 6.2a,b passivée avec du dodécane-thiol. (d) Comparaison des profils des gouttes (b) (carreaux) et (c) (cercles).

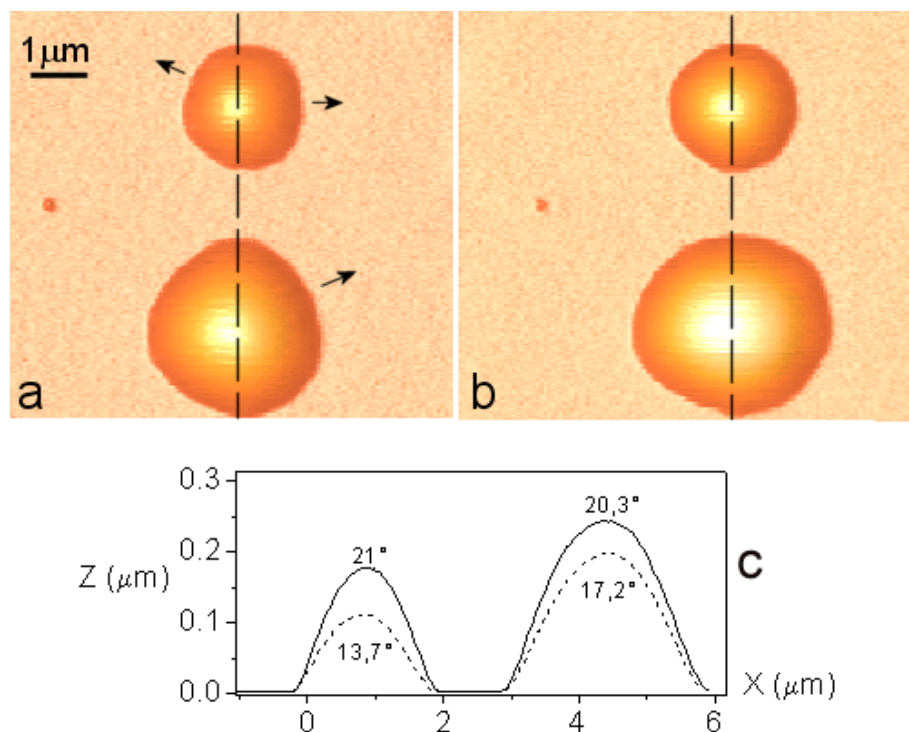


Figure 6.7 – Après augmentation du volume des gouttes en (a) on remarque que seulement certaines portions de la ligne triple, indiquées par les flèches, avancent (b). En (c) on compare les profils des gouttes en (a) (trait pointillé) et (b) (trait continu).

reculée pour des gouttes de taille micronique est d'ailleurs comparable à l'hystérésis macroscopique.

Nous avons remarqué que l'angle d'avancée de gouttes microniques se situe aux alentours de 21° (cf fig. 6.5), ce qui est beaucoup plus faible que l'angle $\theta_{macro} = 33^\circ$ mesuré macroscopiquement sur des substrats secs. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet de la rugosité, non négligeable à l'échelle de nos expériences. A l'aide de l'image de la fig. 6.2b nous pouvons estimer la rugosité du substrat¹ à $r \simeq 1.377$. Mais dans ce cas l'approche de Wenzel [171] n'est pas valide puisque il prévoit un mouillage total :

$$\cos \theta = r \cos \theta_{macro} = 1.377 \times \cos 33^\circ > 1.$$

Il est possible que dans les conditions typiques des mesures AFM, le liquide se condense davantage dans les anfractuosités de la surface et qu'un film d'imprégnation se développe. Selon des considérations énergétiques valides strictement dans le cas macroscopique [172] les gouttes condensées sur un tel substrat "imbibé" possèdent

¹La rugosité calculée ici est définie comme le rapport entre l'aire d'une portion de surface et son aire projetée

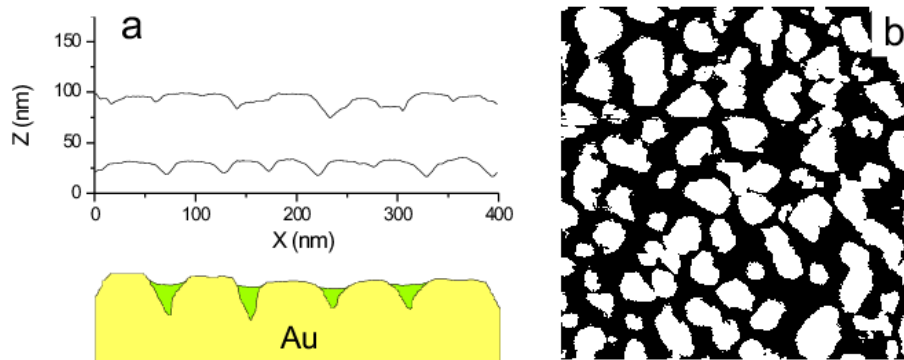


Figure 6.8 – (a) Profils du substrat de fig. 6.2b, notons que les échelles verticales et horizontales sont égales : le liquide se condense davantage dans les pores de la surface (b).

un angle de mouillage plus faible que sur un substrat sec. Ceci pourrait expliquer nos observations. Bien entendu il s’agit d’une conjecture puisque l’application de modèles macroscopiques à notre situation est discutable.

6.3 Mouillage des monocouches de thiols sur or “ultraplat”

Pour mieux comprendre l’effet de la rugosité des substrats sur le mouillage nous avons effectué des mesures similaires, toujours avec du dodécane, sur des couches greffées sur de l’or ultraplat préparées comme décrit au § 6.1.1. A la différence du cas précédent, nous avons généralement observé des gouttes symétriques comme le montrent les figs. 6.9a,b. Mais nous obtenons parfois des gouttes dissymétriques (fig. 6.9c). Si l’on mesure les angles de contact des gouttes symétriques on obtient les valeurs de la fig. 6.10a.

Notons d’abord que θ diminue sensiblement avec la taille de goutte. Les angles de contact plus élevés qu’on mesure sur ces surfaces sont proches des valeurs macroscopiques et nettement supérieurs à ceux obtenus sur les substrats plus rugueux du §6.2 (*cf* fig. 6.5). Ceci est surprenant puisque les deux surfaces devraient être chimiquement similaires. Il est possible que pour ces dernières surfaces moins rugueuses l’effet d’imprégnation décrit précédemment soit moins important et que l’angle de contact des gouttes de taille micronique soit plus proche de celui qu’on mesure macroscopiquement sur les mêmes surface sèches ($\theta_{av}/\theta_{re} = 33^\circ/29^\circ$). La diminution de θ observée est qualitativement similaire à celle des surfaces silanisées (*cf* § 5.2). Nous avons donc comparé les données relatives à ces deux substrats dans le plan

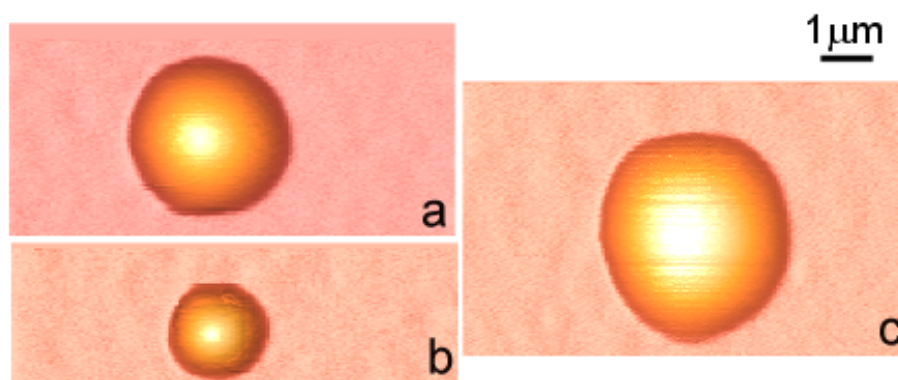


Figure 6.9 – Images NC-AFM de gouttes de dodécane sur une surface d'or ultraplat passivée avec une couche de dodécane thiols.

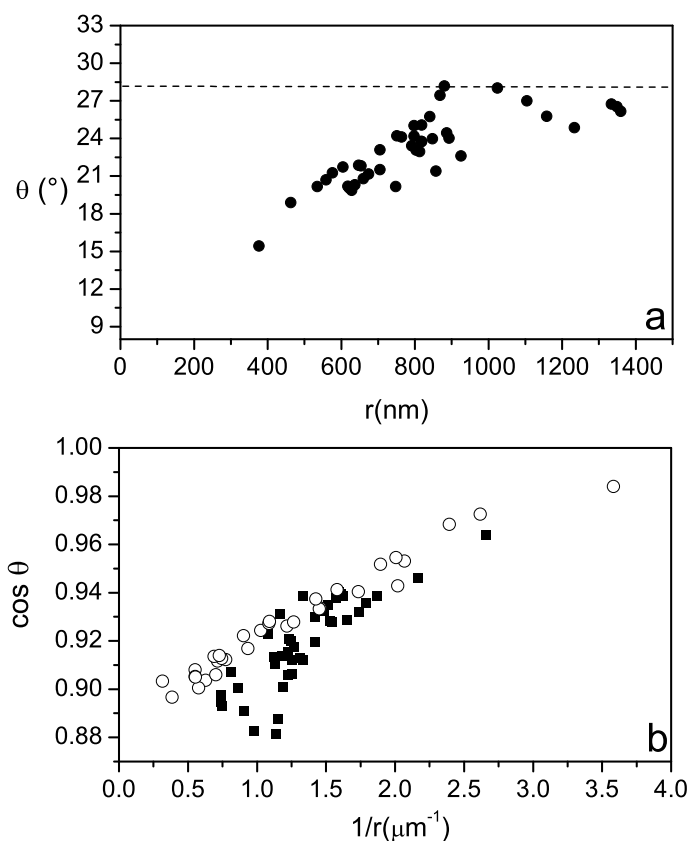


Figure 6.10 – (a) Variation d'angle de contact de gouttes de dodécane sur une monocouche de dodécane thiols sur or ultraplat. (b) Comparaison dans le plan $(\cos \theta, 1/r)$ du mouillage par le dodécane de thiols sur or ultraplat (carreaux pleins) et d'une surface silanisée (cercles vides).

