

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Nanophysique

---

**Présentée et soutenue par :**

Laure Fabié

**le :** mardi 4 octobre 2011

**Titre :**

Manipulation de liquide par microscopie à force atomique :  
méthode, applications et mécanismes de dépôt

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES-CNRS)

**Directeur(s) de Thèse :**

Thierry ONDARÇUHU, Directeur de Recherche

**Rapporteurs :**

Elisabeth CHARLAIX, Professeur des Universités

Tomaso ZAMBELLI, Senior Scientist

**Membre(s) du jury :**

Jean-Pierre AIMÉ, Directeur de Recherche

Alain BERNES, Professeur des Universités

Laurent LIMAT, Directeur de Recherche

Thierry ONDARÇUHU, Directeur de Recherche

# Remerciements

Au moment de conclure cette thèse, j'ai une pensée pour toutes les personnes qui m'ont aidée, de près ou de loin, au cours de ces 3 ans. Je souhaite les remercier avec ces quelques lignes qui leur sont destinées.

Cette thèse a été effectuée au sein du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, dirigé successivement par Jean-Pierre Launay puis Alain Claverie que je tiens à remercier de m'avoir accueillie, me permettant ainsi de réaliser mes travaux de thèse.

Je remercie les membres de mon jury de thèse : Alain Bernès qui a accepté de le présider, Elisabeth Charlaix et Tomaso Zambelli, mes deux rapporteurs, Jean-Pierre Aimé et Laurent Limat qui ont bien voulu être examinateurs.

Je souhaite tout particulièrement remercier Thierry qui m'a encadrée durant ces 3 années. Travailler avec lui a été très formateur, il a su me guider sans rien m'imposer, me laissant ainsi suffisamment de liberté pour que je puisse m'approprier le sujet.

Je remercie Erik Dujardin pour son aide au cours de la thèse, en particulier pour le FIB. Je remercie également Philippe Salles qui m'a formée au MEB et au FIB, Christophe Deshayes qui m'a assistée au MEB, Sébastien Gauthier pour son aide précieuse avec Matlab et au service informatique. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Mathieu Delmas et Mickael Wehbi avec qui j'ai apprécié de travailler.

Je remercie les membres du groupe Nanosciences ainsi que Béatrice, Isabelle pour les moments agréables que nous avons partagés au cours des (nombreux) goûters et des séminaires de glisse avancée. Une mention spéciale pour mes collègues de bureau, Antoine et Sébastien qui m'ont

supportée durant ces 3 ans et surtout durant la période difficile de la rédaction. Je n'oublierai pas nos cafés ou thés matinaux, nos discussions et nos trocs en tout genre.

Je remercie tous les doctorants ou jeunes du CEMES pour les bons moments que nous avons passés ensemble au sein ou en dehors du labo.

Je profite également de cette occasion pour dire à ma famille et à mes amis combien leur aide et leurs encouragements m'ont été précieux durant la thèse. Merci à mes parents, à mon frère David, à ma sœur Axelle et à ma grand-mère de m'avoir entourée et apporté leur soutien. Merci à mes amis d'Aveyron ou de fac : Alexandra, Alix, Carole, Eugénie, Lesly et à mes « amis du CEMES » : Adeline, Antoine et Angela, Audrey et Clément, Audrey S., David, Gauthier, Hermann, Muriel, Nicolas, Rajaa, Renaud et Sébastien. Et enfin, bien sûr, merci à Mathieu qui m'a épaulée chaque jour durant ces 3 ans.

# Sommaire

Introduction .....	9
Chapitre 1. Etat de l'art : méthodes de dépôt localisé de molécules ou nano-objets .....	13
1.1 Dépôt par auto-assemblage.....	13
1.2 Dépôt par écriture directe .....	19
1.3 NADIS .....	24
Chapitre 2. Méthodes expérimentales .....	29
2.1 Préparation des pointes .....	29
2.2 Fonctionnalisation de surface .....	34
2.3 Chargement de la pointe .....	37
2.4 Dépôt .....	39
2.4.1 Picoforce.....	39
2.4.2 D3000 et table de nanositionnement .....	41
2.5 Imagerie .....	46
Chapitre 3. Exemples d'applications .....	47
3.1 Dépôt de molécules (complexes de ruthénium) .....	47
3.2 Dépôt de nano-objets .....	51

3.2.1	Dépôt de protéines .....	51
3.2.2	Dépôt de nanoparticules .....	60
3.3	Dépôt de liquides .....	63
3.3.1	Dépôt de liquide ionique.....	63
3.3.2	Dépôt de polymère.....	72
3.4	Conclusion .....	75
Chapitre 4.	Forces capillaires pendant le dépôt de gouttes par NADIS .....	77
4.1	Différentes formes de courbes observées.....	78
4.2	Calcul des forces capillaires.....	81
4.3	Modélisation de la forme du ménisque .....	84
4.4	Méthodes utilisées.....	89
4.4.1	Surface Evolver .....	89
4.4.2	Caténoïde .....	94
4.4.3	Comparaison des deux méthodes.....	95
4.5	Modélisation des résultats expérimentaux .....	95
4.5.1	Pointe AFM standard .....	96
4.5.2	Pointes NADIS hydrophiles .....	98
4.5.3	Pointes NADIS hydrophobes.....	111
4.6	Elasticité du nanoménisque.....	115
4.6.1	Ménisques à pression nulle.....	115
4.6.2	Ménisques à volumes constants.....	121
4.6.3	Expériences complémentaires .....	123

---

4.7	Conclusion .....	123
Chapitre 5.	Dynamique d'étalement .....	125
5.1	Dynamique du mouillage.....	125
5.1.1	Théorie hydrodynamique .....	126
5.1.2	Théorie de cinétique moléculaire .....	129
5.1.3	Comparaison des différentes théories .....	130
5.2	Dépôt de gouttes avec différents temps de contact.....	132
5.3	Dépôt de lignes .....	134
5.3.1	Evolution de la largeur des lignes en fonction de la vitesse.....	134
5.3.2	Dynamique temporelle .....	135
5.3.3	Mécanisme de formation des lignes .....	140
5.4	Modèle théorique.....	144
5.4.1	Etalement à volume constant.....	145
5.4.2	Modèle d'étalement à pression constante.....	145
5.4.3	Résolution de l'équation.....	146
5.5	Interprétation des résultats expérimentaux .....	150
5.5.1	Influence des propriétés de la pointe.....	150
5.5.2	Influence des propriétés de surface du substrat.....	153
5.5.3	Influence du paramètre $\ln(L/l)$ .....	154
5.5.4	Discussion des paramètres .....	155
5.5.5	Hypothèses du modèle .....	159
5.6	Conclusion.....	164

Conclusion ..... 167

Annexe 1. Programme Surface Evolver ..... 171

Annexe 2. Calcul de la force capillaire associée à un caténoïde ..... 177

Annexe 3. Résolution numérique de l'équation de dynamique de mouillage ..... 181

Bibliographie ..... 183

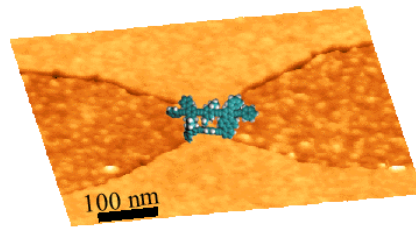
# Introduction

Les nanosciences et nanotechnologies sont devenues des disciplines phares de la recherche théorique et expérimentale actuelle. L'élaboration de dispositifs incorporant des nano-objets comme briques élémentaires représente un enjeu majeur de ces domaines. Ces systèmes visant à bénéficier à la fois de la richesse des objets et molécules synthétisables chimiquement et des propriétés spécifiques de la matière à l'échelle nanométrique, ambitionnent des applications dans des secteurs aussi variés que la biologie, la microélectronique, l'optique... Les objets d'étude sont donc très variés. Ils peuvent, par exemple, inclure des molécules, des objets biologiques, des nanoparticules, et peuvent aussi bien être chargés que neutres. Une étape fondamentale mais pourtant toujours problématique de cette stratégie est donc l'intégration des objets dans un dispositif nanométrique préexistant. Elle nécessite des techniques de dépôt contrôlé et sélectif très performantes. En effet, pour les applications recherchées, il est nécessaire de savoir positionner précisément les dépôts sur une structure tout en contrôlant la quantité de matière laissée pour atteindre idéalement l'objet individuel.

Ce point peut être illustré par l'exemple d'un dispositif d'électronique moléculaire. Dès le début des nanotechnologies, un intérêt particulier a été porté au développement de la microélectronique. Ceci a permis la miniaturisation des composants qui s'est accompagnée d'une augmentation des performances (rapidité, puissance...) et d'une importante réduction de taille. Cependant, aujourd'hui, la microélectronique semble arrivée à ses limites et pour continuer dans la voie de la miniaturisation, de nouveaux types de calculateurs doivent être mis au point, ouvrant ainsi l'ère de l'électronique moléculaire. Cette nouvelle génération de systèmes exploite les propriétés d'objets uniques. Ainsi, le dispositif ultime consiste à utiliser comme composant, une molécule ou un nano-objet unique dont la configuration pourrait être contrôlée. Le dispositif expérimental associé est basé sur l'introduction d'une molécule unique dans une nanojonction préalablement définie (Figure 1). Dans ce cas, il est donc



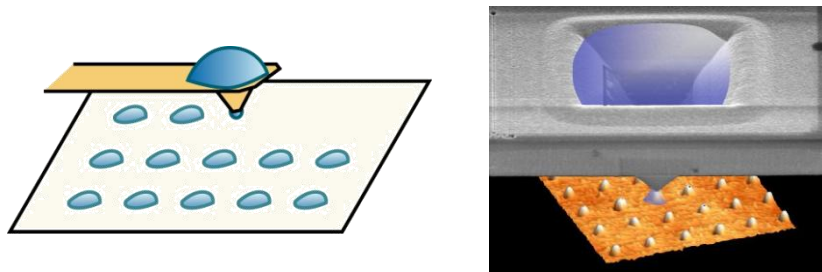
indispensable de pouvoir atteindre une résolution nanométrique de positionnement et de maîtriser totalement le processus de dépôt pour ne fixer qu'une molécule.



**Figure 1 – Schéma d'une molécule unique connectant une nanojonction.**

La variété des solutés envisagés pour les différentes applications ciblées rend la tâche encore plus complexe car la méthode employée doit être compatible avec chacun d'eux.

L'intégration de nano-objets à des systèmes fonctionnels constitue donc un véritable défi technologique. En effet, il n'existe actuellement aucune méthode générale qui vérifie toutes les exigences de dépôt. Il est donc primordial de développer de nouvelles techniques de nano-adressage qui soient simples à mettre en œuvre, flexibles et de haute résolution. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse au cours de laquelle nous avons exploité une méthode de lithographie répondant à ces critères. Cette méthode originale appelée NADIS (Liquid NAnoDISPensing), mise au point récemment, utilise une pointe de microscopie à force atomique percée pour déposer localement du liquide sur une surface (Figure 2). Le transfert de liquide à travers le canal nanométrique permet de manipuler des volumes de solution de l'ordre du femto ou de l'attolitre contenant peu de molécules ou objets d'étude et pouvant ainsi donner des dimensions nanométriques de façon reproductible.



**Figure 2 – Schémas du principe de dépôt avec NADIS**

Ce travail de recherche démontre les performances de NADIS par l'exploitation d'applications très variées. Nous avons ainsi voulu prouver la pertinence de cette méthode de lithographie pour le nano-adressage de divers objets d'étude.

Il nous a également paru essentiel de caractériser précisément les mécanismes de dépôt de liquide. En effet, leur compréhension est capitale pour l'optimisation de la méthode. Le processus de dépôt de liquide, relativement complexe, comprend 2 phénomènes distincts : le transfert de liquide à travers le canal et son étalement sur la surface. Ainsi, l'analyse de ces 2 aspects grâce à l'interprétation des résultats expérimentaux donne accès à des études de capillarité à des dimensions sub-micrométriques. Ces études plus fondamentales sur le comportement d'un fluide confiné trouvent leur justification dans l'importance qu'occupe la capillarité tant en nanosciences que dans la vie de tous les jours. Ce phénomène se manifeste par exemple dans les formes très variées qu'adoptent les gouttes d'eau. Déposée sur une feuille de lotus, l'eau forme des gouttelettes présentant un angle de contact très élevé pour minimiser la surface de contact, alors qu'au contraire, elle va se répandre sur une feuille de nénuphar ; accrochée à une toile d'araignée, les gouttes d'eau prennent une forme sphérique, lâchées au-dessus d'une plaque chauffante, elles lèvitent... Il est donc important de comprendre le comportement des fluides pour pouvoir ensuite l'exploiter par exemple à des fins industrielles dans le domaine des revêtements anti-gouttes, de l'impression ou même du maquillage. Or, si le mouillage est relativement bien compris à l'échelle macroscopique, il reste mal connu à l'échelle nanométrique. La structure de l'interface liquide au voisinage de la ligne de contact, zone dans laquelle les interactions à longue portée peuvent jouer un rôle important, reste notamment mal décrite. Les difficultés de manipulation et d'observation des liquides à l'échelle sub-micronique font que peu d'études ont été réalisées sur ce sujet. Pourtant, le comportement des fluides et notamment les forces capillaires qui en résultent, jouent un rôle important en nanosciences et nanotechnologies. En effet, si cette force est négligeable devant les forces volumiques à l'échelle macroscopique, elle devient prédominante aux petites dimensions. Elle est, par exemple, à l'origine d'importants effets de stiction préjudiciables au fonctionnement des MEMS (MicroElectroMechanical Systems) ou d'artéfacts en microscopie à force atomique lorsqu'un nanomérisque se forme par condensation entre la pointe et le substrat. En revanche, elle peut être mise à profit pour déformer ou manipuler des nano-objets sur une surface. Il est donc important de parfaitement connaître ses caractéristiques dans différentes situations expérimentales. Dans ce contexte, par sa capacité à manipuler des liquides de manière contrôlée jusqu'à des échelles sub-microniques, NADIS s'avère être un outil unique pour sonder les propriétés des fluides aux dimensions sub-micrométriques.

Cette thèse pluridisciplinaire apporte donc une contribution à la fois expérimentale et théorique à la valorisation de NADIS. Les différentes parties présentent des aspects très différents de la méthode.

Elles sont donc relativement indépendantes et peuvent, par conséquent, être lues séparément. Elles s'articulent comme suit :

Au chapitre 1, la présentation des différentes techniques de lithographie développées pour déposer localement, à l'échelle nanométrique, une petite quantité de matière nous permet de mettre en évidence les besoins et de positionner nos travaux parmi ces méthodes de structuration de surface. Nous présentons ensuite la stratégie employée pour le dépôt et les précédentes études réalisées sur NADIS. Au chapitre 2, nous détaillons les différentes étapes expérimentales mises au point pour effectuer un processus complet de dépôt. La suite du manuscrit est dédiée à la présentation des résultats expérimentaux et théoriques.

Au chapitre 3, nous nous concentrons sur l'utilisation de NADIS comme dispositif de dépôt de particules et de manipulation de liquide. Ainsi, grâce à différentes applications très variées, nous prouvons que NADIS est une méthode de lithographie très efficace et flexible tant du point de vue des structures réalisables (taille, forme, positionnement) que des matériaux transférables.

Les études portant sur les mécanismes de dépôt sont réalisées aux chapitres 4 et 5 qui présentent l'exploitation théorique des résultats obtenus avec NADIS. Au chapitre 4, nous étudions d'abord les mécanismes de transfert de liquide à travers le canal grâce à la modélisation de forces capillaires mesurées lors du dépôt. Les courbes mesurées donnent accès à des études de capillarité dans des situations expérimentales très variées (différentes conditions aux limites et contraintes) à l'échelle nanométrique. Dans le chapitre 5, nous étudions la dynamique d'étalement du liquide sur la surface au cours des dépôts. Nous mettons ainsi en évidence un régime d'étalement original, à l'échelle sub-micronique.

# **Chapitre 1. Etat de l'art : méthodes de dépôt localisé de molécules ou nano-objets**

La méthode NADIS a avant tout été développée dans le but de faire de la structuration de surface en allant vers le dépôt d'objets uniques [1]. Dans ce chapitre, nous faisons un état de l'art des différentes méthodes de dépôt afin de replacer NADIS dans son contexte expérimental et de souligner ses avantages.

Le développement de dispositifs incorporant des nano-objets nécessite des méthodes de dépôt précises permettant de choisir le positionnement et la quantité de matière. Ce besoin a donc entraîné l'élaboration de méthodes nombreuses et variées de dépôt local d'objets sur des surfaces solides [2-4]. La diversité de ces méthodes laisse à l'utilisateur le choix du milieu de dépôt (liquide, gazeux, vide...). Néanmoins, la technique employée est généralement déterminée par la nature de l'objet à immobiliser, sa voie de synthèse et le substrat. Ainsi, étant donné que beaucoup d'objets sont fournis en solution, les procédés en phase liquide sont souvent avantageux. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à leur présentation en nous efforçant de souligner les grandes stratégies mises en œuvre, mais sans chercher à faire un compte rendu exhaustif. Nous distinguerons deux catégories de dépôt : les méthodes d'auto-assemblage et celles d'écriture directe.