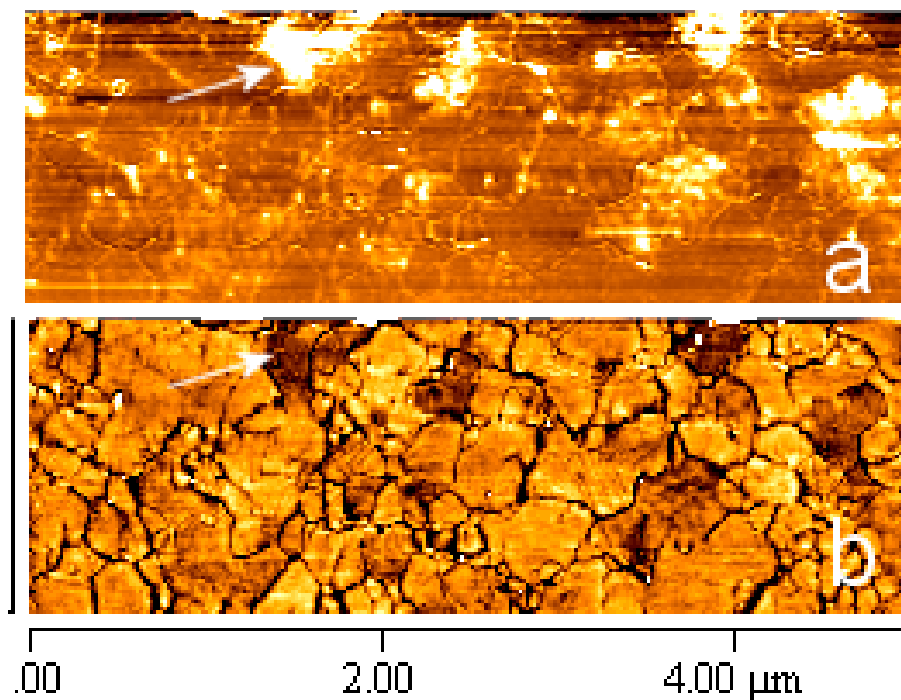


Figure 6.11 – *Mesure de phase (a) et topographie (b) sur une surface d’or ultraplat. Notons que certaines dépressions visibles en (b) et indiquées par la flèche montrent un contraste de phase remarquable en (a)*

($\cos \theta, 1/r$) (fig. 6.10b) ce qui montre une allure quasi linéaire dans les deux cas avec une pente comparable. Cela pourrait s’expliquer par l’effet d’une tension de ligne de l’ordre de $-10^{-10}N$. Comme nous l’avons argumenté au § 5.3 cette valeur est trop importante pour être l’effet de seules forces dispersives. Nous concluons donc encore que l’hétérogénéité du substrat doit être à l’origine de la diminution de θ observée. De manière analogue au §5.4.1 nous avons cherché la trace de défauts de mouillage du substrat sur les images de retard de phase acquises en mode IC-AFM. Comme le montre la fig. 6.11b, certaines dépressions sont visibles dans la topographie de la couche. Leur profondeur, d’environ 1nm, correspond à l’épaisseur de la monocouche.

Il s’agit de régions qui étaient probablement contaminées et sur lesquelles les thiols n’ont pas pu bien s’adsorber. Par conséquent ces parties du substrat sont oléophiles comme le montre aussi leur contraste de phase remarquable par rapport à la couche complète ($\delta\varphi = 10^\circ$). Il nous semble néanmoins que la taille et la distribution de ces défauts ne sont pas uniformes.

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le mouillage de monocouches d'alcanethiols assemblées sur l'or. Bien que ce type de SAM se forme de façon plus ordonnée que les monocouches de silanes, la rugosité de l'or semble affecter considérablement ses propriétés de mouillage microscopiques. Nous l'avons mis en évidence en réalisant de substrats d'or de rugosité variable.

Sur les substrats de rugosité d'environ 4 nm *rms* les gouttes de dodécane montrent une ligne de contact distordue, occasionnellement accrochée sur des défauts. A cause de la distorsion de la ligne, les angles de contact locaux d'une même goutte peuvent varier d'environ 4° et montrer un hystérésis jusqu'à 7°. Dans ces conditions il est donc compliqué de mettre en évidence la dépendance entre θ et la courbure locale de la ligne. Nous avons mesuré le rayon de base et l'angle de contact moyen d'un certain nombre de gouttes mais ces deux quantités ne semblent pas corrélées.

Les angles d'avancée des gouttes sont toujours considérablement plus faibles que ceux mesurés à l'échelle macroscopique en mouillage sec. Nous supposons que cela est dû à un phénomène d'imprégnation du substrat à l'échelle nanométrique provoqué par la condensation de dodécane dans les anfractuosités de la surface.

Ces anomalies sont moins évidentes lorsque la rugosité des monocouches est plus faible (1nm *rms*). Les gouttes ont une forme plus sphérique avec des angles comparables aux valeurs macroscopiques. Néanmoins, à cause du processus de préparation de l'or ultraplat, les couches ainsi obtenues présentent des défauts de mouillage mésoscopiques qui donnent lieu, comme dans le cas des surfaces silanisées, à une diminution anormale de θ aux petites échelles. Il nous semble donc encore une fois que le mouillage nanométrique est très affecté par les moindres hétérogénéités du substrat.

Chapitre 7

Mouillage de monocouches de chaînes alkyles greffées sur silicium

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux préliminaires sur le mouillage nanométrique de monocouches constituées par des chaînes alkyles greffées sur les surfaces de silicium. Nous verrons que le processus de formation de ces couches leur confère un comportement de mouillage légèrement différent de ceux vus précédemment. Une qualité de ces substrats est leur planeité puisque les surfaces de silicium poli sont composées presque exclusivement de larges terrasses monoatomiques.

7.1 Monocouches de chaînes alkyles greffées sur silicium

Le greffage covalent de monocouches organiques sur la surface du silicium est un sujet initié par Chidsey [47], basé sur la réaction entre les alcènes et une surface de Si(111) à terminaisons hydrogène [173]. Une méthode de formation possible [173, 174] consiste à créer des sites radicaux (dangling bonds) par irradiation de la surface aux rayons ultraviolets (méthode photochimique) (*cf* fig. 7.1). Ces sites radicaux réagissent ensuite avec les alcènes pour former un radical alkyle attaché à la surface par des liaisons covalentes Si-C. Il a été calculé [173, 175] que, si l'on greffe des chaînes avec 18 carbones, environ 50% des groupes Si-H réagissent avec les alcènes et que les chaînes se trouvent dans une configuration étirée et inclinées d'environ 30° par rapport à la normale à la surface (*cf* fig. 7.1). Cela est dû au fait que la distance entre sites Si-H est trop faible (3.8\AA) pour permettre un empilement compact de chaînes avec occupation de tous les sites disponibles. Les monocouches obtenues avec les chaînes les plus longues ($n_C \geq 18$) sont plus compactes (avec une densité égale à 90% de celle d'une paraffine cristalline) et d'oléophobie comparable à celle des surfaces méthyles denses [173]. Toutefois, les monocouches alkyles ne montrent pas l'ordre cristallin typique des thiols sur l'or et leur structure est moins ordonnée et plus proche de celle des couches d'OTS.

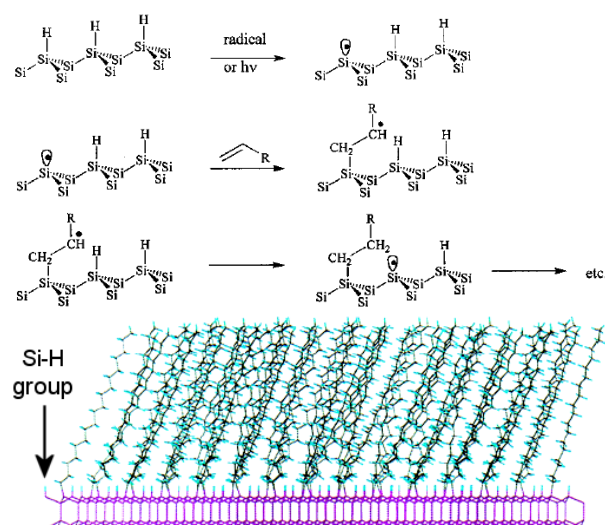


Figure 7.1 – (a) Schéma de réaction de greffage photochimique de chaînes alkyles sur une surface Si-H (d'après la réf. [174]). (b) Configuration de chaînes carbonées (avec $n_C=18$) dans une monocouche alkyle (d'après la réf. [175]).

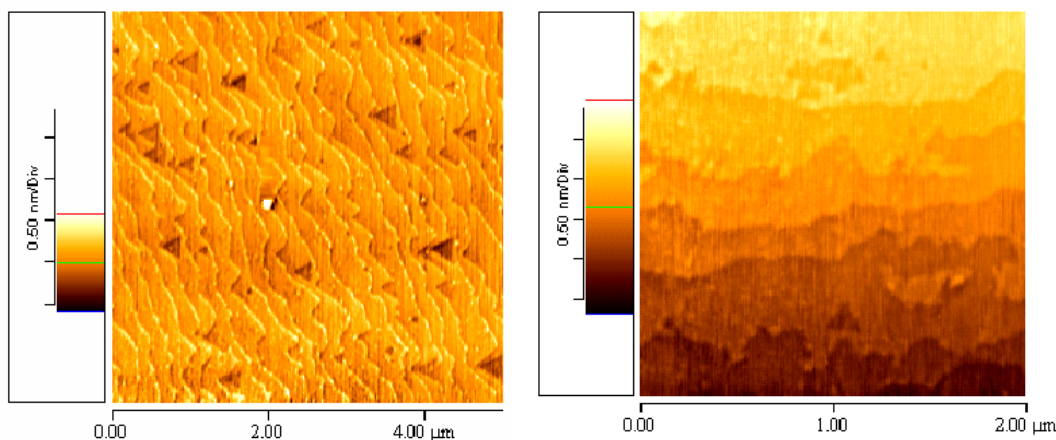


Figure 7.2 – Images IC-AFM de monocouches alkyles sur deux substrats Si(111) d'origine différente.

7.1.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés au cours de nos expériences ont été gentiment synthétisés par Rabah Boukherroub au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique. La préparation des substrats s'articule en deux phases. La première est celle de formation d'une surface de silicium à terminaisons hydrogènes. Pour cela des pastilles de silicium avec orientation (111) (dopés n, resistivité 0.5-5 Ω/cm , Siltronix) sont d'abord nettoyées dans une solution (3 :1) $H_2SO_4/30\%H_2O_2$, puis soumises à un etching chimique dans une solution aqueuse à 40% de NH_4F [176] pendant 15'. Cette opération dissout la couche d'oxyde de silicium natif et produit un etching partiel de la surface de silicium sous-jacente. Cela est utile pour "effacer" des éventuels défauts de polissage du silicium dérivant du processus de fabrication industrielle.

A l'issue de la réaction on obtient une surface de Si passivée à l'hydrogène qui est transférée dans un tube contenant 10 mL de 1-hexadecene et irradiée aux UV pendant 5 h 30 min. Les surfaces obtenues sont rincées avec pentane, eau millipore et trichloroéthane. Les images IC-AFM montrent des surfaces similaires à celles de silicium terminé à l'hydrogène : des terrasses séparées par des marches monoatomiques (*cf* fig. 7.2). La largeur des terrasses, variable d'un échantillon à un autre, dépend du fait que la direction de polissage mécanique ne coïncide pas parfaitement avec la direction cristalline (111). La rugosité *rms* de ces surfaces mesurée par AFM est typiquement de 1 Å. Les dépressions triangulaires visibles occasionnellement proviennent du processus d'etching du silicium par le NH_4F .

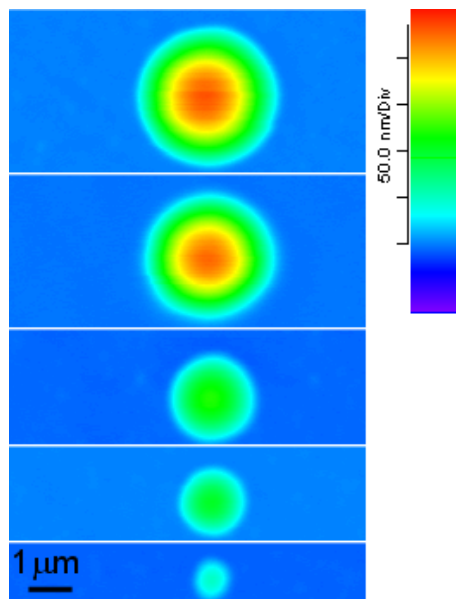


Figure 7.3 – Images NC-AFM de gouttes de dodécane sur une monocouche alkyle avec 16 carbones.

L'angle d'avancée et reculée de l'héxadécane sur ces surfaces vaut $\theta_{av}/\theta_{re} = 33^\circ/30^\circ$ ($\pm 0.3^\circ$) ce qui est inférieur à celui d'une surface méthyle dense (qui est typiquement de 42° - 45° [49, 51]). Ces valeurs sont proches de celles reportées par Chidsey pour les monocouches constituées de 10 carbones [173] et indique que la densité de nos monocouches est légèrement inférieure à la valeur optimale qu'on obtient avec des chaînes plus longues ($n_C \geq 18$ [173]).

7.2 Mouillage de monocouches de chaînes alkyles sur silicium

Les gouttes de petite taille condensées sur les monocouches alkyles, ont une forme assez régulière (*cf* fig. 7.3). Nous n'avons utilisé que le dodécane pour nos test de mouillage. La ligne de contact de gouttes montre un hystérésis très faible ($< 2^\circ$) (*cf* fig. 7.4), comparable au macroscopique ($\sim 3^\circ$). Nous avons donc étudié la dépendance de l'angle de contact des gouttes vis à vis de leur taille. Pour des rayons de base de l'ordre de quelques microns on trouve des angles proches des valeurs macroscopiques mesurées sous atmosphère saturée de vapeurs de dodécane.

Ensuite l'angle de contact diminue avec la taille de goutte et, par un fit linéaire des données dans le plan $(\cos \theta, 1/r)$, nous trouvons $\tau/\gamma = 17$ nm (*cf* fig. 7.5b). Cela correspond à une tension de ligne d'environ -10^{-10} N, encore trop importante pour

ne pas soupçonner des effets d'hétérogénéité du substrat sur θ . Nous avons donc essayé un ajustement avec l'expression (5.6) qui donne $\delta r = 57nm$, comparable aux valeurs obtenues sur les surfaces silanisées.

Ici aussi on peut imaginer que des imperfections dans le processus de fabrication des couches (la préparation des surfaces Si-H est délicate), puissent affecter le greffage des chaînes ainsi que leur densité dans le plan du substrat qui serait non-uniforme. En plus, nous avons déjà fait remarquer que les substrats employés pour ces mesures sont un peu moins oléophobes que des surfaces méthyles denses (*cf* section précédente). Cela se vérifie puisque les chaînes alkyles sont moins denses et les molécules d'alcanes peuvent partiellement pénétrer dans la couche venant en contact des groupes CH_2 .

Ces conclusions préliminaires constituent un point de départ pour une investigation plus détaillée du mouillage des monocouches alkyles. Par exemple il serait intéressant de vérifier si les monocouches formées avec des chaînes plus longues ($n_C \geq 18$), donc plus denses, sont plus homogènes aux petites échelles.

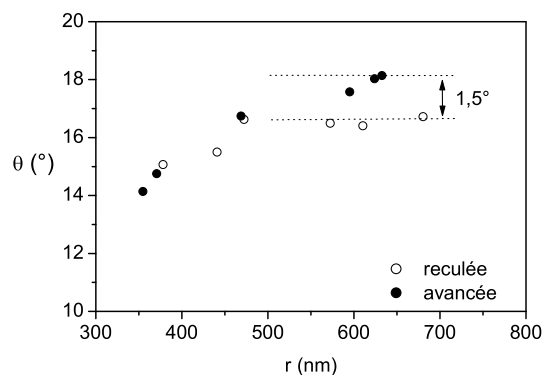


Figure 7.4 – *Mesure d'hystérésis de l'angle de contact à l'échelle submicronique pour des gouttes de dodécane sur une monocouche alkyle avec 16 carbones.*

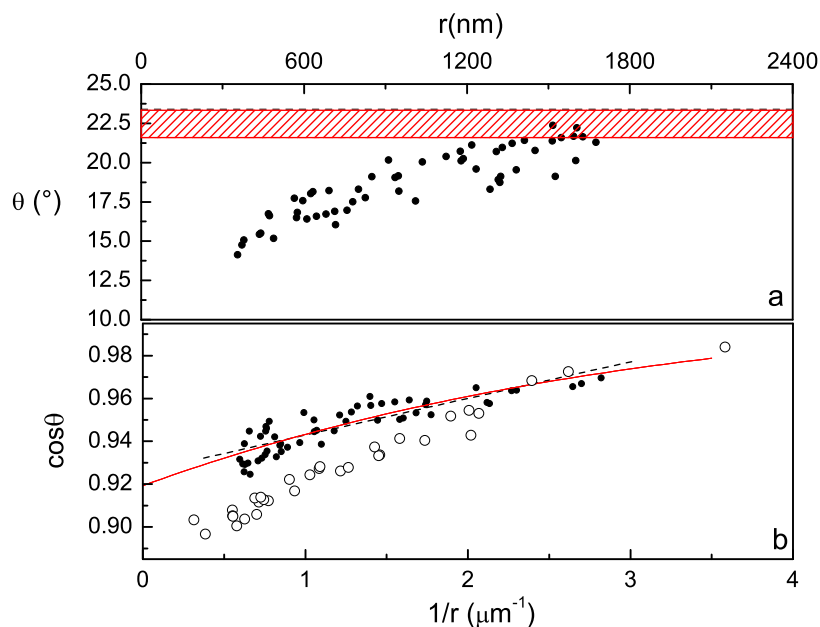


Figure 7.5 – (a) *Angles de contact de gouttes de dodécane en fonction du rayon de base sur une monocouche alkyle avec 16 carbones; la zone hachurée indique les valeurs macroscopiques d'hystérésis.* (b) *Données de (a) représentées dans le plan $(\cos \theta, 1/r)$ et ajustement avec une ligne droite (trait pointillé) et avec l'expression (5.6) (trait continu). Par comparaison les cercles vides représentent les données du dodécane sur une surface silanisée.*

7.3 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le mouillage de monocouches alkyles sur silicium. La propriété la plus remarquable de ces substrats est leur grande planéité aux petites échelles. Les couches sont aussi suffisamment homogènes puisque la ligne de base des gouttes est très peu distordue et l'hystérésis peu prononcé ($<2^\circ$). En revanche, ces surfaces sont moins oléophobes que les couches de silane comme on peut le constater par des mesures d'angle de contact macroscopique. Cela est dû vraisemblablement à la plus faible densité des couches alkyles consécutive à un processus d'assemblage différent. Nous observons ici une faible diminution de l'angle de contact des gouttes aux petites échelles, diminution trop importante pour être due aux seules forces dispersives. Cela peut encore s'expliquer par l'effet des hétérogénéités résiduelles du substrat à l'échelle microscopique, conséquence du processus de greffage non uniforme. Ces observations préliminaires méritent d'être approfondies par la suite.

Chapitre 8

Quelques applications

Dans ce chapitre nous allons illustrer les potentialités de la technique AFM décrite au chapitre 4 pour l'étude du mouillage de deux types de surfaces hétérogènes : les surfaces nano-structurées artificiellement et la surface d'un cheveu. La première classe de surfaces trouve une large application dans le domaine émergent de la micro-fluidique [5].