## **1.1 Dépôt par auto-assemblage**

L'auto-assemblage est la méthode la plus efficace pour recouvrir de grandes surfaces d'une monocouche ou de multicouches denses de particules ou molécules. Les particules en solution se fixent spontanément sur la surface, dirigées par des interactions qu'elles partagent avec elle et avec les autres

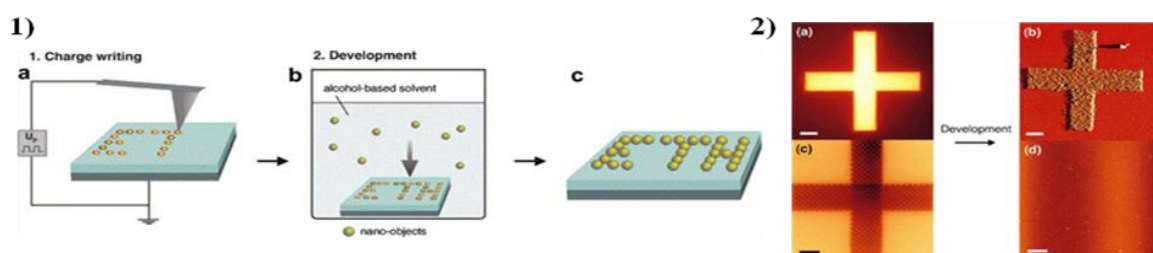
particules. Ceci est réalisé principalement par le biais de 3 types d'interactions : la force électrostatique, des liaisons chimiques ou la force capillaire. Pour cela, le substrat doit être préparé spécialement pour engendrer l'attraction du soluté. Ainsi, pour utiliser la force électrostatique, une surface de charge opposée à celle de l'objet est employée [5-7]. Lorsque la force directrice est la force chimique, la surface du substrat doit présenter des terminaisons complémentaires à celles du soluté [8-11]. Enfin, dans le cas de la force capillaire, l'interaction n'est pas due à un choix spécifique de substrat mais à la mise en mouvement du ménisque liquide [12]. Ces différentes stratégies permettent de déposer en parallèle sur toute la surface de l'échantillon une grande variété d'objets allant de molécules à des nanoparticules ou protéines. Ces dépôts « pleine plaque » ne conviennent donc pas pour l'intégration de nano-objets à un dispositif. Cependant, cette stratégie peut également être utilisée pour réaliser des motifs prédéterminés de tailles finies. Ceci nécessite une préstructuration de la surface qui limite la fixation aux endroits voulus. Ces hétérogénéités de surface permettent de diriger les particules pour qu'elles s'adsorbent en créant les structures désirées. Le dépôt dirigé local par auto-assemblage est réalisé en immergeant, totalement ou partiellement, le substrat dans une suspension d'objets qui s'auto-organisent alors de façon parallèle, contrôlée par la préstructuration de la surface. Comme dans le cas général (non localisé), la fixation est dirigée par la force électrostatique, la force chimique ou la force capillaire, mais ici, des contrastes chargés, chimiques ou des structures topographiques sont créés localement pour contrôler la fixation. Ces structurations de la surface sont réalisées par différentes techniques : lithographie standard, micro-contact printing, nano-imprint, lithographie à sonde locale...

Afin de mieux caractériser cette méthode, différents exemples d'auto-assemblage local sont présentés dans la suite. Ils sont classés selon le type d'interaction utilisée et permettent de montrer différentes stratégies employées pour la préstructuration de la surface.

La fixation sélective de nanoparticules contrôlée par le champ électrique est réalisée en créant des motifs chargés sur le substrat. Ceci peut être accompli de deux manières : par injection de charges ou par fonctionnalisation chimique.

La première stratégie pour réaliser des motifs chargés est directement inspirée d'une technique macroscopique d'impression photographique, la xérogaphie [13]. En effet, l'idée de la nanoxérogaphie est d'injecter des charges en appliquant des pulses de tension entre un substrat de silicium dopé recouvert d'un électret et une pointe de microscope à force atomique (AFM) [14, 15] ou une électrode [16, 17]. (Des charges peuvent également être injectées sur la surface en utilisant le faisceau d'ions d'un FIB (Faisceau d'Ions Focalisé) [18].) Ceci permet de créer des motifs chargés

correspondant à l'image latente. Le substrat est ensuite « développé » dans la suspension : les particules se fixent de façon sélective sur les motifs, les particules chargées sur les motifs de charge opposée (force électrostatique) et les particules polarisables indifféremment sur les motifs des deux charges (force de diélectrophorèse). Cette technique peut être appliquée à une grande variété d'objets comme des colloïdes d'or de 20 nm pour former des lignes de 500 nm [14], des nanoparticules de latex [19], des nanotubes de carbone sur du PMMA [20] et des protéines [21]. Une résolution ultime de 100 nm a été atteinte en utilisant la méthode par AFM pour déposer des colloïdes d'or de 2 nm [22]. Plusieurs contraintes sont cependant à prendre en compte : tout d'abord, le substrat est imposé, il s'agit de silicium dopé avec une couche d'électret (PMMA ou PTFE) ; le solvant ne doit pas être polaire afin de ne pas écranter les charges. Cette limitation peut être surmontée en réalisant des émulsions mais la résolution est alors limitée par la taille des gouttes. Ainsi, en réalisant une émulsion de solution aqueuse dans de l'huile (FC-77) des biomolécules (protéines) ont été déposées [21].



**Figure 1.1 - 1) Image du principe de la nanoxérographie par pointe AFM [23], a : injection des charges avec la pointe AFM, b : dépôt dirigé en milieu liquide de nano-objets et c : substrat après séchage. 2) Dépôt de nanoparticules de polystyrène fonctionnalisées carboxylate [23]. Images KFM de croix chargées positivement (a) et négativement (c) avant développement. (b) et (d) : images après fixation des nanoparticules. On voit que les nanoparticules se fixent de façon uniforme et sélective uniquement sur les motifs chargés positivement.**

Les motifs chargés peuvent également être réalisés en recouvrant la surface d'un matériau chargé. Des monocouches auto-assemblées (SAM) chargées sont déposées de façon structurée sur la surface par voie chimique [24, 25]. Ces motifs sont par exemple réalisables par « micro-contact printing » ou par « nanoimprint » [25]. La lithographie par nanoimprint permet de contrôler les dimensions latérales avec une précision de 6 nm et ainsi d'obtenir une fixation sélective avec une résolution de 350 nm [26]. Dans ce cas, les contrastes de charges sont effectués en plusieurs étapes. Des bandes sub-micrométriques de PMMA sont d'abord produites par nanoimprint sur un substrat de silicium. Une monocouche d'aminoalkyle est ensuite déposée par CVD sur toute la surface et l'élimination des structures en PMMA permet d'obtenir une alternance de lignes de silicium et d'aminoalkyle. Enfin, les zones de silicium non fonctionnalisées sont sélectivement recouvertes d'alkyle donnant un échantillon présentant des lignes chargées positivement (aminoalkyle) et des lignes neutres (alkyle). Le dépôt de

nanoparticules fonctionnalisées carboxylate (des colloïdes de polystyrène de 350 nm et de silice de 55 nm) est ensuite réalisé en retirant le substrat de la suspension parallèlement aux lignes. La combinaison de motifs topographiques et chimiques, obtenue en ne dégradant pas le PMMA, permet d'améliorer la résolution à 60 nm.

Les propriétés de biorecognition de molécules d'origine biologique peuvent également être utilisées pour l'auto-assemblage [27, 28]. Ainsi, en utilisant les affinités du couple biotine-streptavidine, il est possible d'immobiliser des vésicules biotinylées sur des motifs de streptavidine [28] créés par micro-contact printing. L'échantillon est incubé dans la solution contenant les vésicules qui se fixent très sélectivement sur la streptavidine.

La fonctionnalisation chimique peut également être utilisée pour créer des différences de mouillabilité. La fixation sélective des nano-objets est alors assurée par la force capillaire. La prédominance de la force capillaire aux échelles sub-micrométriques peut être exploitée grâce à différents types de structurations : des motifs topographiques ou des variations de mouillabilité. Dans les deux cas, le dépôt se produit au niveau de la ligne de contact mise en mouvement. Le déplacement du ménisque peut être induit de différentes façons, en retirant l'échantillon de la suspension [25, 26, 29, 30], en déplaçant une goutte sur la surface [31-33] ou en laissant le solvant s'évaporer et provoquer le retrait de la ligne de contact [34]. Ce procédé s'appelle le dépôt convectif capillaire. Le mouvement du front de liquide entraîne une plus forte évaporation au niveau de la ligne triple qui provoque un flux de particules dans sa direction et donc une surconcentration dans cette zone [35-37]. Tout dépôt non sélectif est évité en réalisant un traitement hydrophobe de la surface libre. C'est uniquement lorsque le ménisque est sur les motifs que la force capillaire entraîne le dépôt de particules.

L'auto-assemblage par dépôt convectif capillaire jouant sur des différences de tension de surface est effectué sur un substrat hydrophobe présentant des motifs hydrophiles. Au niveau de ces zones hydrophiles la ligne de contact se trouve ancrée par le changement d'angle de contact. Elle commence par se déformer, s'étirer puis se brise violemment en laissant une goutte de solution. Fustin et son équipe [29, 30] ont, de cette façon, réalisé le dépôt sélectif de nanoparticules de latex de 255 nm sur des lignes dont la largeur varie de 4 à 400  $\mu\text{m}$ . Pour cela, des lignes d'oxyde (hydrophiles) séparées par des lignes hydrophobes de silane (FAS) sont créées par photolithographie sur un échantillon de silicium. Le dépôt, réalisé en retirant verticalement le substrat de la suspension de particules, se fait uniquement sur les lignes d'oxyde (Figure 1.2) et donne une organisation compacte et cristalline.

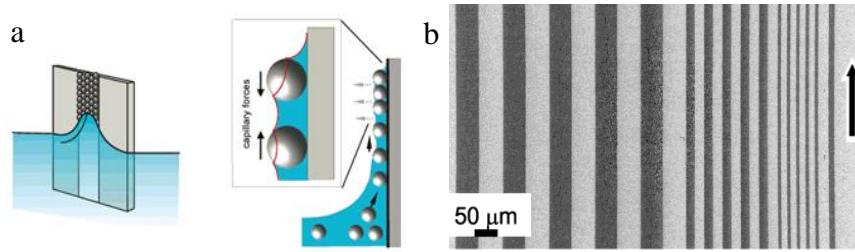


Figure 1.2 – a- Schéma de principe de l'assemblage, b- image SEM d'un dépôt [30]

Ressier et al ont également utilisé cette stratégie pour déposer des nanoparticules de latex de 100 nm et des bactéries [38]. Un substrat de silicium est recouvert d'une monocouche d'OTMS (hydrophobe) par dépôt en phase gazeuse. Les structures hydrophiles sont réalisées par oxydation du silicium en appliquant une tension négative entre le substrat et une pointe AFM asservie en mode contact. Le dépôt est ensuite réalisé en piégeant une goutte de solution colloïdale entre le substrat et une autre surface. Le substrat est alors déplacé à vitesse contrôlée pour provoquer le retrait de la ligne de contact. Ils obtiennent ainsi des dépôts très sélectifs et denses.

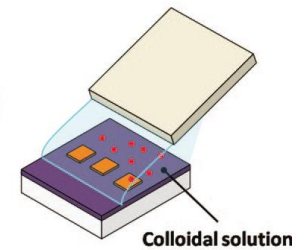


Figure 1.3 – Schéma du dépôt convectif capillaire

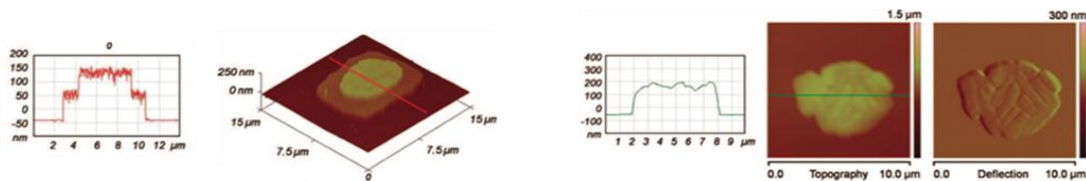


Figure 1.4 – Résultats expérimentaux obtenus par dépôt convectif capillaire, gauche : dépôt de nanoparticules de latex de 100 nm et, droite : dépôt de bactéries Escherichia Coli [38].

Parallèlement à ces différences de mouillabilité, une structuration en relief du substrat peut également être utilisée pour piéger des nano-objets [39]. Ainsi, en créant des trous de différentes formes et tailles (par exemple des trous cylindriques de 2 μm, des rectangles de 8 μm x 2 μm, des triangles de 5 μm) sur un substrat de verre par photolithographie ou gravure, des arrangements précis de nanoparticules peuvent être réalisés. Le dépôt est accompli en plaçant une goutte de suspension confinée entre le substrat et une autre surface et en provoquant un démouillage lent du liquide (Figure 1.5). Au niveau des motifs, la force capillaire exercée par le ménisque piège les nano-objets dans les

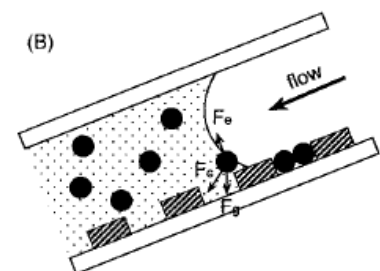


Figure 1.5 – Principe du dépôt convectif capillaire avec des motifs en relief [39]



trous. En ajustant la dimension des trous à la taille des objets il est possible de choisir le nombre exact de particules laissées dans chaque structure, à condition que la concentration soit suffisamment élevée pour garantir un remplissage complet.

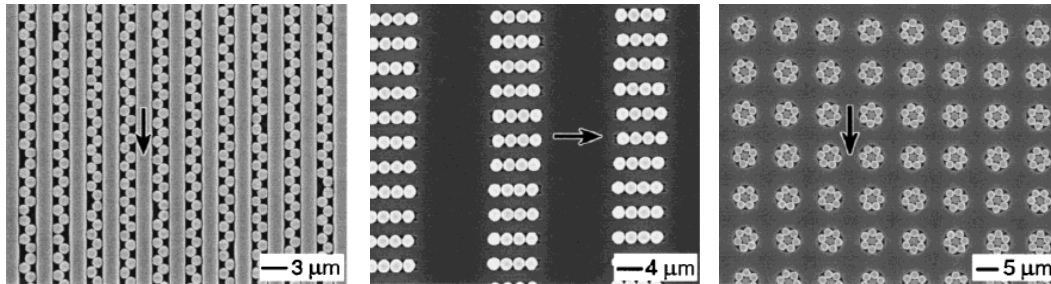


Figure 1.6 – Assemblages de nanoparticules obtenus par dépôt convectif capillaire [39]

Cette technique est un moyen efficace pour déposer des nanoparticules à des endroits précis avec une organisation très régulière et dense. Une équipe de IBM a ainsi pu reproduire le soleil de Robert Fludd, symbolisé de l'or, en immobilisant 20000 nanoparticules d'or de 60 nm (une seule nanoparticule par trou) [31]. La réalisation de ce dessin de 60 μm montre l'efficacité de cette méthode de nano-impression permettant d'envisager des applications, par exemple, en optique ou pour des biocapteurs.

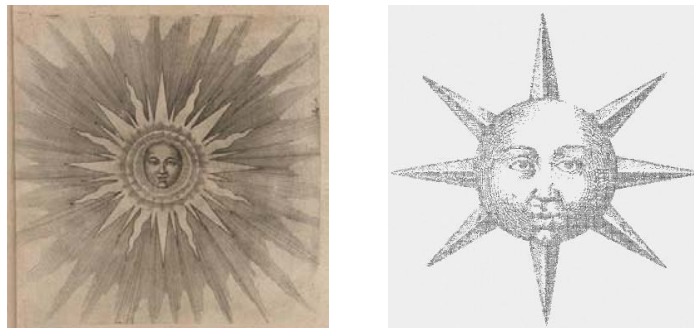


Figure 1.7 – Soleil de Robert Fludd, à gauche dessin original extrait de *Utriusque Cosmi, Maioris scilicet et Minoris, metaphysica, physica, atque technica Historia* (1617), à droite reproduction à l'échelle nanométrique réalisée par une équipe de IBM Zurich [31].

Les stratégies d'auto-assemblage permettent donc d'obtenir une organisation spontanée et parallèle d'objets en suspension sur de grandes surfaces. Cependant une étape préliminaire de structuration de la surface est nécessaire pour contrôler le dépôt par le biais d'interactions localisées. De plus, il n'est pas possible de réaliser des motifs de particules différentes sur le même échantillon.

## 1.2 Dépôt par écriture directe

Le deuxième type de lithographie développé est le dépôt direct avec une pointe qui consiste à ne déposer qu'un volume limité de suspension sur la surface, autrement dit à « écrire » directement les motifs. Ces méthodes permettent de déposer des particules en formant des structures dont la taille peut varier sur plusieurs ordres de grandeur (du millimètre au nanomètre) soit des volumes s'étalant du microlitre ( $10^{-6}$  L) à l'attolitre ( $10^{-18}$  L). Les dépôts peuvent être réalisés soit en touchant la surface avec l'extrémité de la pointe soit en mode non-contact (en éjectant le liquide). Ainsi la limitation du volume de matière transférée, due à la taille finie de la goutte produite, permet d'obtenir directement un dépôt localisé sans structuration préalable de la surface. En revanche, le dépôt étant fait en série, contrairement aux méthodes d'auto-assemblage, les structures successives doivent être créées individuellement, ce qui occasionne un problème d'alignement.