L'objet de cette discipline est de manipuler de toutes petites quantités de liquide dans des systèmes composés de canaux de largeur micro et sub-micronique. De tels systèmes présentent de nombreux avantages en terme d'efficacité et de rapidité, par exemple dans le domaine des analyses médicales et biologiques. L'observation de l'écoulement de liquide dans des nano-structures de mouillabilité contrôlée est donc d'une importance fondamentale en vue des nouvelles applications.

La caractérisation du mouillage de la surface du cheveu et des fibres d'origine animale est aussi très utile pour les traitements chimiques de ces matériaux tels que la coloration. En dépit de cela les propriétés de mouillage local du cheveu restent peu connues. En utilisant plusieurs liquides "test" nous montrons que la surface du cheveu est hétérogène aux petites échelles et nous essayons de corrélérer, au moins qualitativement, la mouillabilité locale du cheveu avec ses propriétés physico-chimiques de surface [22].

8.1 Mouillage de surfaces hétérogènes nano-structurées

Nous avons réalisé des surfaces nano-structurées aux propriétés de mouillage anisotropes par lithographie AFM de monocouches de OTS sur silice. Les monocouches sont préparées comme décrit au § 5.1.1. La lithographie se fait en utilisant une pointe AFM tel qu'un stylet [7] pour creuser des sillons dans la surface de la monocouche comme illustré sur la fig. 8.1a.

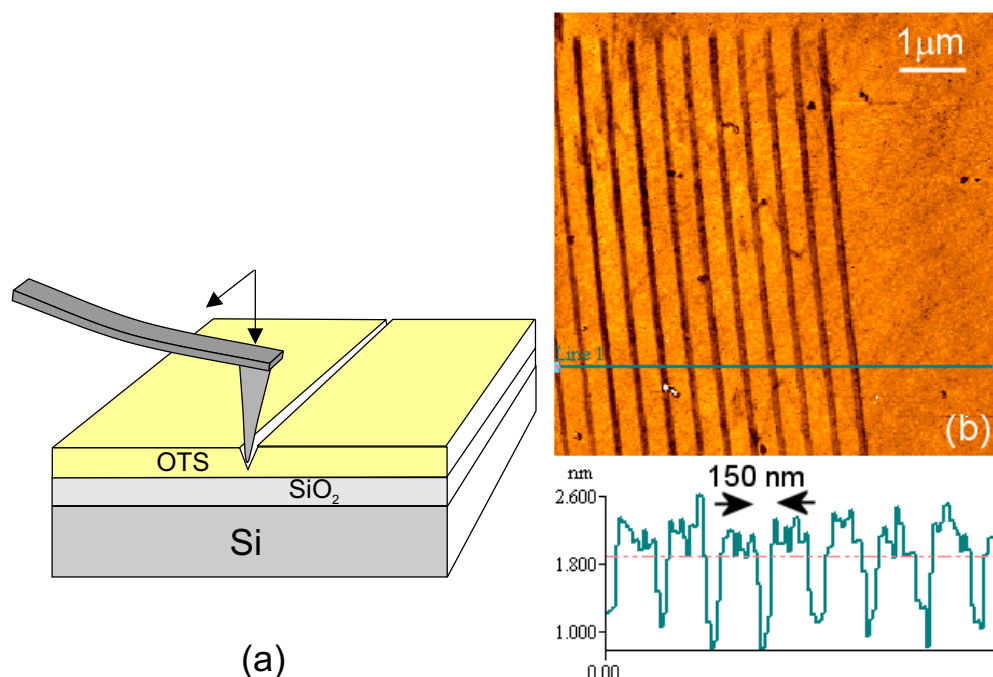


Figure 8.1 – (a) Principe de la lithographie AFM par indentation et (b) réseau de canaux parallèles dessinés sur la surface d'une couche de OTS.

Pour ce faire le levier est pressé contre la surface, afin que la pointe exerce une force de l'ordre de $10^{-6}N$, nécessaire à provoquer une grande indentation de la couche. Ensuite la pointe est déplacée à l'aide du scanner AFM dans le plan du substrat et elle creuse, lors de ce mouvement, un sillon de géométrie latérale variable choisie par l'expérimentateur.

Nous avons ainsi réalisé des canaux parallèles de largeur de quelques centaines de nanomètres et de longueur de quelques microns comme montré sur la fig. 8.1b. La largeur des canaux dépend essentiellement de la taille de la pointe (quelques 10 nm) qui s'érode toutefois rapidement au cours du processus. La profondeur des creux dépend de la pression exercée par la pointe. Notons que les canaux sont plus oléophiles que le substrat adjacent puisque, selon la profondeur creusée, on peut partiellement ou totalement arracher la monocouche en exposant soit des groupes CH_2 soit la silice. Ceci est clairement visible sur les images de phase AFM où les canaux montrent un contraste plus ou moins fort par rapport à la couche oléophobe selon la profondeur creusée (fig. 8.2a,b).

Nous avons ensuite provoqué et observé la condensation du dodécane sur ces surfaces nano-structurées (fig. 8.2c). On voit que le liquide s'accumule davantage dans les canaux plus oléophiles, c'est à dire qu'on trouve une bonne corrélation entre les images de mouillage et celles de contraste de phase. Le liquide se condense

préférentiellement dans les canaux plus profonds par capillarité. Notons aussi que le réseau 2 de la fig. 8.2c reste sec.

Une goutte mouillant plusieurs de ces canaux montre une ligne de contact distordue (*cf* fig. 8.2d). Par la même technique il est possible d'étudier le déplacement du liquide dans les canaux si ce mouvement n'est pas très rapide¹. Cela pourrait permettre d'étudier les phénomènes de transport dans des nano-structures.

Finalement ces observations prouvent l'utilité de l'imagerie AFM en mode non-contact pour "tester" la fonctionnalité de structures artificielles aux propriétés de mouillage contrôlées.

¹Le temps d'acquisition d'image est de l'ordre de la minute.

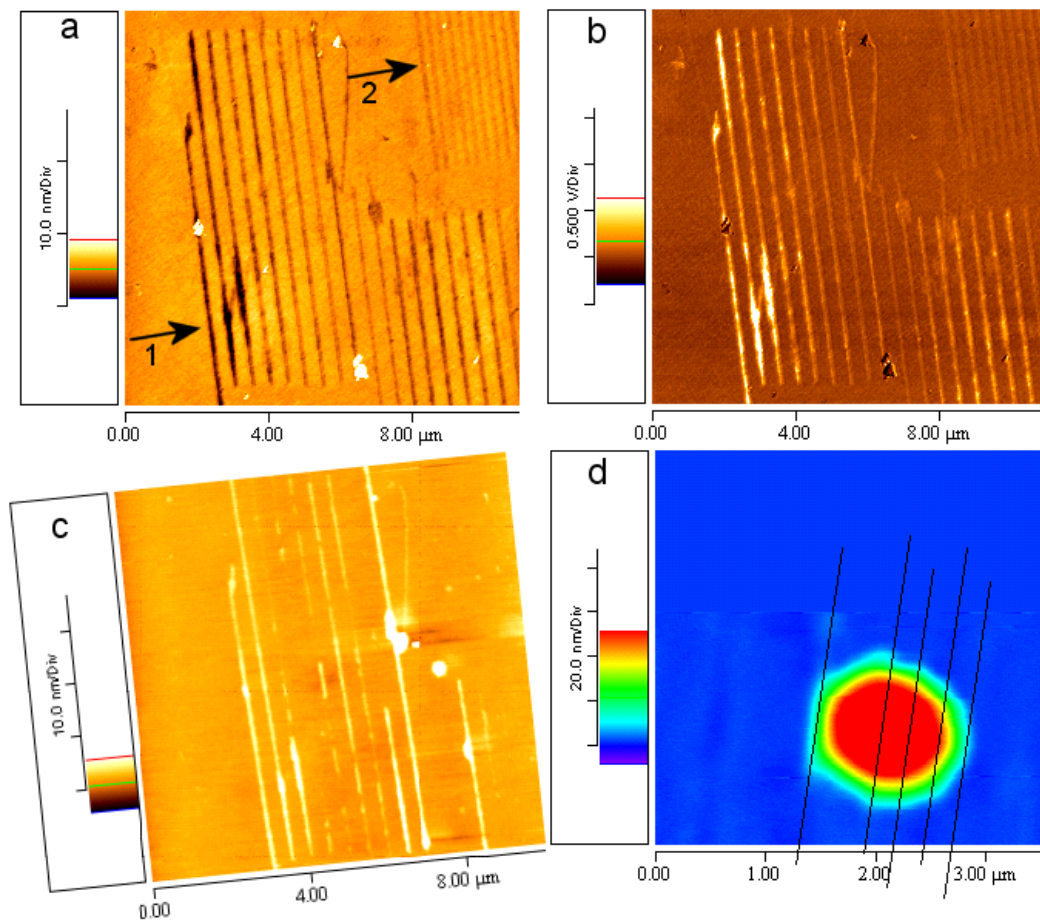


Figure 8.2 – (a) Réseaux (1,2) de canaux parallèles oléophiles sur une couche oléophobe indiqués par les flèches. (b) L'image de phase correspondante montre que les canaux du réseau 1 ont une mouillabilité différente et supérieure à celle du réseau 2. (c) Condensation de dodécane dans ces canaux (image NC-AFM) : le liquide s'accumule davantage dans les régions de plus grand contraste de phase. (d) Une goutte mouillant plusieurs canaux (indiqués par les traits noirs) a une ligne de base distordue.

8.2 Mouillage d'une surface hétérogène naturelle : le cheveu

Nous avons utilisé des techniques de microscopie à champ proche pour étudier les propriétés de mouillage local de la surface d'un cheveu. Le cheveu est une fibre naturelle de quelques dizaines de microns de diamètre et d'une structure extrêmement complexe [177]. L'enveloppe externe de la fibre, la cuticule, est composée de cellules aplaties appelées écailles. D'une longueur d'environ 50 microns pour une largeur de 5 à 10 elles ne dépassent pas le micron d'épaisseur. Ces cellules se superposent les unes aux autres à la manière des ardoises d'une toiture, ce qui donne à la surface du cheveu son aspect caractéristique (*cf* fig. 8.3a). La partie plane des écailles est couverte d'une couche compacte et hydrophobe composée majoritairement d'acides gras. Le bord libre des écailles, orienté vers l'extrémité du cheveu, est couvert partiellement de protéines ce qui change la composition et les propriétés de surface locales du cheveu.

Pour mettre en évidence cette hétérogénéité, nous avons étudié par microscopie à champ proche le potentiel de surface V_{SP} de la cuticule [178]. Cela nous donne des informations sur les différences en densité de charges et de dipôles permanents présents à la surface du cheveu. La technique de mesure consiste d'abord à déterminer la topographie de l'échantillon par l'un des modes dynamiques décrits au chapitre 3 par lesquels le levier oscille autour de sa fréquence de résonance $f_R = 2\pi\omega_R$. Ensuite le levier (composé d'un matériau conducteur ou semiconducteur) n'est plus excité mécaniquement mais électriquement en lui appliquant une tension alternée $V_z + V \cos \omega_R t$ (l'échantillon constitue l'électrode de référence). On retrace alors la topographie de l'échantillon de sorte que la pointe est balayée à une distance fixe d de la surface [179].

La force électrostatique agissant sur la pointe fait osciller le levier avec une amplitude à la résonance $A(\omega_R) \sim V_z - V_{SP}$ [178, 179]. Il suffit alors de varier V_z lors du balayage de façon que $A(\omega_R) = 0^2$ pour obtenir une mesure du potentiel de surface de l'échantillon.

Nous avons trouvé que le potentiel de surface des écailles est sensiblement plus élevé près de leur bord libre, ce qui indique que ces régions sont plus polaires. Ceci peut s'expliquer par la présence locale de protéines dont certains groupes, au contact de l'eau adsorbée sur la surface du cheveu, peuvent être ionisés.

On peut donc supposer que le bord des écailles est plus hydrophile que la surface restante du cheveu. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mouillé des cheveux

²Cette amplitude est mesurée avec un amplificateur *lock-in*

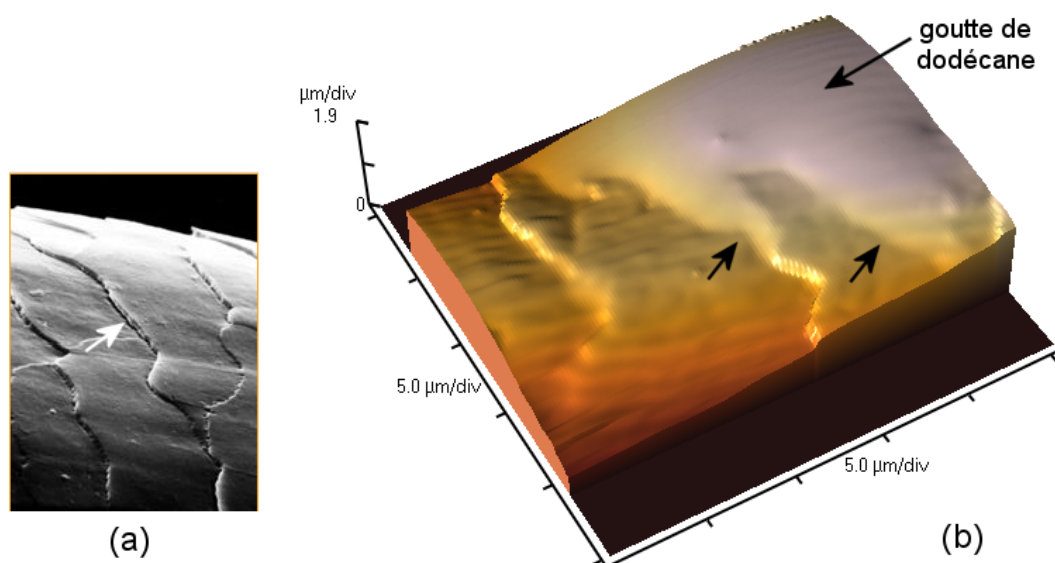


Figure 8.3 – (a) L'image de microscopie électronique à balayage nous montre la structure "à écailles" de la surface d'un cheveu ; le bord d'écaille est indiqué par la flèche. (b) L'AFM en mode non-contact permet d'imager des gouttes de dodécane mouillant plusieurs écailles : le liquide s'accumule davantage sur les bords d'écailles (d'après la réf. [22]).

avec plusieurs liquides et observé la répartition du liquide sur les différentes régions de la cuticule. Nos observations confirment que certains liquides tels que le squalane (un hydrocarbure branché non polaire de formule brute $C_{30}H_{62}$) et les alcanes mouillent davantage le bord des écailles (*cf* fig. 8.3b). Ces observations sont compliquées par le fait que les liquides de faible poids moléculaire tels que l'eau et certains alcanes légers ne restent pas à la surface du cheveu mais peuvent pénétrer dans sa structure interne. A cause de cette perméabilité, le cheveu peut absorber jusqu'à 30% de son poids en eau, ce qui fait augmenter ses dimensions³.

En conclusion nous avons trouvé que le potentiel de surface du cheveu est plus grand sur le bord des écailles qui composent sa surface. Ces régions plus polaires sont aussi plus mouillantes. Les mesures combinées de potentiel de surface et de mouillage permettent d'étudier les modifications physico-chimiques que la surface du cheveu subit suite aux différents traitements cosmétiques.

Les résultats principaux de ce travail sont résumés dans la référence [22].

³Cet effet est d'ailleurs utilisé dans les hygromètres à cheveu.

Conclusion

Alors que les phénomènes de mouillage aux petites échelles connaissent un regain d'intérêt soit théorique soit expérimental en vue de nouvelles applications dans le domaine des nanotechnologies, leur compréhension reste encore limitée. Une question importante qui n'a pas encore été élucidée expérimentalement concerne la quantification des effets des interactions liquide-substrat sur le mouillage. Cette défaillance provient d'une part de la difficulté à appliquer des techniques de haute résolution spatiale à l'étude des surfaces molles. D'autre part très peu d'études ont été menées sur des systèmes régis par des interactions simples et modélisables.

Dans le but de répondre, au moins partiellement, à ces questions, cette thèse a porté sur l'étude du mouillage de gouttes d'alcanes de taille submicronique sur des surfaces "modèles" constituées par différentes monocouches autoassemblées. Pour cela nous avons mis au point une nouvelle technique AFM en mode non-contact permettant d'imager avec peu d'artefacts des gouttes de taille variable condensées directement sur des surfaces solides.

Nous avons ainsi mis en évidence le rôle dominant des hétérogénéités physico-chimiques faibles des substrats dans le mouillage aux petites échelles. Plus précisément, sur des surfaces de faible rugosité et hystérésis, telles que des monocouches de silane, nous avons observé une diminution sensible de l'angle de contact lorsque la taille des gouttes est inférieure au micron. Cette variation est trop importante pour être due au seul effet de la tension de ligne, théoriquement trop faible ($-10^{-12}N$) pour nos systèmes, régis par des forces purement dispersives. Il est donc plus vraisemblable que les hétérogénéités chimiques mésoscopiques du substrat affectent considérablement l'angle de mouillage lorsque la taille des gouttes est comparable à celle des défauts.

Pour valider ce scénario nous avons calculé numériquement l'angle d'équilibre de gouttes sphériques mouillant une surface hétérogène représentant un modèle simplifié des surfaces silanisées. Dans l'hypothèse de défauts faiblement mouillants, nous arrivons à reproduire la diminution d'angle de contact observée, résultat qui conforte nos conjectures.

Lorsque l'hétérogénéité chimique et la rugosité du solide augmentent, les effets sur le mouillage sont plus spectaculaires : la ligne de base des gouttes devient fortement distordue et ancrée et l'hystérésis augmente.

Ces observations montrent donc que sur les surfaces réelles non-idéales les effets de la tension de ligne dus aux seules forces dispersives liquide-substrat sont très faibles et difficilement mesurables puisque “masqués” par les effets d'hétérogénéité. En ce sens, l'utilité pratique du concept de tension de ligne est discutable.

D'un point de vue pratique les défauts structuraux mésoscopiques des monocouches autoassemblées, peuvent considérablement affecter les propriétés de mouillage de ces matériaux. Cet effet doit être pris convenablement en compte par exemple dans le domaine de la micro et nano-fluidique où l'on souhaite structurer et contrôler le mouillage de systèmes de petite taille.

Les perspectives à l'issue de cette thèse sont nombreuses. L'effet de l'intensité et de la taille de défauts sur le mouillage, mérite d'être ultérieurement élucidé par exemple en réalisant des monocouches de qualité mieux contrôlée. A cet égard, des procédés plus performants de réalisation de surfaces silanisées ont été proposés récemment dans la littérature [180]. Si l'on arrive à produire des surfaces d'or planes jusqu'à l'échelle micrométrique, les monocouches d'alkanethiols représenteront des candidats idéaux pour l'étude des phénomènes de mouillage. Enfin, les simulations numériques que nous avons utilisées pour évaluer l'effet des hétérogénéités des substrats peuvent être raffinées en utilisant des distributions de défauts plus réalistes et en incluant dans le calcul l'énergie de déformation de l'interface liquide-vapeur près de la ligne.

Nous avons aussi montré que, de par sa grande résolution latérale, l'AFM permet de visualiser les faibles fluctuations de la ligne triple sur des surfaces hétérogènes. Cela pourrait permettre de tester la validité des modèles théoriques d'hystérésis des substrats avec défauts faibles pour lesquels la distorsion de la ligne est difficile à détecter par microscopie optique.