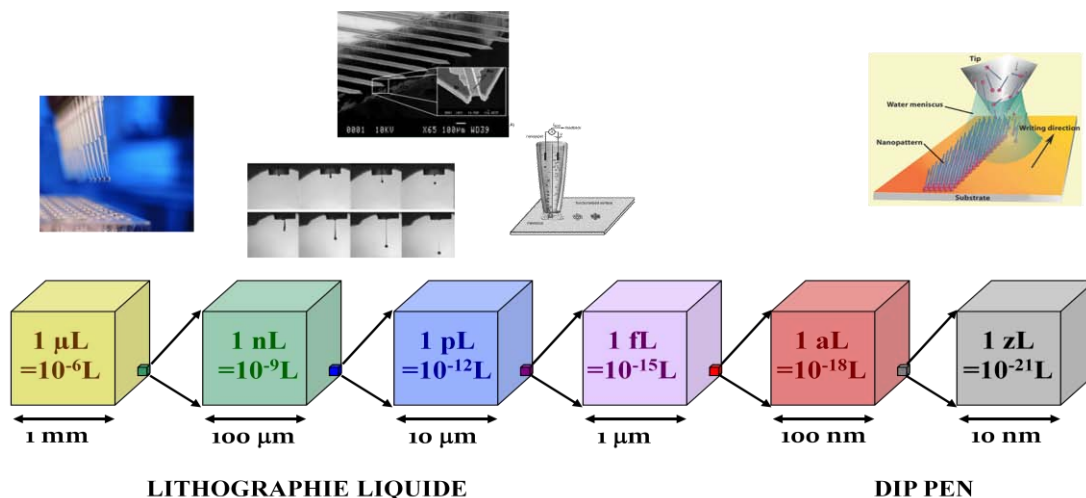
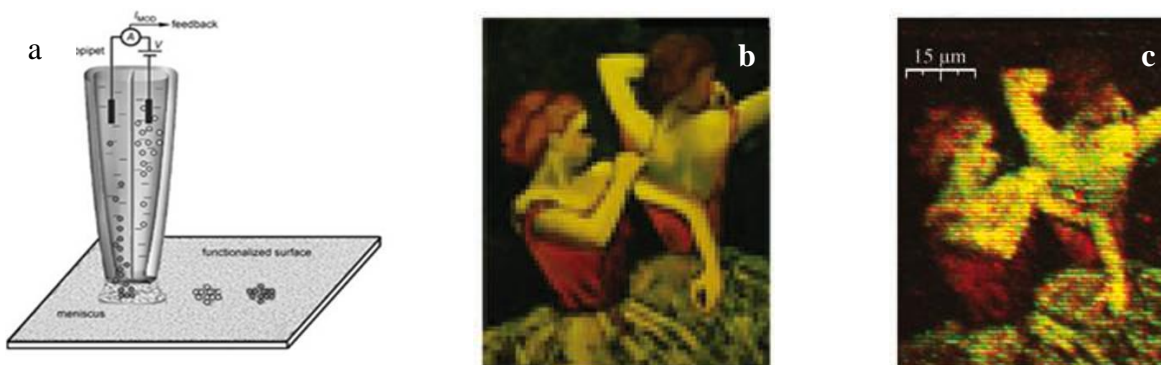


Figure 1.8 - Illustration des différentes échelles de dépôt de liquide. Adapté de [40].

Le principal avantage des méthodes de dépôt en mode non contact comme l'impression par jet d'encre (« Ink-Jet Printing » [41, 42]) ou les micropipettes à ultrasons [43] est de permettre de déposer sur n'importe quelle surface quel que soit sa rugosité, sa mouillabilité... Cependant, en l'absence de contact, il est obligatoire d'appliquer une contrainte au liquide pour contrôler son éjection. Dans le cas des micropipettes à ultrasons, ce sont les vibrations imposées par un actionneur piézo-résistif, et en particulier leur fréquence, qui imposent le taux de production de gouttes. L'impression par jet d'encre est réalisée en contrôlant l'injection par l'application d'une pression avec un piézo-actionneur. Cette force extérieure freine la miniaturisation de ces méthodes, ainsi, « Ink Jet printing » ne permet pas

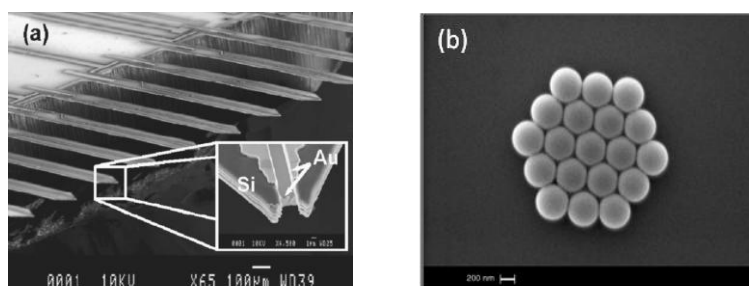
d'obtenir des structures inférieures à  $1\ \mu\text{m}$ . En effet, à l'échelle nanométrique, la tension de surface augmente énormément le gradient de pression à appliquer pour former des gouttes et la dissipation visqueuse limite le flux de liquide. Ces méthodes très efficaces à l'échelle micrométrique, ne sont donc pas adaptées aux échelles inférieures.

En mode contact, les particules sont transférées sur la surface par capillarité, à travers le ménisque qui se forme entre la pointe et le substrat. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer un champ de force externe (principale limitation du mode non contact). Les dimensions du ménisque et donc des dépôts dépendent fortement de la taille du dispositif utilisé pour dispenser la solution. Aussi, une grande attention a été portée au perfectionnement des pipettes ou pointes et en particulier à leur miniaturisation. Ceci a été réalisé en s'inspirant directement de méthodes macroscopiques. On trouve par exemple des nanopipettes commercialisées par Ionscope Ltd fabriquées à partir de capillaires en verre comportant deux compartiments [44, 45]. La séparation du réservoir en 2 compartiments permet de déposer indépendamment deux espèces différentes sur un substrat sec ou en milieu liquide. La sélection de l'espèce est faite grâce à des électrodes placées dans chaque cellule. De plus, en modifiant la tension appliquée et la distance pointe-substrat, il est possible de contrôler la taille des dépôts, ainsi, en déposant dans un milieu huileux, des dimensions sub-micrométriques sont atteignables alors que sur un substrat sec, seule une résolution micrométrique est possible. Lors du dépôt, la distance pipette-substrat est contrôlée en stabilisant le courant ionique. Avec ce système, une reproduction des « Danseurs de Degas » de G. Candelorin (Figure 1.9b) a été réalisée en utilisant des ADN modifiés par deux marqueurs de fluorescence différents. Le motif d'une résolution de  $1\ \mu\text{m}$  a été écrit en 35 min (Figure 1.9c).



**Figure 1.9 – a- Schéma de principe de la nanopipette à double compartiments, b- image de 71x61pixels dont la composante bleue a été supprimée, c- image en fluorescence réalisé avec un ADN marqué d'un fluorophore rouge (Alexa 647) et d'un ADN marqué d'un fluorophore vert (Rhodamine). La couleur jaune est obtenue en déposant simultanément les deux couleurs [44].**

Le dépôt de liquide avec des nanocapillaires est donc très performant, cependant la fabrication de ces tubes reste très complexe. Ainsi, pour profiter du savoir-faire acquis en lithographie, des dispositifs appelés Bioplumes inspirés des plumes sergent major ont été développés par l'équipe de Christian Bergaud [46, 47] et commercialisés par Bioforce [48]. La micro-fabrication de ces Bioplumes permet une production en parallèle et garantit une bonne reproductivité des propriétés de la sonde. Ces bras de levier plats présentent une extrémité fendue reliée à un réservoir de liquide par une fente (Figure 1.10a). La largeur de ce canal est de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$  et permet de déposer des spots jusqu'à environ 10  $\mu\text{m}$ . Le grand intérêt des Bioplumes réside dans la possibilité de multiplier le nombre de leviers pour déposer en parallèle. De plus, cette technique permet la manipulation d'une grande variété de solutés, tels que des nanoparticules [49] ou des protéines [46].



**Figure 1.10 – a- Image SEM d'un bras de levier du dispositif Bioplume [50], b- image SEM d'un spot de 19 nanoparticules de polystyrène [49] déposé avec une Bioplume.**

Les méthodes de dépôt avec une pipette ou une plume sont donc particulièrement bien adaptées au dépôt de motifs micrométriques, cependant, les tailles sub-micrométriques sont difficilement atteignables. Ces techniques trouvent de nombreuses applications, par exemple en microélectronique ou en biologie, qui nécessitent de pouvoir intégrer les dépôts dans des dispositifs. L'alignement des différents dépôts et leur positionnement nanométrique sur des substrats pré-structurés représentent un véritable challenge avec ces méthodes de dépôt en série mais sont réalisables par nanolithographie à sonde locale.

La microscopie à sonde locale, et en particulier l'AFM, a très vite révélé son fort potentiel pour la structuration de surface en permettant d'allier la haute résolution du dépôt avec une pointe au positionnement précis donné par sa fonction d'imagerie. Ces techniques consistent à directement transférer des nano-objets de la pointe au substrat par capillarité. Elles sont donc largement inspirées des dispositifs macroscopiques et microscopiques.

La nanolithographie dip pen inventée par Jaschke en 1995 [51] puis pleinement développée par Chad Mirkin [52, 53] a été la première lithographie AFM. Cette technique directement inspirée des plumes d'autrefois (dip pen en anglais) consiste à encreur une pointe AFM en la plongeant dans la solution, puis à écrire les motifs après séchage en portant la pointe au contact du substrat. Le dépôt se fait par

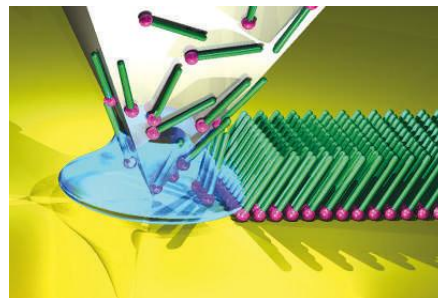


Figure 1.11 – Schéma de principe de dip pen

diffusion à travers un ménisque d'eau qui se crée par condensation entre la pointe et la surface. Les mécanismes de dépôt sont très complexes et restent encore source de discussion, cependant, il est admis que le transfert est divisé en différentes étapes [54]. La première est la formation d'un ménisque entre la pointe et la surface qui constitue la voie de transfert du matériau. La présence de ce ménisque a été prouvée par des expériences de microscopie électronique en balayage environnemental [55, 56]. La deuxième étape est le détachement des particules d'encre de sur la pointe et leur acheminement sur le substrat. La vitesse de transfert est fortement influencée par les propriétés du ménisque (taille et forme), par l'encre utilisée (solubilité) et par les conditions environnementales (température, humidité). La dernière étape est la diffusion des particules sur la surface qui est largement influencée par le nombre de sites d'accroche sur le substrat. La taille des dépôts dépend donc de nombreux paramètres : le rayon de courbure de la pointe, le temps de contact (en  $t^{1/2}$ ), la vitesse d'écriture ( $1/v$ ), l'humidité (typiquement 55 % RH) [57, 58], l'encre, la température et la fonctionnalisation de surface. La résolution ultime, obtenue avec un alkanethiol (sur de l'or, est de 15 nm [52, 59]. La lithographie dip pen a été intensément étudiée et a montré son efficacité pour le dépôt direct et indirect [4, 60-62]. Différentes formes (spots, lignes, mots...) peuvent être réalisées avec différents matériaux, on peut par exemple citer la création de monocouches d'octadécylthiol sur de l'or [52], de spots de 50 nm [63] et de lignes de 550 nm [64] de protéines sur du silicium, l'écriture de l'acronyme DNA avec de l'ADN [65] (chaque lettre faisant 150 nm de large). Cependant, lorsque la lithographie dip pen est employée pour faire du dépôt direct, elle est limitée par les objets directement transférables et l'obligation d'adapter les traitements de surface à chaque couple encre/substrat. En effet, même si la faisabilité du dépôt de nanoparticules [66, 67], sels de métaux ou polymères [61] a été prouvée, il reste difficile de déposer de grosses particules en raison de leur masse molaire importante. Le dépôt étant réalisé par diffusion moléculaire, dip pen est beaucoup moins flexible que les méthodes transférant directement du liquide.

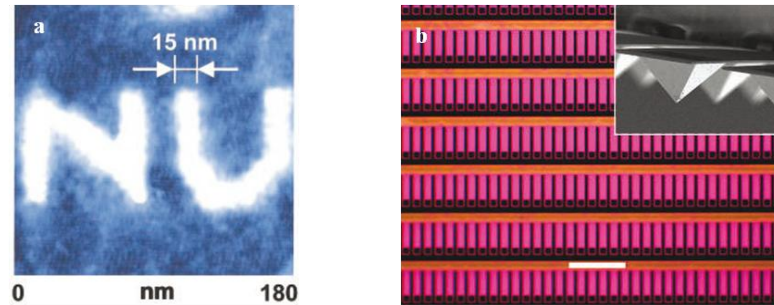


Figure 1.12 – a- Image AFM de lettres écrites avec dip pen en MHA sur une surface d'or [59], b- image MEB d'une partie d'un dispositif dip pen comportant 55000 points, la barre blanche représente 100  $\mu\text{m}$  [68].

L'indépendance du transfert vis-à-vis de la force d'appui a permis la parallélisation du procédé [68-71], permettant de créer 450000000 spots en 30 min avec un dispositif comportant  $\approx 55000$  pointes. Cependant, cette parallélisation massive ne suffit pas à compenser l'absence de réservoir qui oblige à réapprovisionner fréquemment la pointe. C'est pourquoi plusieurs équipes se sont particulièrement intéressées au développement de pointes comportant un réservoir et des canaux fermés. Ainsi, l'équipe de Deladi a mis au point une pointe de stylo (micromachined fountain pen) munie d'un système microfluidique permettant une alimentation en continu [72]. Horacio Espinosa a également développé une pointe nanostylo mais en forme de « volcan » [73-76]. Cette géométrie permet d'avoir une alimentation en continue de la pointe en liquide par capillarité. La haute résolution de cette méthode a été démontrée par le dépôt de spots de 90 nm de nanoparticules de diamant [77]. Cependant le mécanisme de dépôt au niveau de la pointe reste le même que celui de dip pen.

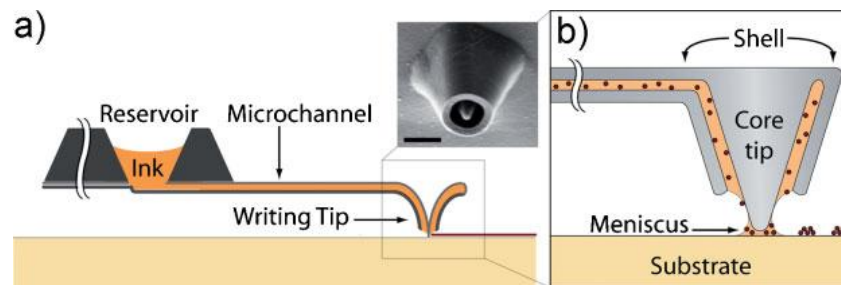


Figure 1.13 – Schémas de principe de la pointe nanostylo en forme de volcan [77].

Ainsi, nous avons vu qu'un intérêt tout particulier a été porté à la miniaturisation du dispositif utilisé pour écrire, dip pen et les pointes nanostylos ont été conçues dans ce but et atteignent des résolutions nanométriques. La lithographie dip pen est donc très performante et permet de nombreuses applications. Cependant, l'obligation d'adapter les conditions expérimentales à chaque expérience est très contraignante.

Ainsi, malgré la grande diversité des méthodes de dépôt, il manque toujours une technique permettant de créer des motifs nanométriques et ne nécessitant pas de redéfinir les paramètres expérimentaux pour chaque système.

### 1.3 NADIS

Cette technique a été mise au point en s'appuyant sur les particularités des méthodes déjà existantes. En effet, la présentation des différentes méthodes de dépôt a fait ressortir 2 conclusions principales : une grande flexibilité de la méthode de dépôt vis-à-vis du soluté d'intérêt est obtenue en manipulant des liquides ; une résolution spatiale nanométrique peut être atteinte par les méthodes de lithographie à sonde locale.

C'est en se basant sur ces observations que la méthode NADIS pour Liquid NAnoDISpensing a été mise au point par André Meister au CSEM (Neuchâtel, Suisse) [1]. En effet, ce dispositif utilise une pointe AFM modifiée pour déposer du liquide sur une surface et permet donc de combiner les 2 avantages présentés précédemment, la flexibilité assurée par le dépôt de liquide et la haute résolution donnée par les pointes AFM.

La pointe AFM creuse comporte un nanocanal à son apex qui sert à transférer le liquide d'une goutte-réservoir, positionnée sur le cantilever, à la surface. Le dépôt est réalisé par capillarité, initiée par un simple contact mécanique de l'apex de la pointe sur le substrat au cours duquel un nanoménisque se crée entre ces 2 solides (Figure 1.14).