D'un point de vue théorique, il serait aussi intéressant de mesurer une tension de ligne intrinsèque avec la même technique AFM. Cela demande un effort expérimental considérable dans la réalisation de substrats aux défauts physico-chimiques minimaux, idéalement avec un hystérésis macroscopique nul. Une solution possible serait d'étudier la surface méthyle obtenue par clivage d'un monocristal d'alcane de poids moléculaire suffisamment grand [50]. Une autre possibilité consiste à étudier le mouillage de surfaces liquides, bien que cela soit plus difficile à mettre en œuvre à cause des fluctuations de ces interfaces. Cependant, la mesure de faibles effets de la tension de ligne implique le développement de la technique AFM en termes de

sensibilité et résolution latérale. Ceci serait possible en utilisant une électronique de détection plus performante conjointement à des pointes de très faible rayon de courbure [64, 65].

Alternativement il serait aussi intéressant d'examiner des situations de mouillage régies par des interactions plus importantes que celles de van der Waals, comme les solutions d'électrolytes mouillant un substrat chargé [28, 181] et faiblement hétérogène. Ici l'intensité des forces électrostatiques peut être modulée en changeant la charge du substrat, ce qui fournit un paramètre contrôlable pour mesurer l'évasive et controversée tension de ligne.

Finalement la technique AFM que nous avons mis au point permet d'identifier les régions d'un substrat aux propriétés de mouillage différentes ce qui est d'utilité pratique évidente par exemple pour tester la fonctionnalité de systèmes micro-fluidiques ou pour étudier qualitativement le mouillage de surfaces hétérogènes complexes.

Bibliographie

- [1] Pierre Simon de Laplace – *Œuvres complètes de Laplace, t. IV, Supplément au livre X du traité de la mécanique céleste* – .
- [2] T. Young – **Philos. Trans. Soc. London** **95**, 65 (1805).
- [3] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Yale University Press, London 1957.
- [4] J. F. Joanny et P. G. de Gennes – *Role of long-range forces in heterogeneous nucleation* – **J. Colloid Interface Sci.** **111**(1), 94 (1986).
- [5] G. M. Whitesides et A. D. Stroock – *Microfluidics* – **Physics Today** **54**, 42 (2001).
- [6] Y. Gogotsi, J. A. Libera, A. Güvenç-Yazicioglu et C. M. Megaridis – *In situ multiphase fluid experiments in hydrothermal carbon nanotubes* – **Appl. Phys. Lett.** **79**, 1021 (2001).
- [7] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul et G. M. Whitesides – *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures* – **Chem. Rev.** **99**, 1823 (1999).
- [8] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong et C. A. Mirkin – *“Dip-Pen” nanolithography* – **Science** **283**, 5402 (1999).
- [9] J. Drelich – *The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems* – **Colloids and Surfaces A** **116**(1), 43 (1996).
- [10] F. Rieutord et M. Salmeron – *Wetting properties at the submicrometer scale : a scanning polarization force microscopy study* – **J. Phys. Chem. B** **102**, 3941 (1998).
- [11] T. Pompe et S. Herminghaus – *Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies* – **Phys. Rev. Lett** **85**, 1930 (2000).
- [12] J. O. Indekeu – *Line tension near the wetting transition : results from an interface displacement model* – **Physica A** **183**(4), 439 (1992).

-
- [13] T. Getta et S. Dietrich – *Line tension between fluid phases and a substrate* – **Phys. Rev. E** **57**(1), 655 (1998).
 - [14] C. Bauer et S. Dietrich – *Quantitative study of laterally inhomogeneous wetting films* – **Eur. Phys. J. B** **10**, 767 (1999).
 - [15] J. O. Indekeu – *Line tension at wetting* – **Int. J. Mod. Phys. B** **8**, 309 (1994).
 - [16] J. F. Joanny et P. G. De Gennes – *A model for contact angle hysteresis* – **J. Chem. Phys.** **81**(1), 552 (1984).
 - [17] M. O. Robbins et J. F. Joanny – *Contact angle hysteresis on random surfaces* – **Europhys. Lett.** **3**(6), 729 (1987).
 - [18] A. Ulman, *Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston 1991.
 - [19] F. Schreiber – *Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers* – **Progress in Surface Science** **65**, 151 (2000).
 - [20] A. Checco, J. Daillant et P. Guenoun, à paraître.
 - [21] A. Checco, J. Daillant et P. Guenoun – *Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature* – **Phys. Rev. Lett.**, à paraître.
 - [22] V. Dupres, T. Camesano, D. Langevin, A. Checco et P. Guenoun – *Atomic Force Microscopy imaging of hair : correlations between surface potential and wetting at the nanometer scale* – **J. Colloid Interface Sci.**, à paraître.
 - [23] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press 1992.
 - [24] L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *Physique Statistique*, Editions Mir 1970.
 - [25] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces, Fifth Edition*, John Wiley and Sons 1990.
 - [26] F. P. Buff et H. Saltsburg – **J. Chem. Phys.** **26**, 23 (1957).
 - [27] J.S. Rowlinson et B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford 1982.
 - [28] P. G. de Gennes – *Wetting : statics and dynamics* – **Rev. Mod. Phys.** **57**(3), 827 (1985).
 - [29] G. Navascués et P. Tarazona – *A statistical mechanical theory for line tension* – **J. Chem. Phys.** **75**(6), 3114 (1981).
 - [30] N. V. Churaev et B. V. Derjaguin – *The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension* – **J. Colloid Interface Sci.** **89**(1), 17 (1982).

-
- [31] J. Y. Wang, S. Betelu et B. M. Law – *Line Tension Effects near First-Order Wetting Transitions* – **Phys. Rev. Lett.** **83**(18), 3677 (1999).
 - [32] G. Navascués et P. Tarazona – *Line tension effects in heterogeneous nucleation theory* – **J. Chem. Phys.** **75**(5), 2441 (1981).
 - [33] C. Varea et A. Robledo – *Evidence for the divergence of the line tension at the wetting transition* – **Phys. Rev. A** **45**(4), 2645 (1992).
 - [34] I. Szleifer et B. Widom – *Surface tension, line tension, and wetting* – **Mol. Phys.** **75**(4), 925 (1992).
 - [35] H. T. Dobbs et J. O. Indekeu – *Line tension at wetting : interface displacement model beyond the gradient-squared approximation* – **Physica A** **201**(4), 457 (1993).
 - [36] R. Evans, in *Liquids at Interfaces, Proceedings of the Les Houches Summer School Lectures, Session XLVIII*, edited by J. Chavrolin, J. F. Joanny, and J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam 1990.
 - [37] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev et V. M. Muller, *Surface Forces*, Plenum Publishing, New York 1987.
 - [38] L. Boruvka et A. W. Neumann – *Generalization of the classical theory of capillarity* – **J. Chem. Phys.** **66**(12), 5464 (1977).
 - [39] H. Dobbs – *The modified Young's equation for the contact angle of a small sessile drop from an interface displacement model* – **Int. J. Mod. Phys. B** **13**(27), 3255 (1999).
 - [40] C. Bauer et S. Dietrich – *Shapes, contact angles, and line tensions of droplets on cylinders* – **Phys. Rev. E** **62**(2), 2428 (2000).
 - [41] A. Marmur – *Thermodynamics aspects of contact angle hysteresis* – **Adv. Colloid Interface Sci.** **50**, 121 (1994).
 - [42] E. L. Decker et S. Garoff – *Contact line structure and dynamics on surfaces with contact angle hysteresis* – **Langmuir** **13**, 6321 (1997).
 - [43] E. L. Decker et S. Garoff – *Contact angle hysteresis : the need for new theoretical and experimental models* – **J. Adhesion** **63**, 159 (1997).
 - [44] A. Ulman – *Formation and structure of self-assembled monolayers* – **Chem. Rev.** **96**, 1533 (1996).
 - [45] J. Sagiv – *Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces* – **J. Am. Chem. Soc.** **102**(1), 92 (1980).

-
- [46] R. G. Nuzzo et D. L. Allara – **J. Am. Chem. Soc.** **105**, 4481 (1983).
- [47] M. R. Linford et C. E. D. Chidsey – **J. Am. Chem. Soc.** **115**, 12631 (1993).
- [48] F. Brochard-Wyart, J. M. Di Meglio, D. Queré et P. G. De Gennes – *Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture* – **Langmuir** **7**, 335 (1991).
- [49] C. D. Bain, E. B. Troughton, Yu Tai Tao, J. Evall, G. M. Whitesides et R. G. Nuzzo – *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold* – **J. Am. Chem. Soc.** **111**, 321 (1989).
- [50] H. W. Fox et W. A. Zisman – *The spreading of liquids on low-energy surfaces. III Hydrocarbon surfaces* – **J. Coll. Sci.** **7** (1952).
- [51] W. A. Zisman (F. Fowkes ed.), *Contact angle, wettability and adhesion*, American Chemical Society, Washington 1964.
- [52] J. T. Woodward, A. Ulman et D. K. Schwartz – *Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica* – **Langmuir** **12**, 3626 (1996).
- [53] J. T. Woodward, H. Gwin et D. K. Schwartz – *Contact Angles on Surfaces with Mesoscopic Chemical Heterogeneity* – **Langmuir** **16**, 2957 (2000).
- [54] G. M. Whitesides et P. E. Laibinis – *Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces : self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface* – **Langmuir** **6**, 87 (1990).
- [55] UTHSCSA ImageTool v.1.28, <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/>.
- [56] G. Binnig, C.F. Quate et C.H. Gerber – *Atomic Force Microscope* – **Phys. Rev. Lett.** **56**, 930 (1986).
- [57] G. Binnig et D. P. E. Smith – *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **57**, 1688 (1986).
- [58] C. Wei, H. Zhang, L. Tao, W. Li et H. Shi – *A circular arc bending model of piezoelectric tube scanners* – **Rev. Sci. Instrum.** **67**, 2286 (1996).
- [59] R. C. Barrett et C. F. Quate – *Optical scan-correction system applied to atomic force microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **62**(6), 1393 (1991).
- [60] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy With Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Oxford University Press 1991.
- [61] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver et C.F. Quate – *Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope* – **J. Vac. Sci. Technol. A** **8**(4), 3386 (1990).
- [62] H. Ximen et P. E. Russell – *Microfabrication of AFM tips using focused ion and electron beam techniques* – **Ultramicroscopy** **42**(44), 1526 (1992).