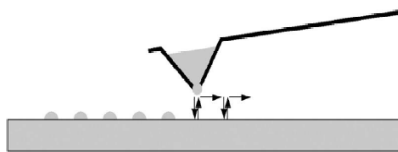
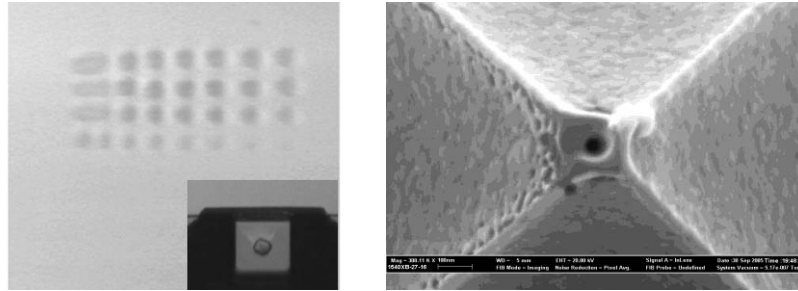


Figure 1.14 – Principe de dépôt par NADIS [1]

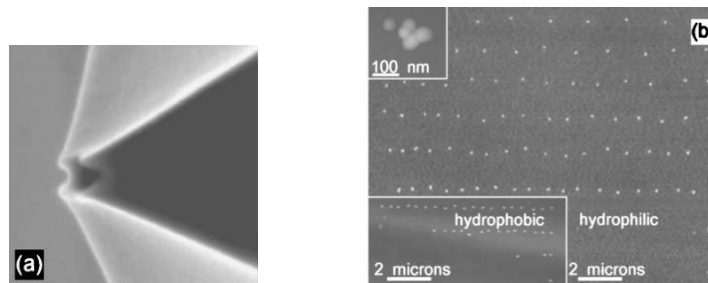
Différentes techniques (microfabrication et FIB) peuvent être employées pour la fabrication des pointes. La taille des ouvertures des pointes micro-fabriquées peut être abaissée jusqu'à environ  $1\ \mu\text{m}$  permettant de déposer des volumes de l'ordre du femtolitre équivalents à des dimensions proches du micromètre [1]. Dans le but de diminuer la taille des dépôts, une attention particulière a été portée à la

miniaturisation de l'ouverture. Cette réduction du canal a été réalisée en usinant les pointes par FIB (Faisceau d'Ions Focalisé). La technique de gravure a été optimisée au CEMES permettant ainsi d'obtenir une résolution ultime de 35 nm (Figure 1.15) [78], produisant des volumes inférieurs à l'attolitre.



**Figure 1.15 – Gauche : Image en microscopie de réflexion d'un dépôt de colorant Cy3 dilué dans du glycérol réalisé avec NADIS, en insert image de la pointe micro-fabriquée utilisée [1]. Droite : image MEB d'une pointe NADIS usinée par FIB, l'ouverture mesure 35 nm de diamètre [78].**

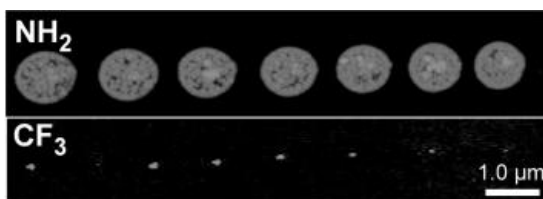
Les précédents travaux se sont principalement concentrés sur l'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux. Il a d'abord été observé que les propriétés de surface du substrat et de la pointe ont une influence importante sur le transfert de liquide. Un traitement chimique des surfaces de la pointe et du substrat permet de contrôler la forme du ménisque et donc les dimensions des dépôts. Ainsi, il a été prouvé que les dépôts obtenus sur un substrat hydrophile sont plus grands que ceux faits sur une surface hydrophobe. Sur la Figure 1.16b, des spots de nanoparticules de polystyrène réalisés avec la même pointe NADIS mesurent 800 nm sur une surface hydrophile (silicium oxydé angle de contact d'avancée  $\theta_{av} = 10^\circ$ ) et 410 nm sur une surface hydrophobe (silicium avec une couche d'oxyde native  $\theta_{av} = 64^\circ$ ) [79].



**Figure 1.16 – (a) image d'une pointe NADIS avec une ouverture de 200 nm usinée par FIB, (b) images tapping de spots de nanoparticules de polystyrène déposés sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes [79].**

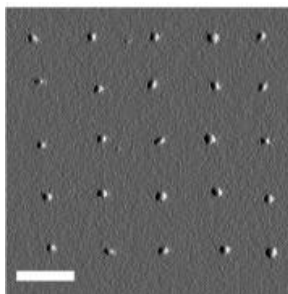


Ces résultats sont retrouvés en déposant des complexes de ruthénium avec la même pointe, sur du silicium traité amine (aminopropyltriéthoxysilane angle de contact d'avancée  $\theta_{av} = 53^\circ$ ) ou fluoré (1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane (fSiO<sub>2</sub>)  $\theta_{av} = 95^\circ$ ) [78]. Sur surface amine, les spots ont une taille régulière de 970 nm tandis que sur la surface hydrophobe (fluorée) le diamètre des dépôts est de 60 nm (Figure 1.17).



**Figure 1.17 – Spots de complexes de Ruthénium obtenus sur deux types de surface, amine (NH<sub>2</sub>) et fluorée (CF<sub>3</sub>, hydrophobe) [78]**

Les propriétés de surface de la pointe sont également très importantes pour contrôler le dépôt. En rendant les parois externes de la pointe hydrophobes, le ménisque se trouve confiné à l'apex et est donc de plus petite taille. En utilisant une pointe dont l'ouverture mesure 35 nm et traitée pour être hydrophobe, des dépôts de 70 nm ont été obtenus (Figure 1.18) [78].

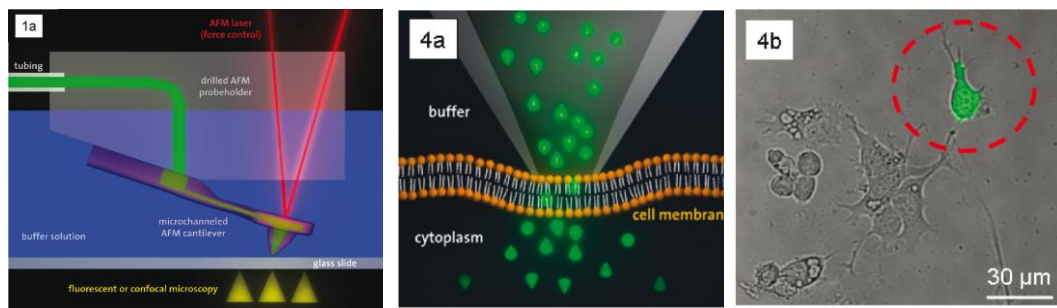


**Figure 1.18 – Dépôt de spots de 70 nm de Ruthénium dans du glycérol réalisé avec une pointe comportant un diamètre de 35 nm [78] barre d'échelle représente 500 nm.**

Différentes applications de ce dispositif ont déjà été proposées. Ainsi, en tirant parti des faibles volumes de liquides transférés, NADIS a permis d'évaluer la dynamique d'évaporation à l'échelle nanométrique à l'aide d'un nouveau système nano-mécanique de mesure de masse [80].

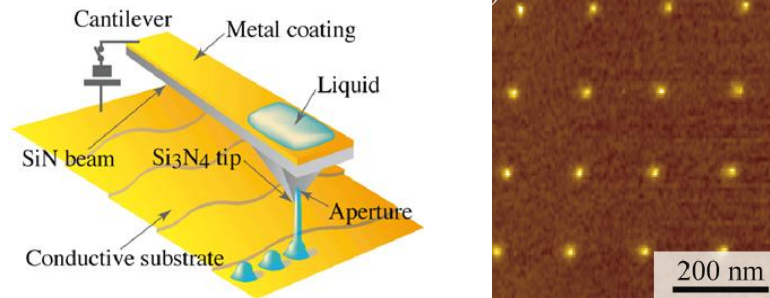
De surcroît, un autre avantage majeur de cette méthode réside dans la grande variété de solutés déposables : des molécules [78], des nanoparticules [79], des colorants fluorescents [1]... Cependant cette grande flexibilité est atténuée par la limitation du solvant utilisé. Cette contrainte est imposée par le réservoir ouvert qui se résume à une goutte micrométrique posée sur le bras de levier. Le volume de

cette goutte étant très faible, il faut employer des liquides peu volatils pour réduire l'évaporation. L'intégration d'un système de micro-fluidique permet de surmonter cette limitation [81]. Le système FluidFM emploie des pointes micro-fabriquées comportant un réseau de canaux reliés à un réservoir fermé permettant l'utilisation de n'importe quel solvant (en particulier l'eau). Le transfert de liquide est alors contrôlé grâce à la pression appliquée par un injecteur. Ceci ouvre la voie à de nombreuses expérimentations, notamment en biologie grâce à la possibilité de travailler en milieu liquide. De plus, le contrôle de la pression rend possible de déposer et d'imager avec la même pointe. Les structures déposées avec les pointes FluidFM sont plus grandes que celles obtenues avec NADIS mais la résolution est suffisante pour les applications envisagées. Ce dispositif permet de déposer des spots de 3  $\mu\text{m}$  de streptavidine sur des surfaces fonctionnalisées avec de la biotine en milieu liquide [81], d'injecter des marqueurs de fluorescence dans des cellules [82]. L'emploi d'une pression négative permet également de manipuler des cellules et micro-organismes [83].



**Figure 1.19 – a - Principe du système FluidFM, b – schéma de principe de l'injection de liquide dans une cellule et image d'une cellule dans laquelle des marqueurs fluorescents ont été injecté (superposition d'images de microscopie optique et de fluorescence) [82]**

Récemment, une variante de NADIS a été mise au point [84]. La pointe présente une ouverture légèrement décalée par rapport à l'apex. Le dépôt de liquide est contrôlé en appliquant une tension entre la pointe et la surface (Figure 1.20). La surface et le liquide doivent donc être conducteurs. Cette technique permet de déposer des structures mesurant jusqu'à 28 nm correspondant à des volumes de l'ordre du zeptolitre.



**Figure 1.20 – Dépôt de liquide assisté par l'application d'une tension électrique. Droite : image AFM d'un dépôt de glycérrol sur un substrat de Pt (tension de 9 V et temps de contact de 5 s) [84].**

Ainsi, NADIS est une méthode de nanolithographie très flexible qui permet de transférer des volumes inférieurs à l'attolitre et de former des structures de 70 nm. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été mise en évidence permettant d'optimiser les dépôts.

Les précédents travaux limités à l'étude d'un système modèle laissent donc NADIS au stade de la preuve de principe. Une étude plus systématique des performances de cette méthode reste encore à faire afin de déterminer les applications envisageables. Il semble également indispensable de définir précisément les mécanismes de dépôt pour pouvoir pleinement optimiser et améliorer cette technique de nano-adressage. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes attachés à développer ces différents points. Nos résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

## Chapitre 2. Méthodes expérimentales

Nous présentons dans ce chapitre les différentes étapes expérimentales de NADIS allant de la fabrication des pointes au dépôt puis à l'observation des motifs obtenus.

### 2.1 Préparation des pointes

Les pointes NADIS sont fabriquées à partir de pointes AFM commerciales Olympus OMCL-RC800RP. Chaque puce comporte quatre cantilevers dont deux fins à une extrémité et deux larges à l'autre (Figure 2.1).

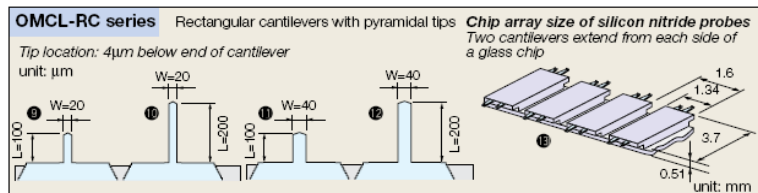


Figure 2.1– Présentation des pointes OMCL-RC800RP fournie par Olympus

Les constantes de raideur de ces leviers sont : pour les leviers larges : 0,82 N/m pour le court et 0,11 N/m pour le long ; pour les leviers fins : 0,42 N/m pour le court et 0,06 N/m pour le long (valeurs nominales du fournisseur). Le dépôt de gouttes nécessitant que la raideur du levier soit supérieure à la raideur du ménisque (que nous approximons ici par sa tension de surface 0,063 N/m ; voir paragraphe 4.6 pour une analyse détaillée de cette grandeur), nous utilisons uniquement les leviers les plus larges pour NADIS. La Figure 2.2 présente des images MEB d'une pointe OMCL-RC 800 avant modification. La pointe est une pyramide carrée creuse avec un apex effilé. Ses parois en nitrure de silicium mesurent 800 nm d'épaisseur et sont entièrement (intérieur et extérieur) recouvertes d'une couche d'or de 30 nm.

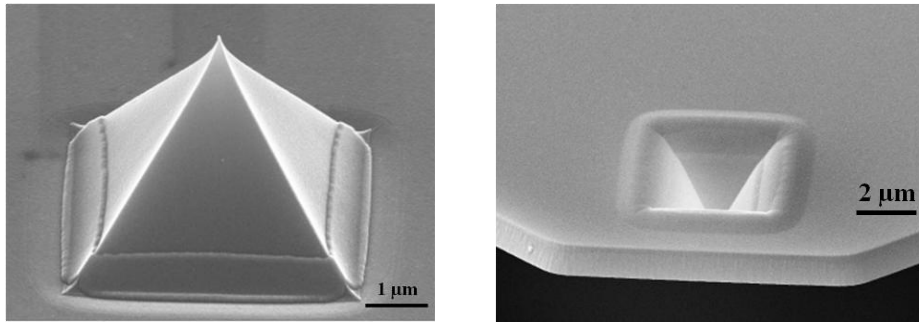


Figure 2.2 – images MEB des pointes OMCL-RC800RP avant modification.

Les pointes NADIS sont fabriquées avec le FIB du CEMES, un Dual-beam ZEISS 1540XB associé à un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Gemini, selon la procédure développée par Erik Dujardin. La colonne FIB utilise une source ionique à métal liquide (LMIS) de gallium fonctionnant avec une tension d'extraction de 30 kV. Le faisceau d'ions de haute énergie est focalisé sur la surface à graver et lorsque les ions gallium accélérés sont projetés sur l'échantillon, ils arrachent des atomes de sa surface. Il est ainsi possible de graver des échantillons avec une résolution nanométrique (de l'ordre de la dizaine de nanomètres). Le faisceau est focalisé par un système optique comportant (entre autres) 2 diaphragmes (« probe aperture » (haut) et « mass aperture » (bas)) dont on peut choisir les diamètres pour régler la taille du faisceau d'ions (de 3,5 µm à 20 nm de diamètre) et son intensité. La colonne électronique permet d'imager la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons (non destructeur). La gravure est faite sous un vide de  $2 \cdot 10^{-6}$  mBar (dans la chambre du FIB) (Figure 2.3).

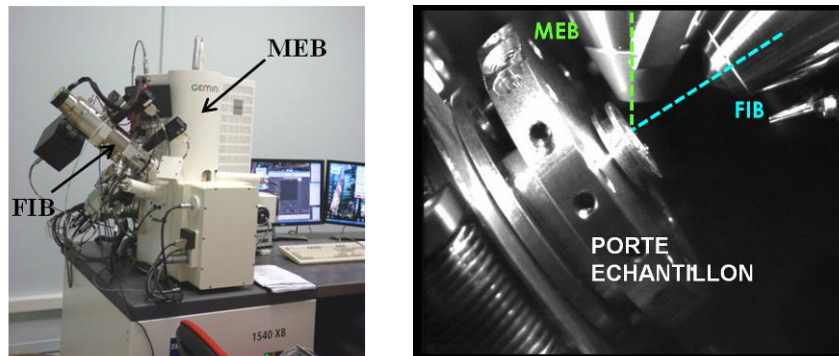


Figure 2.3 – Photographies du FIB du CEMES, extérieur du FIB (gauche) et intérieur de la chambre (droite)

La pointe est fixée sur un support spécialement conçu, positionnée pointe vers le bas et placée à la coïncidence des faisceaux FIB et MEB (Figure 2.3).

Les conditions de courant du faisceau d'ions pouvant varier d'une expérience à l'autre, une étape préliminaire de détermination de la dose du faisceau ionique doit être réalisée. Pour cela, la pointe du cantilever long est percée en utilisant une dose nominale de  $4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> correspondant à des diaphragmes de 20 µm et un spot ionique d'environ 100-150 nm. Une aire de  $S = 500 \times 500$  nm<sup>2</sup> est gravée et le temps (que nous noterons  $t_{total500}$ ) nécessaire pour percer totalement la pointe est relevé (environ 4 min). Les deux relations de proportionnalité suivantes, nous permettent ensuite de déduire les paramètres optimums pour réaliser les différents motifs :

$$\text{dose (C/s)} = \frac{\text{intensité} \times \text{temps}}{\text{surface}} \quad \text{et} \quad \text{profondeur} \propto \text{dose} \times \text{temps}$$

Cependant, à cause du redépôt de matière durant la gravure, il n'est pas possible de graver des structures dont le facteur de forme (profondeur : diamètre) excède 4 : 1. Ceci nous oblige à usiner les pointes NADIS en deux étapes, d'abord un amincissement de la paroi puis le perçage du canal [78]. Entre 85 et 90 % de la paroi sont éliminés avec la même dose de  $4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (mêmes conditions que lors de l'étalonnage). Cet amincissement est réalisé progressivement en gravant par l'intérieur de la pyramide trois parallélépipèdes rectangles centrés sur l'apex de la pointe et de surfaces  $S_1 = 500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $S_2 = 250 \times 250$  nm<sup>2</sup> et  $S_3 = 125 \times 125$  nm<sup>2</sup> (Figure 2.4). Les temps de perçage sont calculés à partir de  $t_{total500}$  et  $S$ , déterminés précédemment, pour affiner la paroi sans la percer (Figure 2.4). Ainsi, pour graver  $P/2$  la moitié de l'épaisseur totale de la paroi sur une surface  $S_1 = 500 \times 500$  nm<sup>2</sup> =  $S$ , il faut fixer un temps  $t_{total500}/2$ . Pour graver un parallélépipède de  $S_2 = 250 \times 250$  nm<sup>2</sup> =  $S/4$  d'une profondeur  $P/4$ , il faut fixer un temps  $t_{total500}/16$  et enfin pour créer un motif d'une épaisseur de  $P/8$  et de surface  $S_3 = 125 \times 125$  nm<sup>2</sup> =  $S/8$ , il faut un temps  $t_{total500}/64$ . La gravure de ces trois motifs est faite du plus petit au plus grand, soit  $S_3$ ,  $S_2$  puis  $S_1$ , pour éviter de redéposer de la matière sur les bords des structures déjà réalisées. La gravure totale dure approximativement 3 minutes, typiquement, 5 s pour  $S_3$ , 30 s pour  $S_2$  et 130 s pour  $S_1$ . Nous profitons également de cette configuration de la pointe pour décaper la couche d'or qui est à l'intérieur de la pyramide en exposant toute cette zone au faisceau d'ions durant environ 10 s, cette opération sera justifiée au paragraphe suivant (2.2). A la fin de cette étape nous avons donc une pointe dont la paroi a été affinée mais non percée.

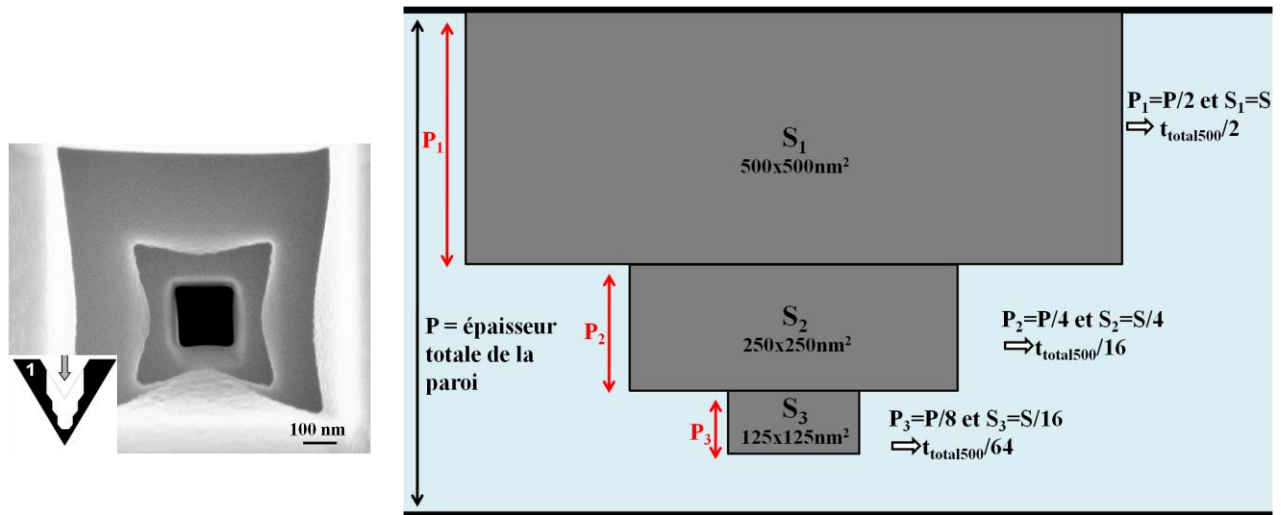


Figure 2.4 - principe du perçage des pointes par FIB, étape d'amincissement de la paroi.

L'ouverture du canal est ensuite réalisée de deux façons différentes selon la taille désirée.

Pour des dimensions supérieures à 200 nm le perçage final est fait de l'intérieur de la pyramide avec la même dose de  $4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> correspondant aux diaphragmes de 20  $\mu\text{m}$ . Cette gravure est faite en définissant un carré centré sur l'apex que le faisceau d'ions va balayer. L'ouverture créée a donc une section carrée comme sur la Figure 2.5. Cette méthode a l'avantage de conserver une couche d'or intacte sur la paroi externe mais peut entraîner un excentrage dû à une fixation de la pointe en biais (désalignement des apex intérieurs et extérieurs). Généralement ce décalage est faible et ne pose pas de problème tant que l'apex de la pointe a bien été éliminé.

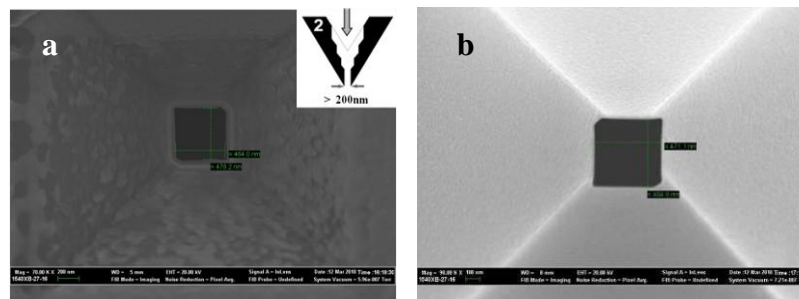
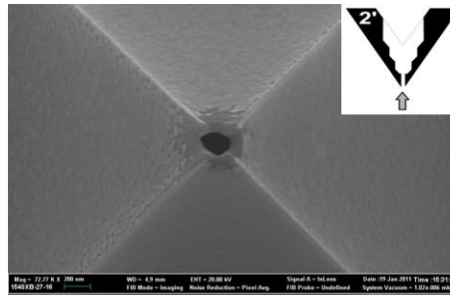


Figure 2.5 – Images MEB de la même pointe dont le canal de 480 nm a été percé de l'intérieur de la pyramide, a – intérieur de la pyramide où l'or a été fortement découpé, b – côté pointe l'or est intact.

Pour des canaux de dimensions inférieures à 200 nm le perçage est réalisé côté pointe. Il est ainsi possible d'ajuster très finement le centrage du trou. Les diaphragmes employés sont les mêmes que pour les ouvertures de plus de 200 nm (diamètres de 20  $\mu\text{m}$ ) ou, pour atteindre des tailles ultimes (inférieures à 100 nm), il est nécessaire d'utiliser des diaphragmes de 20  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  donnant un

spot de 20 nm et une dose de l'ordre de  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le perçage est réalisé en mode spot, c'est-à-dire que le faisceau ne balaye pas la surface, il reste statique et forme donc des ouvertures rondes dont le diamètre est égal à la taille du faisceau. Cette gravure doit être effectuée le plus rapidement possible pour éviter une dégradation trop importante de l'or autour du canal. On peut voir sur la Figure 2.5 une pointe percée avec ce protocole (avec les 2 diaphragmes de 20 µm), le trou mesure 175 nm et n'est pas rond car le perçage a été fait en plusieurs fois en déplaçant le faisceau pour ajuster le centrage. On remarque une zone plus sombre autour du canal qui correspond à la surface où l'or a été décapé et qui fait environ 400 nm de diamètre.



**Figure 2.6 - Image MEB d'une pointe dont le canal de 175 nm a été percé côté pointe, l'or a été endommagé autour du canal sur une zone de 400 nm.**

Etant donné les différents réglages d'alignement des diaphragmes, de focalisation du faisceau et de coïncidence, le temps de perçage est de 2 ou 3 pointes en une demi-journée. Le protocole de perçage des pointes est ajusté en fonction des caractéristiques désirées pour la pointe NADIS, c'est-à-dire la taille du canal, son centrage, l'état de l'or et surtout de leur ordre d'importance. Une grande variété de pointes peut donc être obtenue avec notamment des largeurs de canaux variant de 35 nm au micromètre et une couche d'or plus ou moins décapée. Le choix de la taille du canal est un premier moyen de contrôler le dépôt qui peut être complété par des fonctionnalisations chimiques de la pointe et du substrat.



## 2.2 Fonctionnalisation de surface

Les surfaces du substrat et de la pointe sont fonctionnalisées chimiquement pour contrôler leurs propriétés de mouillage et d'adsorption des objets. Ce traitement est réalisé par dépôt d'une monocouche auto-assemblée en phase vapeur.

Pour la plupart de nos expériences, nous utilisons un substrat modèle de silicium recouvert d'une couche de silice de 100 nm qui présente l'avantage d'avoir une très bonne planéité et une faible rugosité de surface permettant l'imagerie par AFM des dépôts et la limitation des effets d'hystérésis de l'angle de contact. Ces substrats comportent des électrodes en or utilisées pour repérer les motifs déposés qui ne sont pas visibles par microscope optique. Lorsque l'utilisation d'échantillons transparents est nécessaire (pour les protéines) des substrats en verre sont utilisés. Ces deux types de substrats sont des surfaces de haute énergie critique  $\gamma_c \approx 150$  mN/m, ainsi, selon le critère empirique de Zisman ces surfaces sont fortement mouillées par les liquides [85, 86]. Comme  $\gamma_c$  dépend essentiellement des groupements de surfaces [85], il est possible de l'abaisser en recouvrant la surface d'un tapis moléculaire de faible énergie. La surface d'or de la pointe a également une haute énergie qui peut être réduite de la même manière.

Les dépôts étant de taille nanométrique, la propreté des surfaces est primordiale tant pour le déroulement du dépôt que pour l'imagerie subséquente. Tout d'abord, le substrat est passé aux ultrasons dans trois bains successifs d'acétone, d'isopropanol et d'eau désionisée pour éliminer la couche de résine protectrice et retirer les poussières. Cette étape n'est pas appliquée aux pointes qui ne doivent pas être soniquées. La matière organique est ensuite éliminée par immersion dans une solution piranha (mélange 3:1 d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, v/v) 15 min pour la pointe et 1 h pour le substrat. Les surfaces sont alors copieusement rincées à l'eau désionisée puis séchées à l'azote. Ce traitement au piranha hautement oxydant permet d'éliminer tous les contaminants organiques et rend les surfaces très hydrophiles.

Les fonctionnalisations chimiques sont immédiatement réalisées dans une rampe à vide (Figure 2.7) [87]. Les protocoles sont les mêmes pour les pointes et les substrats, seuls les composés utilisés et les temps de réaction sont différents. L'échantillon est placé dans une enceinte fermée reliée à deux circuits, un d'argon et un connecté à une pompe pour obtenir le vide. Les molécules utilisées, sous forme liquide, sont placées dans une fiole qui peut être reliée ou isolée de cette enceinte grâce à un robinet. Nous commençons par pomper tout l'air de l'enceinte en établissant le vide puis nous remplissons l'enceinte d'argon toujours en gardant la fiole fermée. Ce cycle est réalisé 3 fois pour supprimer tout l'air de l'enceinte. Le vide est alors établi dans le dessiccateur et la fiole ouverte. Le vide entraîne l'apparition de vapeurs dans l'enceinte.



**Figure 2.7 – Rampe à vide employée pour la fonctionnalisation de surface.**

Le traitement hydrophobe de la pointe est réalisé en la maintenant dans des vapeurs de docécane-thiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ) durant 1 h sous vide dynamique et 15 min sous vide statique. Le groupement thiol (SH) se fixe sur l'or avec qui il partage une grande affinité, laissant la chaîne carbonée hydrophobe à l'extrémité apparente [88]. Les propriétés de mouillage sont alors données par cette chaîne carbonée qui fournit une surface de faible énergie  $\gamma_c$  de l'ordre de 20 mN/m et donc une pointe hydrophobe. Comme le thiol se fixe exclusivement sur la couche d'or, l'intérieur de la pointe et la zone autour de l'apex où l'or a été décapé par FIB ne subissent aucune modification et restent donc hydrophiles. On comprend donc l'intérêt d'avoir volontairement décapé l'or à l'intérieur de la pyramide et de l'avoir au contraire conservé à l'extérieur : voulant garder l'intérieur de la pyramide hydrophile pour permettre au liquide de remplir complètement le creux et de s'écouler à travers le canal lors des dépôts, l'or de cette partie de la pointe a été décapé pour éviter la fixation des thiols. À l'inverse, l'or à l'extérieur de la pointe a été conservé pour rendre un maximum de surface hydrophobe et ainsi réduire la taille du ménisque et donc celle des dépôts.

Le traitement du substrat se fait de façon similaire mais en employant des silanes comportant différents groupements (amine ou fluor). En effet, la tête silane se fixant sur les groupements silanols (Si-OH), c'est l'autre extrémité de la chaîne qui va donner ses propriétés à la surface. Ainsi, pour obtenir une surface hydrophobe ( $\gamma_c \approx 10$  mN/m), l'échantillon est placé dans des vapeurs de silane fluoré, le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane durant 1 h en vide dynamique puis 15 min en vide statique. Pour obtenir une mouillabilité intermédiaire ( $\theta_{av} = 50^\circ$ ) et obtenir des charges positives

en surface, un silane aminé est utilisé, de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) avec un temps de fonctionnalisation de 3 min en vide dynamique et 30 s en statique pour obtenir une monocouche. Cette fonctionnalisation efficace pour de nombreuses expériences est donc très courante et a été majoritairement employée pour nos expériences.

Les fonctionnalisations peuvent être vérifiées en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau sur les surfaces traitées, ceci nous permet d'évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface (Figure 2.8). Cet angle est déterminé avec un goniomètre pour les substrats. On trouve ainsi un angle de contact d'avancée  $\theta_{av}$  proche de  $15^\circ$  pour les surfaces venant de subir un traitement au piranha, un angle de contact d'avancée  $\theta_{av}$  pouvant être supérieur à  $90^\circ$  pour les surfaces traitées au perfluorodécyltrichlorosilane et un angle d'avancée de  $50^\circ$  et de recul de  $12^\circ$  pour les surfaces APTES. Cependant cette méthode n'est pas applicable pour les pointes dont la surface est trop petite pour déposer une goutte et mesurer son angle de contact au goniomètre. Nous pouvons quand même évaluer approximativement l'état de la pointe lors de son chargement. En effet, lors du dépôt du réservoir sur le levier, l'étalement du liquide et l'aspect de la goutte finale varient selon les propriétés de surface de l'or recouvrant le levier, pour une pointe hydrophobe la goutte est beaucoup plus bombée, traduisant un angle de contact élevé, que pour une pointe hydrophile.



**Figure 2.8 – A gauche, image d'une goutte d'eau déposée sur une surface traitée au 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane observée au goniomètre pour évaluer son angle de contact. A droite, image de microscopie optique d'une goutte de glycérol déposée sur le levier d'une pointe NADIS hydrophobe.**

Ces différents traitements chimiques permettent donc de faire varier les propriétés de surface sur une large gamme, d'une surface très hydrophile à hydrophobe. Nous pouvons donc étudier l'influence des angles de contact sur les dépôts.

La pointe NADIS doit également subir d'autres traitements. Après chaque dépôt, elle est rincée pour éviter qu'elle ne soit bouchée par les particules lors du séchage de la suspension. Ce nettoyage est effectué avec un solvant qui dissout la solution déposée. Dans le cas de dépôts de suspensions dans

du glycérol ou de liquide ionique, le solvant utilisé est du dichlorométhane, le polymère est lui rincé avec de l'acétone puis du dichlorométhane. La pointe est ensuite séchée à l'azote.

Ce nettoyage permet de réutiliser un grand nombre de fois la même pointe pour éventuellement déposer des solutions différentes. De plus, les traitements chimiques de la pointe ne sont pas irréversibles, en effet il est possible d'éliminer la couche de thiols en passant la pointe au piranha. La pointe peut donc être utilisée pour déposer différentes solutions et en modifiant ses propriétés de mouillage de façon réversible.