-
- [63] D. J. Keller et C. Chih-Chung – *Imaging steep, high structures by scanning force microscopy with electron beam deposited tips.* – **Surf. Sci.** **268**, 333 (1992).
 - [64] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert et R. E. Smalley – *Carbon nanotube as a probe for Atomic Force Microscopy* – **Nature** **384**, 147 (1996).
 - [65] J. H. Hafner, C. L. Cheung et C. M. Lieber – *Growth of nanotubes for probe microscopy tips* – **Nature** **398**, 761 (1999).
 - [66] G. Meyer, *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, (R. Colton, A. Engel, J. Frommer, eds.) Wiley, New York 1998.
 - [67] G. Meyer et N. M. Amer – *Novel optical approach to atomic force microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **53**(12), 1045 (1988).
 - [68] E. Weitandt et J. Colchero, *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, (R. Colton, A. Engel, J. Frommer, eds.) Wiley, New-York (p. 94) 1998.
 - [69] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz et L. P. Pitaevskii – **Adv. Phys.** **10**, 65 (1961).
 - [70] U. Hartmann, *Theory of Noncontact Force Microscopy, in : Scanning Tunneling Microscopy III : Theory of STM and Related Scanning Techniques*, Springer, Berlin 1992.
 - [71] U. Hartmann – *Van der Waals interactions between sharp probes and flat sample surfaces* – **Phys. Rev. B** **43**, 2404 (1991).
 - [72] K. L. Johnson, K. Kendall et A. D. Roberts – *Surface energy and the contact of elastic solids* – **Proc. Roy Soc.** **A324**, 301 (1971).
 - [73] J. B. Pethica et W. C. Oliver – *Tip surface interactions in STM and AFM* – **Physica Scripta** **T19**, 61 (1987).
 - [74] G. Binnig – **Ultramicroscopy** **42-44**, 7 (1992).
 - [75] G. Meyer et N. M. Amer – *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope* – **Appl. Phys. Lett.** **57**(20), 2089 (1990).
 - [76] Y. Martin, C. C. Williams et H. K. Wickramasinghe – *Atomic Force Microscope - force mapping and profiling on a sub 100-Å scale* – **J. Appl. Phys.** **61**(10), 4723 (1987).
 - [77] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press 1994.
 - [78] P. Horowitz et W. Hill, *The Art of Electronics*, Cambridge University Press 1989.

-
- [79] R. Erlandsson, L. Olsson et P. Martensson – *Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of Si(111) 7×7* – **Phys. Rev. B** **54**, 8309 (1996).
 - [80] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne et D. Rugar – *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity* – **J. Appl. Phys.** **69**(2), 668 (1991).
 - [81] A. Foster – *Theoretical Modelling of Non-contact Atomic Force Microscopy on Insulators* – Thèse de Doctorat , University College London 2000.
 - [82] F. J. Giessibl – *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy* – **Phys. Rev. B** **56**, 16010 (1997).
 - [83] R. Perez, M. C. Payne, I. Stich et K. Terakura – *Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces* – **Phys. Rev. Lett.** **78**, 678 (1997).
 - [84] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller et V. B. Elings – *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy* – **Surf. Sci.** **290**, L688 (1993).
 - [85] S. S. Sheiko – *Imaging of polymers using Scanning Force Microscopy : from superstructures to individual molecules* – **Advances in Polymer Science** **151**, 62 (2000).
 - [86] C. Bustamante et D. Keller – *Scanning Force Microscopy in Biology* – **Physics Today** page 32 (1995).
 - [87] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Mechanics, 2nd ed.*, Pergamon Press 1976.
 - [88] M. Stark, R. W. Stark, W. M. Heckl et R. Guckenberger – *Spectroscopy of the anharmonic cantilever oscillations in tapping-mode atomic-force microscopy* – **Appl. Phys. Lett** **77**, 3293 (2000).
 - [89] T. R. Rodriguez et R. García – *Tip motion in amplitude modulation (tapping mode) atomic force microscopy : Comparison between continuous and point mass models* – **Appl. Phys. Lett.** **80**, 1646 (2002).
 - [90] B. Anczykowski, D. Krüger et H. Fuchs – *Cantilever dynamics in quasinon-contact force microscopy : Spectroscopic aspects* – **Phys. Rev. B** **53**(23), 15485 (1996).
 - [91] J. Tamayo et R. García – *Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy* – **Langmuir** **12**, 4430 (1996).
 - [92] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P. J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock et G. A. D. Briggs – *How does a tip tap ?* – **Nanotechnology** **8**, 67 (1997).

-
- [93] D. Sarid, J. P. Hunt, R. K. Workman, X. Yao et C. A. Peterson – *The role of adhesion in tapping-mode atomic force microscopy* – **Appl. Phys. A** **66**, S283 (1998).
 - [94] R. García et A. San Paulo – *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy* – **Phys. Rev. B** **60**, 4961 (1999).
 - [95] L. Wang – *Analytical descriptions of the tapping-mode atomic force microscopy response* – **Appl. Phys. Lett.** **73**, 3781 (1998).
 - [96] L. Nony, R. Boisgard et J. P. Aimé – *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode* – **J. Chem. Phys.** **111**, 1615 (1999).
 - [97] A. San Paulo et R. García – *Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy* – **Phys. Rev. B** **64**, 193411 (2001).
 - [98] G. Leveque, P. Girard, S. Belaidi et G. W. Cohen-Solal – *Effect of air damping in noncontact resonant force microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **68**(11), 4137 (1997).
 - [99] P. Fontaine, P. Guenoun et J. Daillant – *A critical look at surface force measurements using a commercial atomic force microscope in the noncontact mode* – **Rev. Sci. Instrum.** **68**(11), 4145 (1997).
 - [100] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press 1959.
 - [101] G. Chen, R. Warmack, A. Huang et T. Thundat – *Harmonic response of near-contact scanning force microscopy* – **J. Appl. Phys.** **78**(1465), 1995 (1995).
 - [102] P. Gleyzes, P. K. Kuo et A. C. Boccara – *Bistable behavior of a vibrating tip near a solid surface* – **Appl. Phys. Lett.** **58**, 2989 (1991).
 - [103] J. Tamayo et R. García – *Effect of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **71**, 2394 (1997).
 - [104] O. P. Beherend, L. Odoni, J. L. Loubet et N. A. Burnham – *Phase imaging : deep or superficial ?* – **Appl. Phys. Lett.** **75**, 2551 (1999).
 - [105] X. Chen, M. C. Davies, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, P. M. Williams, J. Davies, A. C. Dawkes et J. C. Edwards – *Interpretation of tapping mode atomic force microscopy data using amplitude-phase-distance measurements* – **Ultramicroscopy** **75**, 171 (1998).

-
- [106] A. Kühle, A. H. Sørensen, J. B. Zandbergen et J. Bohr – *Contrast artifacts in tapping tip atomic force microscopy* – **Appl. Phys. A** **66** (1998).
 - [107] R. García et A. San Paulo – *Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface* – **Phys. Rev. B** **61**, 13381 (2000).
 - [108] B. Anczykowski, J. P. Cleveland, D. Kruger, V. B. Elings et H. Fuchs – *Analysis of the interaction mechanisms in dynamic mode SFM by means of experimental data and computer simulations* – **Appl. Phys. A** **66**, S885 (1998).
 - [109] J. Hu, X. D. Xiao et M. Salmeron – *Scanning polarization force microscopy : a technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers* – **Appl. Phys. Lett.** **67**, 476 (1995).
 - [110] W. A. Ducker, R. F. Cook et D. R. Clarke – *Force measurement using an atomic force microscope* – **J. Appl. Phys.** **67**, 4045 (1990).
 - [111] U. Dürig – *Conservative and dissipative interactions in Dynamic Force Microscopy* – **Surf. and Interface Analysis** **27**, 467 (1999).
 - [112] H. Hölscher, B. Gotsmann, W. Allers, U. D. Schwarz, H. Fuchs et R. Wiesendanger – *Measurement of conservative and dissipative tip-sample interaction forces with a dynamic force microscope using the frequency modulation technique* – **Phys. Rev. B** **64**, 75402 (2001).
 - [113] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid et V. B. Elings – *Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **72**, 2613 (1998).
 - [114] J. Tamayo et R. García – *Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **73**, 2926 (1998).
 - [115] T. Pompe, A. Fery et S. Herminghaus – *Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy* – **Langmuir** **14**(10), 2585 (1998).
 - [116] Autoprobe M5 Scanning Probe Microscope, Veeco Metrology Group.
 - [117] B. A. Morgan et G. W. Stupian – *Digital feedback control loops for scanning tunneling microscopes* – **Rev. Sci. Instrum.** **62**, 3112 (1991).
 - [118] CD4046BC Micropower Phase-Locked Loop, Fairchild Semiconductors.
 - [119] M. Stark et R. Guckenberger – *Fast low-cost detection setup for tapping-mode atomic force microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **70**, 3614 (1999).
 - [120] C. M. Mate, M. R. Lorenz et V. J. Novotny – *Atomic force microscopy of polymeric liquid films* – **J. Chem. Phys.** **90**(12), 7550 (1989).