## 2.3 Chargement de la pointe

Plusieurs contraintes guident le choix du liquide utilisé pour le dépôt. Il doit d'abord être un bon solvant des molécules ou objets d'intérêt. De plus, une deuxième contrainte est également à prendre en compte lors du choix de ce solvant. En effet, comme le réservoir se résume à une goutte micrométrique posée sur le levier, le liquide utilisé doit être très peu volatil pour limiter les effets de l'évaporation, pour cette raison, l'eau n'est pas utilisable. Le glycérol (pouvant être mélangé à de l'eau) a été utilisé dans la majorité des expériences réalisées. En effet il possède une faible pression de vapeur saturante ( $<10^{-6}$  atm à 25°C) et il permet de déposer une grande variété de solutés (des protéines aux nanoparticules). L'étude du temps d'évaporation de gouttes de glycérol [80] a montré qu'elle suit la loi  $\tau = \frac{3}{2\alpha} m_0^{2/3}$ , avec  $\tau$  le temps d'évaporation totale,  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{2/3} \text{ s}^{-1}$ ,  $m_0$  la masse initiale, ainsi pour une goutte de 20  $\mu\text{m}$  de rayon  $\tau = 67374 \text{ s}$  soit 18 h. Nous avons également déposé des liquides ne s'évaporant pas du tout, liquide ionique et polymère, pour pouvoir observer directement la structure initiale sans qu'elle n'ait évoluée à cause de l'évaporation. Ces différentes manipulations sont présentées au chapitre 3.

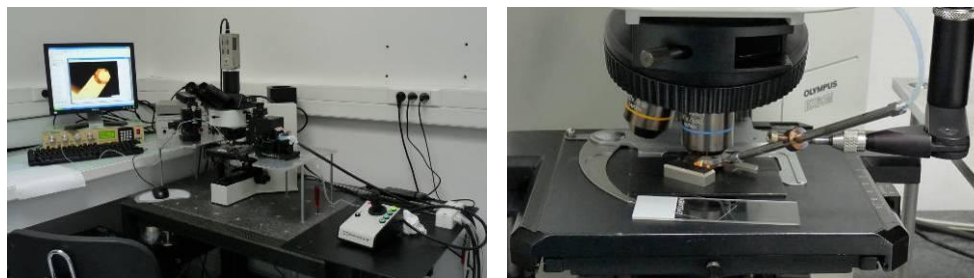


Figure 2.9 – Photographies du dispositif permettant de charger la pointe.

Lorsque la solution est prête, la pointe est montée sur son support AFM et les différents réglages du laser du microscope sont effectués. Le chargement est ensuite réalisé dans une salle propre sous un microscope optique muni d'un objectif x50. Le cantilever faisant 40  $\mu\text{m}$  de large, la taille de la goutte-réservoir ne doit pas excéder quelques dizaines de micromètres et doit être positionnée précisément au dessus de la pointe pour remplir le creux de la pyramide. C'est pourquoi il est nécessaire de déposer cette goutte à l'aide d'une micropipette actionnée par un micromanipulateur (The Micromanipulator Inc.).

Une micropipette avec une extrémité de diamètre proche de 10  $\mu\text{m}$  est préparée en étirant une pipette de 1mm de diamètre avec une étireuse à pipette [89]. Cette micropipette est alors montée sur le stylet du micromanipulateur pour pouvoir être déplacée de façon contrôlée et est reliée à un micro-injecteur (Narishige PC-10). Le micro-injecteur permet de manipuler de petites quantités de liquide en appliquant une pression dans la micropipette, une soupression pour la remplir de liquide et une surpression pour injecter la solution. Quand la micropipette est remplie de liquide, différents tests de dépôts sont réalisés sur une lame de microscope pour déterminer la pression permettant de créer des gouttes de la bonne taille. Une fois que cette pression est fixée, l'extrémité de la micropipette est placée en contact avec le levier au dessus de la pointe. Sous l'action de la pression appliquée dans la pipette par le micro-injecteur, le liquide s'écoule sur le levier et lorsque la goutte est suffisamment grande, la micropipette est relevée (Figure 2.10).

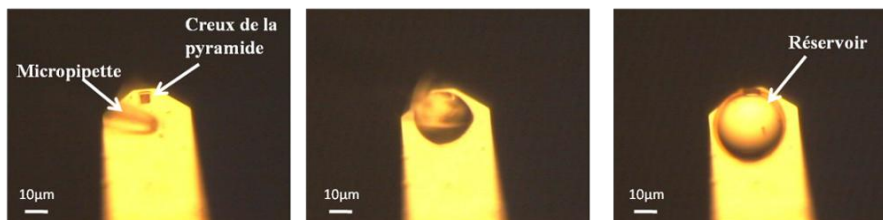


Figure 2.10 – Images de microscopie optique présentant le chargement de la pointe avec la micropipette.

Le contrôle de la pression d'injection permet de créer le réservoir quelles que soient les propriétés de mouillage de l'or du cantilever (hydrophile ou hydrophobe). Il faut cependant prendre soin d'appliquer de faibles surpressions pour des pointes hydrophiles car le liquide se répand très rapidement et peut recouvrir tout le cantilever.

Une fois la pointe chargée, elle est insérée dans l'AFM et le dépôt doit être réalisé rapidement (typiquement 30-40 min après chargement).

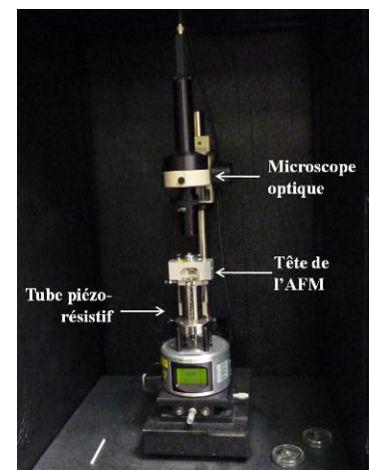
## 2.4 Dépôt

Nous disposons de deux AFM différents pour réaliser les dépôts, un Multimode équipé d'un scanner Picoforce (Veeco) et un Dimension 3000 (Veeco) muni d'une table de nanopositionnement NPS3330 (Queensgate Instruments). Ces microscopes ont des caractéristiques différentes et le choix de l'appareil utilisé dépend des propriétés voulues pour les dépôts.

### 2.4.1 Picoforce

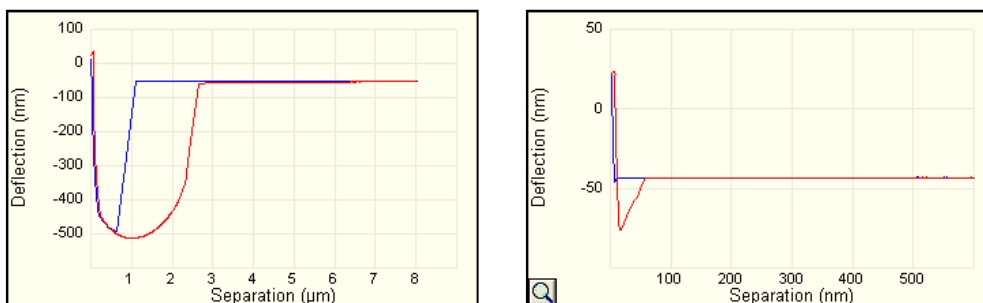
L'AFM Multimode est présenté sur la Figure 2.11. L'échantillon est placé sur un tube piézo-électrique utilisé pour le balayage. Cet AFM est doté d'un microscope optique qui permet une visualisation du levier pour positionner la pointe sur la surface. L'AFM Multimode est équipé d'un scanner Picoforce dédié à la réalisation de spectroscopies de force de grande précision grâce à un scanner à grande extension et asservi en  $z$ . C'est ce mode que nous avons privilégié pour l'étude fine des courbes de force durant le dépôt.

La pointe NADIS chargée est montée sur l'AFM, positionnée grâce à la caméra optique et l'engagement est réalisé en mode contact. En mode spectroscopie de force, une première courbe de force est réalisée pour vérifier le bon déroulement du dépôt. La pointe effectue un aller-retour au cours duquel le transfert de liquide s'accomplit par capillarité lors du contact de la pointe NADIS sur le substrat. Un ménisque de



**Figure 2.11 – Photographie de l'AFM Multimode Picoforce.**

liquide alimenté à travers le canal par le réservoir se forme entre l’apex et la surface et se brise lors du retrait de la pointe en laissant du liquide sur la surface. L’allure de la courbe de force enregistrée nous permet de vérifier que ce transfert s’est bien produit. En effet, lorsque le dépôt a lieu, la courbe de force de retrait montre une grande adhésion de la pointe sur la surface, alors que si aucun liquide n’est transféré cette adhérence est fortement diminuée. La Figure 2.12 présente des courbes de force enregistrées avec la même pointe NADIS chargée avec la même solution. L’adhésion due à la formation d’un ménisque entre la pointe et la surface se manifeste par une courbe très arrondie et large (figure de gauche). La figure de droite, identique à la figure obtenue pour une pointe sèche, montre en revanche qu’il n’y a pas de solution déposée. Si au bout de plusieurs courbes de force, aucun changement n’est constaté, la pointe est nettoyée au piranha pour essayer de déboucher le canal.

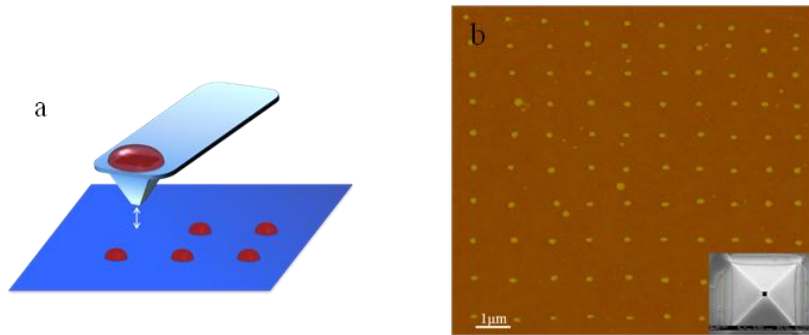


**Figure 2.12 – Courbes de force faites avec la même pointe NADIS. En bleu, courbe de force d’approche, en rouge, courbe de force de retrait. A gauche, le dépôt fonctionne, à droite il n’y a pas de transfert de liquide.**

Cette visualisation des courbes de force en temps réel permet de savoir si le dépôt a lieu ou non. De plus, la forme et la largeur de la force de retrait nous donne des informations sur la taille des dépôts (voir chapitre 4) et permet donc d’adapter les paramètres du dépôt. On peut ainsi modifier l’espace entre les spots, la force maximale avant retrait, la vitesse et la hauteur de rampe, le temps de contact de la pointe sur la surface (*surface delay*).

Lorsque les bonnes conditions expérimentales sont fixées, le dépôt automatique de réseaux de spots est lancé en utilisant la fonction *auto* du mode spectroscopie de force. Ce programme gère les déplacements de la pointe pour qu’elle effectue un quadrillage de courbes de force avec des pas en  $x$  et en  $y$  et des nombres de lignes et de colonnes fixés par l’utilisateur (Figure 2.13a). Le déplacement en  $z$  est contrôlé grâce aux courbes de force en imposant une force maximale à atteindre avant de commencer le retrait. On peut ainsi réaliser des réseaux rectangulaires de spots en enregistrant en chaque point la courbe de force associée. Cependant, il apparaît systématiquement un spot

supplémentaire dû à l'engagement initial et une déformation des réseaux (en haut à droite) due à la dérive et à la non-linéarité du scanner qui n'est pas asservi en  $xy$  (Figure 2.13).



**Figure 2.13 – a : Schéma du principe du dépôt de spots, b : Image AFM d'un réseau de spots de protéines réalisés par la technique NADIS, on observe une déformation dans le coin supérieur due aux piézos et un spot additionnel dû à l'engagement.**

## **2.4.2 D3000 et table de nanopositionnement**

### **2.4.2.1 Présentation du montage**

C'est pour pallier à ces limitations et pour réaliser des dépôts avec un positionnement précis qu'une table de nanopositionnement a été intégrée à l'AFM D3000. En effet, ce dispositif apporte plus de liberté pour la forme des motifs créés et permet également un positionnement nanométrique et très reproductible [90].

La table de nanopositionnement est incorporée dans un porte-échantillon dédié. Les déplacements sont réalisés par des actionneurs piézo-électriques asservis en  $x$ ,  $y$  et  $z$  et ajustés en permanence grâce à des capteurs capacitifs. La course maximale de la table est de  $100 \times 100 \times 15 \mu\text{m}$  dans les directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivement, avec une répétabilité supérieure à  $0,05 \text{ nm}$  (données fabricant) pour une translation de  $100 \mu\text{m}$  (aucune dérive). Les dépôts sont contrôlés indépendamment de l'AFM par des programmes Labview spécialement conçus pour réaliser une grande variété de motifs : des réseaux de spots de formes diverses et des lignes... Ce montage permet également de déposer à des endroits prédéterminés avec une précision de positionnement nanométrique.



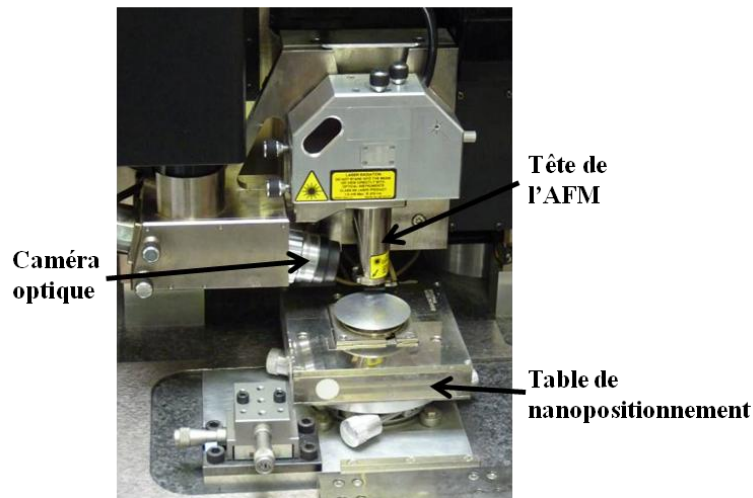


Figure 2.14 – AFM D3000 et table de nanositionnement

Sur le D3000, en mode imagerie, c'est la pointe qui est déplacée pour balayer la surface, comme le montre la position du tube piézo-électrique incorporé à la tête AFM sur la Figure 2.14. En revanche, lorsqu'on réalise des dépôts avec le montage présenté précédemment (quel que soit le motif), la pointe NADIS reste fixe (à une position  $(x, y)$  donnée) et l'échantillon est déplacé avec la table de nanositionnement. Pour cela, la pointe est engagée en mode contact en imposant une taille de scan nulle.

### 2.4.2.2 Dépôt de spots

Comme pour les dépôts avec le Picoforce, nous nous assurons du transfert de liquide en effectuant une courbe de force et en observant la force de retrait. Le dépôt de nanogouttes est ensuite fait à l'AFM en mode contact en imposant une taille de scan et des gains nuls afin de ne plus avoir d'asservissement pour s'assurer que la pointe reste totalement immobile. Lors de l'engagement, la table est positionnée en  $z = 0$ , aussi nous savons que pour cette hauteur la pointe touche la surface. Le dépôt est ensuite effectué grâce à des programmes Labview permettant de déplacer verticalement et horizontalement l'échantillon en suivant un motif défini. La Figure 2.15 présente la face avant d'un des programmes Labview utilisés pour déposer des spots en pointant les lieux où l'on souhaite déposer avec la souris. Lorsque le programme est lancé, par défaut la table est positionnée à une hauteur  $z = -5 \mu\text{m}$  assurant que la pointe ne touche pas la surface. Les dépôts sont réalisés en remontant la table en  $z = 0$  pour établir un contact pointe-substrat aux points cliqués précédemment. En A, la fenêtre noire représente la zone sur laquelle sont définies, par clic de souris, les positions des dépôts. Les pas et tailles totales du quadrillage sont réglables par les éléments en B. Les points

clairs présents en A sont les positions où les nanogouttes seront déposées, i.e. les positions où la surface va être montée pour toucher la pointe. Leurs coordonnées sont récapitulées dans le tableau en C. En D est définie la hauteur à laquelle sera placée la surface pour établir un contact avec la pointe et en E le temps que durera ce contact. Enfin, la hauteur à laquelle se trouve la table entre deux dépôts est entrée en F. Ce programme permet donc de créer n'importe quel motif de spots avec des pas et des temps de contact réglables.

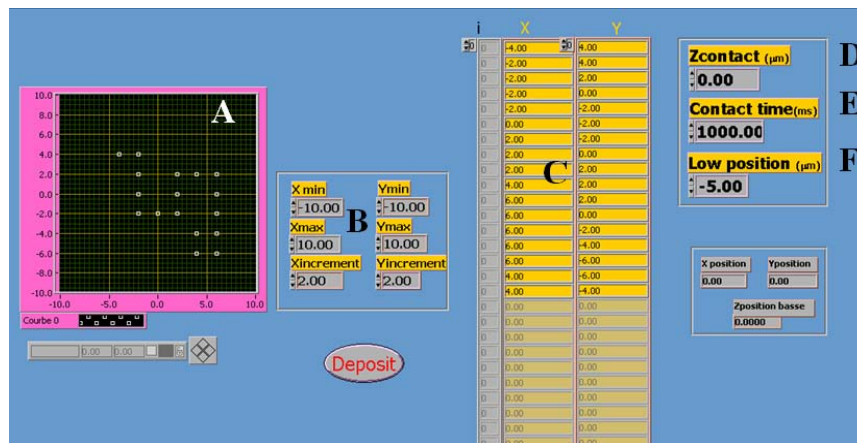


Figure 2.15 – Face avant du programme Labview permettant de réaliser des spots.

D'autres programmes Labview permettent par exemple d'entrer les coordonnées des points de dépôt ou de définir la force et le temps de contact en chaque point.

Le dépôt est donc fait comme pour le Picoforce en réalisant des contacts ponctuels entre la pointe et le substrat, cependant les déplacements verticaux d'approche-retrait étant faits avec la table de nanopositionnement, nous ne visualisons pas les forces ressenties par la pointe. Il n'y a donc pas de contrôle en temps réel du dépôt.

### 2.4.2.3 Dépôt de lignes

Les lignes sont créées d'une façon relativement similaire, la pointe est engagée en mode contact avec une taille de scan nulle mais en gardant des gains non nuls pour maintenir l'asservissement et que la pointe reste au contact de la surface avec une force contrôlée. Une fois le contact établi, la surface est déplacée uniquement horizontalement et à vitesse contrôlée avec la table de nanopositionnement. De cette façon, le contact entre l'apex de la pointe et la surface est conservé et le liquide s'écoule sans interruption pour créer une ligne continue.

Comme pour les spots, les lignes sont créées en utilisant un programme Labview où le tracé des lignes est créé en cliquant aux extrémités de chaque segment. La vitesse de dépôt est réglable sur chaque segment et peut varier sur une large gamme allant de 0,1 à 580  $\mu\text{m/s}$ . Il est ainsi possible d'écrire des lignes avec des vitesses différentes, des longueurs et des espacements variables au cours du même dépôt. Dans l'exemple présenté ici, des lignes sont créés avec une longueur de 20  $\mu\text{m}$  et un espacement de 10  $\mu\text{m}$  puis 5  $\mu\text{m}$  avec une vitesse d'écriture variant de 0,1 à 200  $\mu\text{m/s}$ .

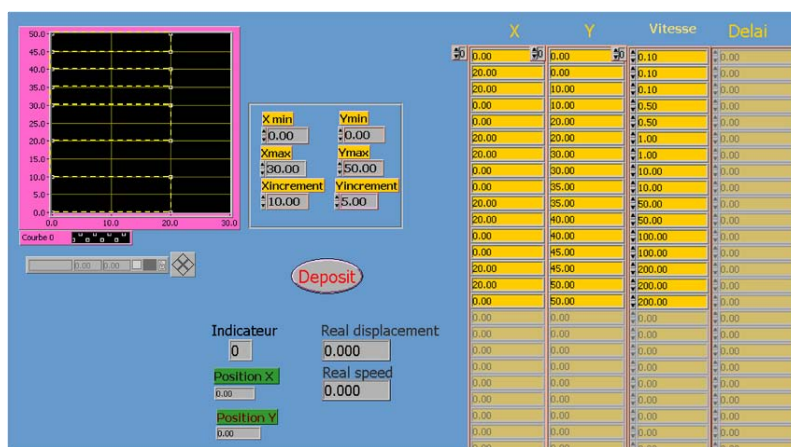


Figure 2.16 - Face avant du programme Labview de dépôt de lignes.

Les motifs, spots ou lignes, étant réalisés avec la table de nanopositionnement, une plus grande flexibilité est acquise en ce qui concerne la forme des motifs. Il est possible de faire des réseaux de spots autres que rectangulaires, de créer des formes géométriques et par exemple d'écrire le mot « CEMES » en déposant des lignes de complexes de ruthénium avec une vitesse de 2  $\mu\text{m/s}$  (Figure 2.17). La table de nanopositionnement asservie en position permet des déplacements précis sans aucune dérive et donc de créer des motifs sans déformation contrairement au cas du Picoforce. La Figure 2.17 montre un carré parfaitement réalisé : à la fin du tracé la pointe revient exactement au point de départ. Ainsi, l'incorporation d'une table de nanopositionnement à cet AFM apporte beaucoup plus de flexibilité pour la forme des dépôts et un meilleur contrôle des positionnements.

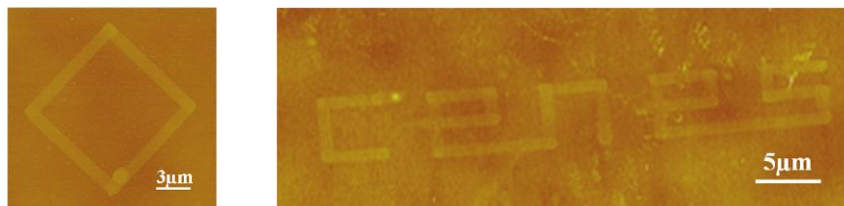
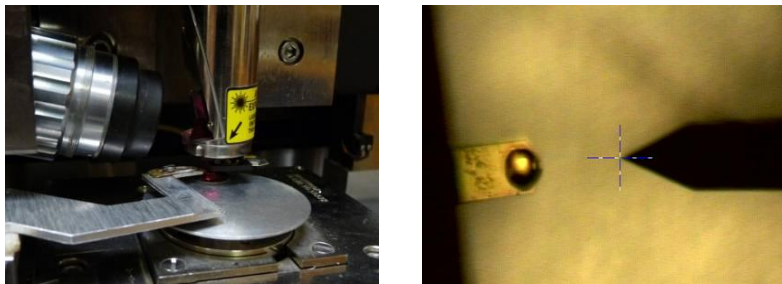


Figure 2.17 – Motifs en Ruthénium écrit en déposant des lignes avec une pointe NADIS dont le canal mesure 400 nm sur une surface amine (APTES). Vitesse utilisée 2  $\mu\text{m/s}$ .

#### 2.4.2.4 Montage deux pointes

Ce montage permet donc de réaliser des motifs très variés, mais ce n'était pourtant pas l'ambition première de l'intégration de la table de nanositionnement. En effet, la table a d'abord été ajoutée à l'AFM pour déposer des objets en un point prédéfini d'une surface, problème récurrent pour de nombreuses applications en nanosciences. Le positionnement précis sur des structures nécessite de pouvoir déposer et imager avec le même dispositif. Comme les dépôts obtenus sont trop petits pour être observables par microscopie optique, l'imagerie ne peut être réalisée que par AFM. La pointe NADIS n'étant pas utilisable pour l'imagerie (contrairement à une pointe de dip pen [59]), il est nécessaire de disposer de 2 pointes. C'est pourquoi, un dispositif permettant d'utiliser 2 pointes, une pour imager et une pour déposer, a été incorporé au D3000. Ce montage 2 pointes est basé sur l'utilisation de la table de nanositionnement pour positionner les dépôts avec une résolution nanométrique.

La pointe d'imagerie est montée de manière classique sur la tête AFM tandis que la pointe NADIS est fixée sur un bras métallique solidaire du support d'échantillon de l'AFM mais indépendant de la table de nanositionnement et du mouvement de la pointe. La pointe NADIS est donc uniquement déplacée par rapport au substrat avec les vis micrométriques de ce support additionnel, les dépôts sont faits en manipulant l'échantillon avec la table de nanositionnement.



**Figure 2.18 – Dispositif 2 pointes mis au point sur le D3000. A gauche, photographie du dispositif. A droite, image de la caméra optique du D3000, avec à gauche la pointe NADIS chargée et à droite la pointe tapping.**

Cette technique permet d'obtenir un positionnement nanométrique du dépôt [66, 90] sur des structures prédéfinies, comme nous le montrerons dans la partie 3.3.1.

### 2.5 Imagerie

La dernière étape de NADIS consiste à observer, après évaporation complète du solvant, les dépôts réalisés. Le séchage de l'échantillon se fait naturellement et aucun rinçage n'est réalisé. Les dépôts sont imagés à l'AFM en mode tapping avec une pointe standard (différente de celle utilisée pour le dépôt). La taille des dépôts étant sub-micrométrique, il est important d'avoir repéré leur position pour pouvoir ensuite les retrouver lors de l'imagerie AFM. Ceci est réalisé en utilisant des échantillons comportant des électrodes numérotées.

Les différentes étapes de préparation puis de dépôt font donc appel à de nombreuses techniques assez complexes. Ces procédés pointus permettent de maîtriser le transfert de liquide et ainsi d'obtenir des résultats très reproductibles.

## Chapitre 3. Exemples d'applications

Dans ce chapitre, nous présentons différentes applications expérimentales de NADIS qui est avant tout une méthode de structuration de surface. Les études précédentes ont montré que dans le cas modèle de solutions concentrées de petites molécules, l'association de la résolution de la lithographie à sonde locale et de la manipulation de liquide fait de NADIS une technique efficace et flexible jusqu'à des dimensions de l'ordre de 75 nm. Afin d'étendre son champ d'applications dans le domaine des nanosciences, il est important d'élargir l'éventail de molécules ou nano-objets déposés. Nous illustrons ce point par différentes expériences employant des objets relativement importants (nanoparticules, protéines) pour lesquels des méthodes telles que dip pen ne sont pas adaptées. Nous étendons ensuite ces résultats au dépôt de liquides qui représente une spécificité de NADIS pouvant donner lieu à des expériences de nanofluidique.

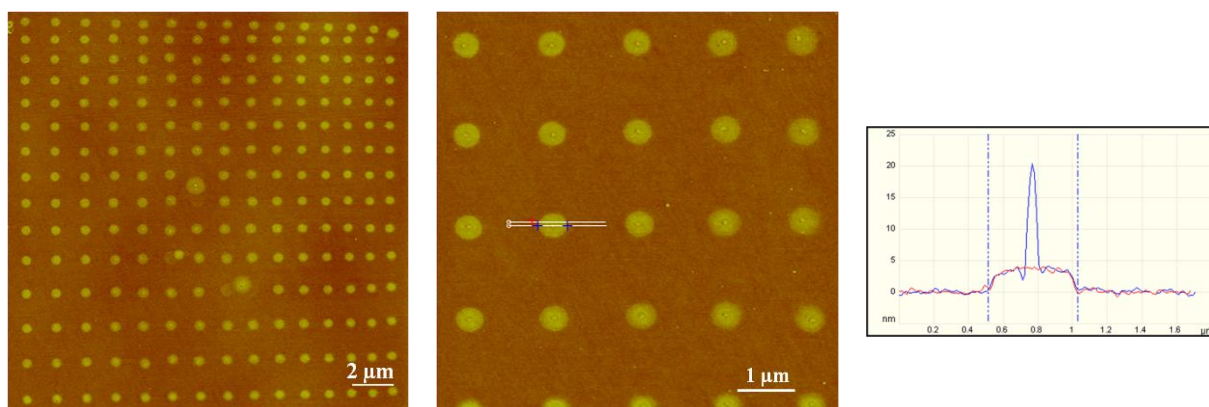
### 3.1 Dépôt de molécules (complexes de ruthénium)

Une partie des expériences réalisées pendant cette thèse étant motivée par des études fondamentales visant à comprendre les mécanismes de dépôt, des solutions fortement concentrées sont utilisées pour que, lors de l'évaporation du solvant, les molécules ancrent la ligne de contact et bloquent son retrait. Les molécules servent donc de marqueurs de la goutte initiale fournissant le rayon sur la surface, paramètre indispensable pour les analyses envisagées. Les molécules employées sont des complexes de ruthénium ( $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  bpy = bipyridine ) très stables, solubles jusqu'à de fortes concentrations, synthétisés au CEMES [91]. Ces molécules sont diluées dans une solution de glycérol et d'eau désionisée, 10:1 en volume avec une concentration de 16 mM. Lors d'une étude précédente [78], il a été montré que dans ce cas la taille des gouttes déposées par NADIS, qui peut également être déterminée en faisant varier l'espacement entre les spots et en observant le moment où les spots se

touchent [79] correspond bien aux tailles de spots observées. Ceci confirme que le diamètre des gouttes de complexes de ruthénium n'évolue plus lors de l'évaporation [78].

Les études fondamentales faites à partir de ces dépôts sont présentées aux chapitres 4 et 5. Ainsi, les dépôts de spots de complexes de ruthénium avec l'AFM Picoforce en mode spectroscopie de force nous serviront pour l'analyse des courbes de force de retrait au chapitre 4. Les dépôts de lignes et de gouttes avec des temps de contact différents seront exploités au chapitre 5 pour étudier l'étalement du liquide sur la surface. Ces points étant discutés en détail plus loin, nous ne présentons ici que quelques exemples montrant l'influence des principaux paramètres et donnant un aperçu des différentes tailles de structures accessibles, notamment vers les petites dimensions.

En utilisant une même pointe (canal de 130 nm) présentant des propriétés de surface différentes (hydrophile ou hydrophobe), la taille des dépôts de molécules sur une surface APTES varie de 500 nm à 50 nm. La Figure 3.1 présente un réseau 15x15 obtenu avec la pointe hydrophile. On retrouve la déformation du réseau dans le coin droit supérieur et le spot central additionnel dus à la dérive du piézo. Un autre défaut est également présent, 2 spots se sont regroupés certainement à cause d'une irrégularité du réseau. NADIS permet donc de réaliser de façon routinière et très reproductible des dépôts sub-micrométriques. Il est à noter, au centre de chaque spot, la présence d'une proéminence probablement liée à des mécanismes en toute fin d'évaporation (Figure 3.1 section).

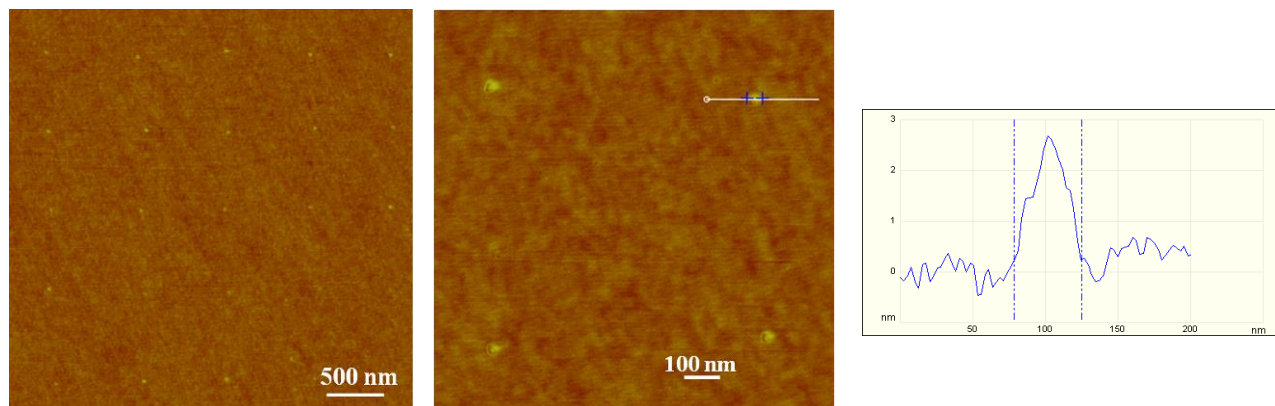


**Figure 3.1 – Dépôt de complexes de ruthénium sur une surface APTES avec une pointe ayant un canal de 310 nm. Le diamètre des spots est de 500 nm.**

Lorsque la paroi externe de la pointe est hydrophobe (traitée au dodécane-thiol), des spots de 45 nm sont obtenus (Figure 3.2). Ces dimensions, inférieures aux diamètres ultimes précédemment reportés

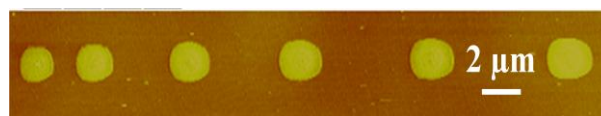
avec NADIS (75 nm), se rapprochent des résultats obtenus avec la lithographie dip pen et prouvent la résolution accessible par NADIS.

Il est important de noter que, dans le cas de ces dépôts ultimes, le rayon du spot est inférieur à la taille du trou. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce fait : (i) si le canal n'est pas centré, la pointe présente une protubérance qui peut définir la taille des spots ; (ii) lorsque les gouttes deviennent très petites la quantité de molécules disponibles dans la goutte pour bloquer la ligne de contact peut s'avérer insuffisante ce qui peut donner lieu à une rétractation pendant l'évaporation donnant un dépôt inférieur à la taille originale de la goutte. Etant données les dimensions auxquelles ces effets interviennent, il est difficile de privilégier un mécanisme par rapport à l'autre.