-
- [121] D. Anselmetti, R. Lüthi, E. Meyer, T. Richmond, M. Dreier, J. E. Frommer et H. J. Guntherodt – *Attractive-mode imaging of biological materials with dynamic force microscopy* – **Nanotechnology** **5**, 87 (1994).
 - [122] U. Hartmann – *Intermolecular and surface forces in noncontact scanning force microscopy* – **Ultramicroscopy** **85**, 1930 (1992).
 - [123] J. Colchero, A. Storch, M. Luna, J. Gómez Herrero et A. M. Baró – *Observation of liquid neck formation with Scanning Force Microscopy* – **Langmuir** **14**(9), 2230 (1998).
 - [124] L. Xu, A. Lio, J. Hu, D. F. Ogletree et M. Salmeron – *Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica* – **J. Phys. Chem. B** **102**, 540 (1998).
 - [125] L. Xu et M. Salmeron – *Scanning Polarization Force Microscopy Study of the Condensation and Wetting Properties of Glycerol on Mica* – **J. Phys. Chem. B** **102**, 7210 (1998).
 - [126] S. Herminghaus, A. Fery et D. Reims – *Imaging of droplets of aqueous solutions by tapping-mode Scanning Force Microscopy* – **Ultramicroscopy** **69**, 211 (1997).
 - [127] M. Luna, J. Colchero et A. M. Baró – *Study of water droplets and films on graphite by noncontact Scanning Force Microscopy* – **J. Phys. Chem. B** **103**(44), 9576 (1999).
 - [128] A. Gil, J. Colchero, M. Luna, J. Gómez-Herrero et A. M. Baró – *Adsorption of water on solid surfaces studied by Scanning Force Microscopy* – **Langmuir** **16**(11), 5086 (2000).
 - [129] S. J. T. VanNoort, K. O. VanderWerf, B. G. DeGroot, N. F. VanHulst et J. Greve – *Height anomalies in Tapping Mode Atomic Force Microscopy in air caused by adhesion* – **Ultramicroscopy** **69**, 117 (1997).
 - [130] S. Bardon, M. P. Valignat, A. M. Cazabat, W. Stocker et J. P. Rabe – *Study of liquid crystal prewetting films by Atomic Force Microscopy in Tapping Mode* – **Langmuir** **14**, 2916 (1998).
 - [131] R. A. Sigsbee (A. C. Zettlemoyer ed.), *Nucleation*, Marcel Dekker, New York 1969.
 - [132] J. Colchero, *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, (R. Colton, A. Engel, J. Frommer, eds.) Wiley, New-York (p. 122) 1998.
 - [133] Silicon *ULTRASHARPTM* cantilevers, modèle NSC12, www.spmtips.com.
 - [134] E. B. Dussan – **Annu. Rev. Fluid Mech.** **11**, 371 (1979).

-
- [135] T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen et D. P. Allison – *Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers* – **Appl. Phys. Lett** **64**, 2894 (1994).
 - [136] G. Y. Chen, R. J. Warmack, T. Thundat, D. P. Allison et A. Huang – *Resonance response of scanning force microscopy cantilevers* – **Rev. Sci. Instrum.** **65**, 2532 (1994).
 - [137] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics, 65th edition*, CRC Press 1985.
 - [138] T. Sulchek, G. G. Yaralioglu et C. F. Quate – *Characterization and optimization of scan speed for tapping-mode atomic force microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **73**(8), 2928 (2002).
 - [139] T. Sulchek, R. Hsieh, J. D. Adams, G. G. Yaralioglu, S. C. Minne, C. F. Quate, J. P. Cleveland, A. Atalar et D. M. Adderton – *High-speed tapping mode imaging with active Q control for atomic force microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **76**(11), 1473 (2000).
 - [140] D. Keller – *Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips* – **Surface Science** **253**, 353 (1991).
 - [141] D. J. Keller et F. S. Franke – *Envelope reconstruction of probe microscope images* – **Surface Science** **294**(3), 409 (1993).
 - [142] J. S. Villarrubia – *Algorithms for Scanned Probe Microscope image simulation, surface reconstruction and tip estimation* – **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology** **102**(4), 425 (1997).
 - [143] R. R. Dagastine et L. R. White – *Forces between a rigid probe and a liquid interface. II The general case* – **J. Colloid Interface Sci.** **247**, 310 (2002).
 - [144] M. Strani et F. Sabetta – *Free vibrations of a drop in partial contact with a solid support* – **J. Fluid Mech.** **141**, 233 (1984).
 - [145] W. C. Bigelow, D. L. Pickett et W. A. Zisman – **J. Colloid Interface Sci.** **1**, 513 (1946).
 - [146] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp et H. Fuchs – *Growth of self-assembled n-Alkyltrichlorosilane films on Si(100) investigated by Atomic Force Microscopy* – **Langmuir** **11**(6), 2143 (1995).
 - [147] Y. Liu, L. K. Wolf et M. C. Messmer – *A Study of Alkyl Chain Conformational Changes in Self-Assembled n-Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Fused Silica Surfaces* – **Langmuir** **17**, 4329 (2001).
 - [148] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre et J. J. Benattar – *Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers* – **Langmuir** **7**(8), 1647 (1991).

-
- [149] S. R. Wasserman, Y. T. Tao et G. M. Whitesides – *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates* – **Langmuir** **5**(4), 1074 (1989).
 - [150] J. B. Brzoska, N. Shaidzadeh et F. Rondelez – *Evidence of a transition temperature for optimum deposition of grafted monolayers on solid substrates* – **Nature** **360**, 719 (1992).
 - [151] S. Wolf et R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era : Process Technology*, Lattice Press 2000.
 - [152] A. Barrat, P. Silberzan, L. Bourdieu et D. Chatenay – *How are the wetting properties of silanated surfaces affected by their structure ? An Atomic-Force Microscopy study* – **Europhys. Lett.** **20**(7), 633 (1992).
 - [153] G. Bar, Y. Thomann et M.-H. Whangbo – *On the factors affecting the contrast of height and phase images in tapping mode atomic force microscopy* – **Langmuir** **14**, 1219 (1998).
 - [154] A. Noy, C. H. Sanders, D. V. Vezennov, S. S. Wong et C. M. Lieber – *Chemically-sensitive imaging in tapping mode by Chemical Force Microscopy : relationship between phase lag and adhesion* – **Langmuir** **14**, 1508 (1998).
 - [155] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz et F. Rondelez – *Silanization of solid substrates : a step toward reproducibility* – **Langmuir** **10**(11), 4367 (1994).
 - [156] J. Visser – *On Hamaker Constants – a Comparison between Hamaker Constants and Lifschitz-van der Waals Constants* – **Advan. Colloid Interface. Sci.** **3**, 331 (1972).
 - [157] T. Ederth – *Computation of Lifshitz-van der Waals forces between alkylthiol monolayers on gold films* – **Langmuir** **17**(11), 3329 (2001).
 - [158] J. Y. Wang, S. Betelu et B. M. Law – *Line tension approaching a first-order wetting transition : Experimental results from contact angle measurements* – **Phys.Rev. E** **63**, 31601 (2001).
 - [159] J. Drelich, J. D. Miller, A. Kumar et G. M. Whitesides – *Wetting Characteristics of Liquid Drops at Heterogeneous Surfaces* – **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects** **93**, 1 (1994).
 - [160] R. J. Good et M. N. Koo – **J. Colloid Interface Sci.** **71**, 283 (1979).
 - [161] A. Cassie – **Discuss. Faraday. Soc.** **57**, 5041 (1952).
 - [162] K. A. Brakke's SURFACE EVOLVER v.2.41, www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/evolver.html.

-
- [163] G. Poirier – *Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy* – **Chem. Rev.** **97**, 1117 (1997).
- [164] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, T. Sleator et S. Nakahara – *Surface morphology of gold on mica* – **Surf. Sci.** **200**, 45 (1988).
- [165] A. Putnam, B. L. Blackford, M. H. Jericho et M. O. Watanabe – *Surface topography study of gold deposited on mica using scanning tunneling microscopy : effect of mica temperature* – **Surf. Sci.** **217**, 276 (1989).
- [166] M. Hegner, P. Wagner et G. Semenza – *Ultralarge atomically flat template-stripped gold surfaces for scanning probe microscopy* – **Surf. Sci.** **291**, 39 (1993).
- [167] D. Stamou, D. Gourdon, M. Liley, N. A. Burnham, A. Kulik, H. Vogel et C. Duschl – *Uniformly Flat Gold Surfaces : Imaging the Domain Structure of Organic Monolayers Using Scanning Force Microscopy* – **Langmuir** **13**, 2425 (1998).
- [168] J. Diebel, H. Löwe, P. Samorí et J. P. Rabe – *Fabrication of Large-Scale Ultrasooth Metal Surfaces by a Replica Technique* – **Applied Physics A** **73**, 273 (2001).
- [169] Epoxy Technology, <http://www.epotek.com>.
- [170] K. Abe, H. Takiguchi et K. Tamada – *Dynamic Contact Angle Measurement of Au(111)-Thiol Self-Assembled Monolayers by the Wilhelmy Plate Method* – **Langmuir** **16**, 2394 (2000).
- [171] R. N. Wenzel – **Ind. Eng. Chem.** **28**, 988 (1936).
- [172] J. Bico, C. Tordeux et D. Quéré – *Rough wetting* – **Europhys. Lett.** **55**, 214 (2001).
- [173] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger et C. E. D. Chidsey – *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon* – **J. Am. Chem. Soc.** **117**, 3145 (1995).
- [174] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, et D. D. M. Wayner – *New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface* – **Langmuir** **15**, 3831 (1999).
- [175] A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof et E. J. R. Sudholter – *Molecular Modeling of Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface* – **Langmuir** **16**, 2987 (2000).

-
- [176] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks et K. Raghavachari – *Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface* – **Appl. Phys. Lett.** **56**, 656 (1990).
- [177] M. Feughelman, *Mechanical properties and structure of alpha-keratin fibres : wool, human hair and related fibres*, University of New South Wales Press 1997.
- [178] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle et H. K. Wickramasinghe – *Kelvin Probe Microscopy* – **Appl. Phys. Lett.** **58**, 2921 (1991).
- [179] H. O. Jacobs, H. F. Knapp et A. Stemmer – *Practical aspect of Kelvin Probe Microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **70**, 1756 (1999).
- [180] Y. Wang et M. Lieberman – *Growth of Ultrasmooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂* – **Langmuir** **19**, 1159 (2003).
- [181] T. Chou – *Geometry-dependent electrostatics near contact lines* – **Phys. Rev. Lett.** **87**, 106101 (2001).