**Figure 3.2 – Dépôt de complexes de ruthénium sur une surface APTES avec la même pointe que les dépôts de la Figure 3.1 mais traitée au dodécane-thiol. Taille des spots 45 nm.**

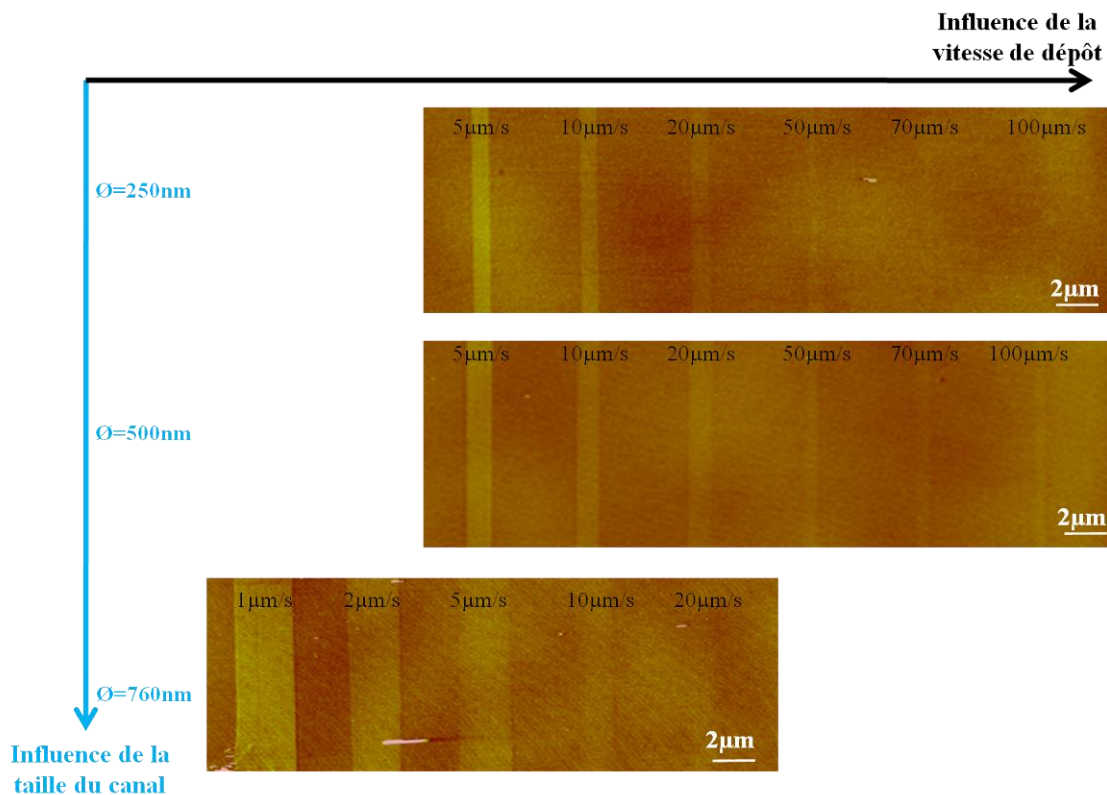
La variation du temps de contact de la pointe sur la surface ou de la vitesse de dépôt de lignes entraîne également une évolution de la taille des structures créées. Ainsi, la Figure 3.3 présente une image AFM de spots de ruthénium créés en faisant varier le temps de contact de la pointe de 0 à 2,5 s. On peut voir que la taille des spots augmente lorsque le temps de contact augmente. Ce temps constitue un paramètre de contrôle de la taille des structures créées qui reste cependant limité car il est difficile d'atteindre des temps de contact très courts à cause de l'adhésion de la pointe sur la surface.



**Figure 3.3 – Dépôt de spots de ruthénium avec un délai de surface allant de 0 à 2,5 s avec un pas de 0,5 s.**



La Figure 3.4 résume les influences de la taille du canal et de la vitesse de dépôts sur la largeur des lignes déposées avec NADIS. On peut voir que, même aux vitesses élevées, les lignes créées sont très régulières et bien définies. Les dépôts réalisés avec 3 pointes différentes montrent que la taille du canal influence la largeur des lignes, elle diminue lorsque le diamètre du trou est réduit. De même, pour une même pointe, la largeur des lignes dépend fortement de la vitesse. Ainsi, en changeant les paramètres, taille de trou et vitesse, il est possible de couvrir une gamme de largeurs allant de plusieurs micromètres à la centaine de nanomètres.



**Figure 3.4 – Dépôts de complexes de ruthénium sur APTES. Influence de la taille du canal et de la vitesse de dépôt. Dépôts réalisés sur des substrats fonctionnalisés APTES avec 3 pointes présentant les mêmes propriétés de surface.**

Ces différents dépôts sont analysés et exploités aux chapitres 4 et 5 et permettent de comprendre les mécanismes de dépôts. Ils prouvent également que NADIS est une méthode de structuration de surface performante qui permet de contrôler la taille des dépôts et de couvrir une large gamme de dimensions.

## 3.2 Dépôt de nano-objets

Après avoir montré l'efficacité de NADIS pour le dépôt de petites molécules, nous présentons ici l'étude de la manipulation de plus gros solutés tels que des objets biologiques ou des nanoparticules. Ces objets plus importants ne sont pas facilement manipulables avec des méthodes telles que la lithographie dip pen en raison de la limitation de la diffusion moléculaire pour les masses molaires élevées. Dans le cas de NADIS, le mécanisme de dépôt, basé sur la manipulation de nanogouttes de solution, est supposé être indépendant du soluté et s'appliquer aussi bien aux petites molécules qu'à des objets plus importants tels que des protéines ou des nanoparticules. Nous avons donc utilisé NADIS pour déposer ces objets pour montrer sa faisabilité et en cherchant également à aller vers le dépôt d'objets uniques qui est l'objectif ultime des méthodes de lithographie.

### 3.2.1 Dépôt de protéines

La création de réseaux organisés de biomolécules sur des surfaces présente un grand intérêt tant pour des études fondamentales que pour des applications en génomique et en protéomique (biopuces, biocapteurs...) [92-94]. En particulier, le dépôt de protéines fluorescentes permet de sonder de nombreuses propriétés biologiques (interactions protéine-protéine, configuration...) et même de découvrir de nouvelles fonctions biologiques. Ces études nécessitent donc des méthodes de fixation ne causant pas de dénaturation des biomolécules. Or, si le dépôt d'ADN est bien maîtrisé, l'immobilisation de protéines sur une surface entraîne souvent une perte des fonctions biologiques. Il est donc nécessaire de tester systématiquement l'activité biologique des protéines immobilisées. Ceci est réalisé en étudiant la fluorescence de la protéine (spectre d'émission et image de durée de vie) qui est liée à son intégrité structurale [93, 95].

Différentes méthodes de dépôt permettent de créer des réseaux de protéines, par exemple la lithographie dip pen [60, 94, 96-98] et le microcontact printing [94, 97, 99, 100]. Ces méthodes indirectes permettent de maintenir les protéines en milieu liquide et ainsi d'éviter leur dénaturation. Cependant, elles nécessitent des traitements de surface spécifiques. Des dépôts directs de protéines par la lithographie dip pen sont également possibles [60, 63, 64, 94, 97, 101]. Lorsque l'activité biologique des protéines est testée, par le biais de réactions de bio-reconnaissance, il apparaît que l'écriture peut provoquer une dénaturation [60, 64] à moins de prendre certaines précautions de fonctionnalisation de la pointe pour accélérer la diffusion des molécules [60, 64, 97, 101].

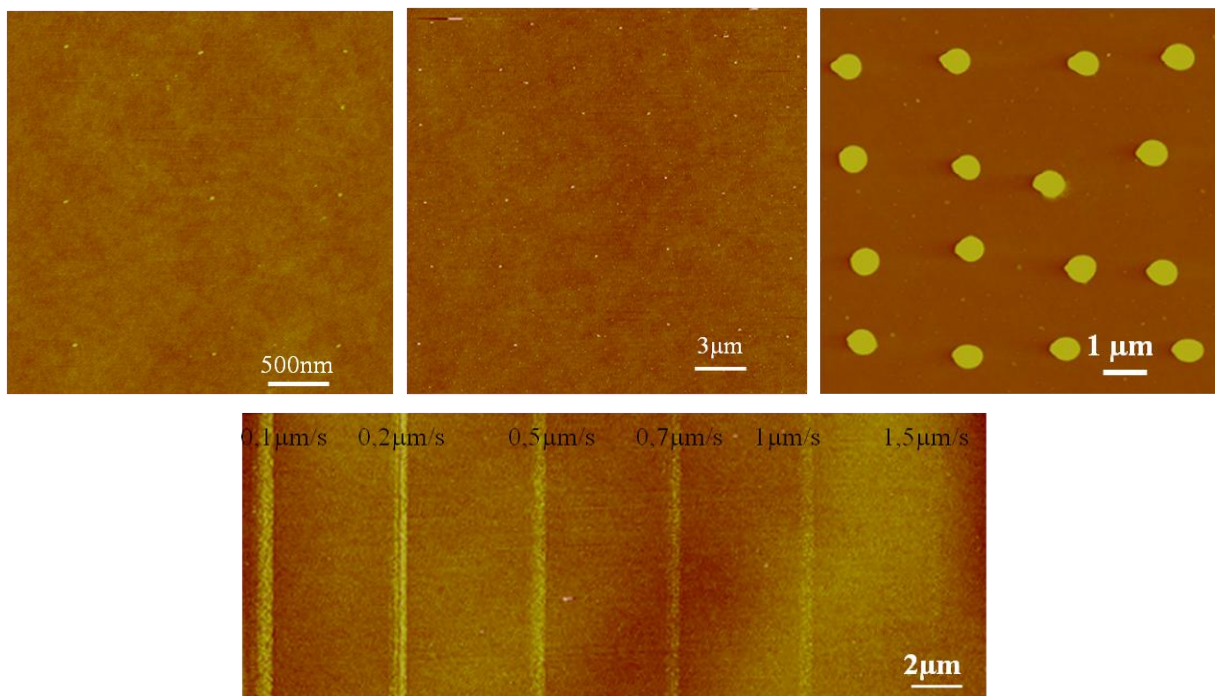
Cependant, le transport des biomolécules reste très lent et l'absence de réservoir ne permet que des temps d'opération courts [60].

Ainsi, NADIS semble pouvoir apporter plusieurs avantages pour le dépôt de protéines. Tout d'abord, s'agissant d'un dépôt de liquide, les biomolécules sont gardées en solution plus longtemps ce qui peut permettre de résoudre les problèmes de dénaturation. D'autre part, cette méthode permet d'obtenir une plus grande flexibilité et une diminution du temps d'écriture par rapport à dip pen. Dans ce paragraphe, nous présentons différents dépôts de protéines réalisés avec NADIS. L'intégrité des biomolécules déposées est ensuite testée par analyse du spectre de fluorescence et imagerie de durée de vie [102]. Ces études sont faites dans le groupe BioPhysique de l'institut MESA + de l'université de Twente (Pays-Bas) par Maryana Escalante, Martijn Stopel, Christian Blum et Vinod Subramaniam dans le cadre d'une collaboration initiée dans le cadre du réseau d'excellence Frontiers.

Nous commençons par tester l'efficacité de NADIS pour déposer des protéines. Pour les dépôts avec NADIS, les protéines, habituellement en solution aqueuse, doivent être diluées dans du glycérol. Des études préliminaires menées à MESA + ont montré que ce solvant ne les endommage pas. De plus, l'imagerie de fluorescence étant faite avec un microscope inversé, les protéines doivent être déposées sur des échantillons transparents ce qui nous a conduits à utiliser des substrats de verre dont nous détaillerons la préparation dans la suite.

La taille des dépôts réalisés avec NADIS dépend des propriétés de la pointe et du substrat. Ainsi, en jouant sur la taille du canal et la mouillabilité de la pointe, différentes dimensions de spots sont atteignables. La Figure 3.5 présente plusieurs réseaux de la même protéine GFP (Green Fluorescent Protein) réalisés avec différentes pointes NADIS. Les diamètres de ces spots sont de 40 nm (gauche), 100 nm (milieu) et 650 nm (droite). Les plus petits spots sont obtenus avec une pointe NADIS hydrophobe ayant un canal de 110 nm, les dépôts de 100 nm avec la même pointe mais hydrophile et les dépôts de 650 nm avec une pointe hydrophobe ayant un canal de 760 nm. Les dimensions de ces spots sont tout à fait comparables à celles obtenues, dans des conditions similaires, avec les molécules de ruthénium. Ceci démontre bien que les tailles de spots accessibles par NADIS ne dépendent quasiment pas des propriétés des solutés, même pour des cas aussi variés que des petits complexes de ruthénium et des protéines beaucoup plus volumineuses. Chaque spot est fait en 1 s (le temps de contact étant approximativement de 500 ms), en comparaison, le temps nécessaire pour déposer un spot de 200 nm avec dip pen est de 30 s [63]. Les lignes ont été réalisées avec une pointe

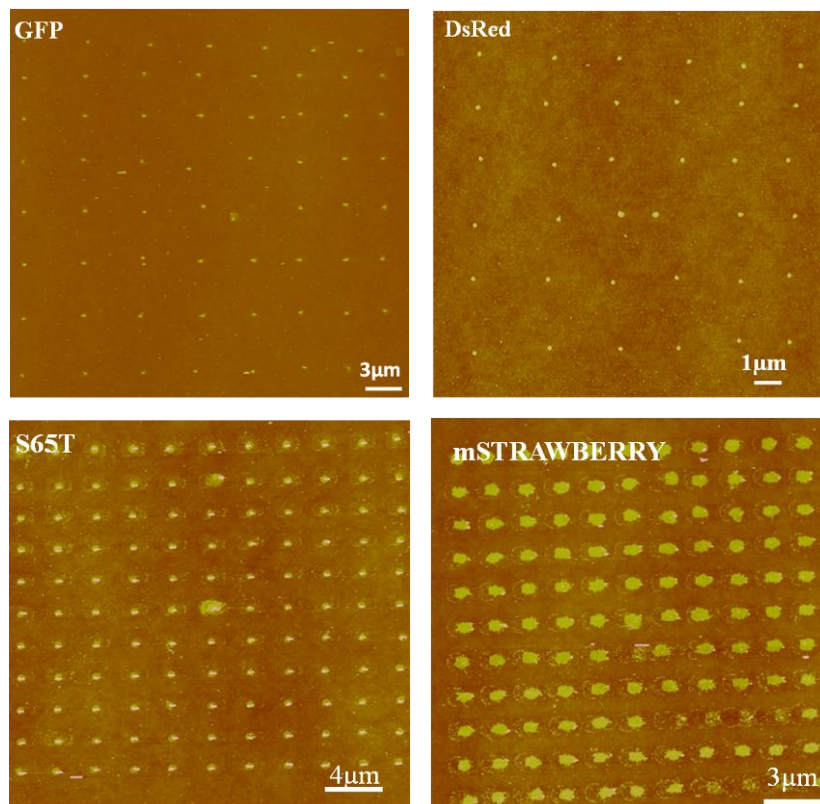
ayant un canal de 400 nm en faisant varier la vitesse de 0,1 à 1,5  $\mu\text{m/s}$ , les largeurs obtenues vont de 500 à 800 nm. Avec dip pen, le dépôt d'une ligne de protéines de 250 nm de large (avec une pointe traitée spécialement pour minimiser l'énergie d'activation requise pour le transport des protéines) exige une vitesse de 0,08  $\mu\text{m/s}$ . Le temps de dépôt est donc réduit avec NADIS sans avoir besoin de traitement spécifique de la pointe. De plus gros dépôts peuvent facilement être faits cependant ils ne présentaient pas d'intérêt majeur dans le cadre de nos études aussi nous nous sommes concentrés sur le dépôt de spots sub-micrométriques.



**Figure 3.5 – Images AFM de différents dépôts de protéines GFP sur des substrats de verre traités APTES.**

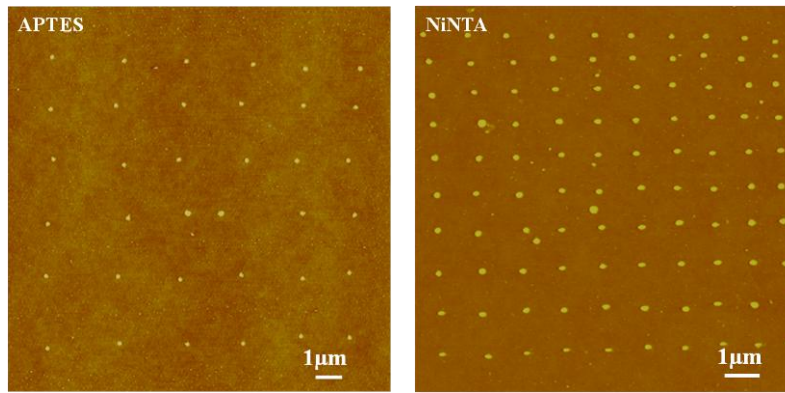
Outre les différentes tailles accessibles, la manipulation de liquide apporte une grande souplesse à cette méthode. En effet, le même protocole de dépôt peut être utilisé pour déposer différentes protéines sur différentes surfaces. Aucun traitement de surface spécifique n'est à effectuer lors d'un changement de biomolécule ou de substrat. Ainsi, nous avons déposé 4 types de protéines sur un substrat traité APTES sans changer les paramètres de dépôt (temps de contact, type de surface) (Figure 3.6). Les dépôts de protéines GFP, S65T et mStrawberry ont été réalisés avec la même pointe dont le canal mesure 760 nm et les spots de DsRed avec un canal de 320 nm. Les dimensions obtenues sont du même ordre de grandeur avec des variations qui peuvent être expliquées par des différences de concentration (GFP : de l'ordre du  $\mu\text{M}$ , DsRed : 4,5  $\mu\text{M}$ , S65T : 22  $\mu\text{M}$  et mStrawberry : 16  $\mu\text{M}$ ). La forme précise des spots peut néanmoins varier d'une protéine à l'autre. En

particulier, les dépôts de protéines mStrawberry ont un pourtour irrégulier (aspect « d'étoile ») pouvant être dû à une plus grande affinité pour la surface que les autres protéines.



**Figure 3.6 - Réseaux de 4 protéines fluorescentes réalisés avec NADIS. Les protéines sont des GFP (vertes), DsRed (roses), S65T (vertes) et mStrawberry (roses).**

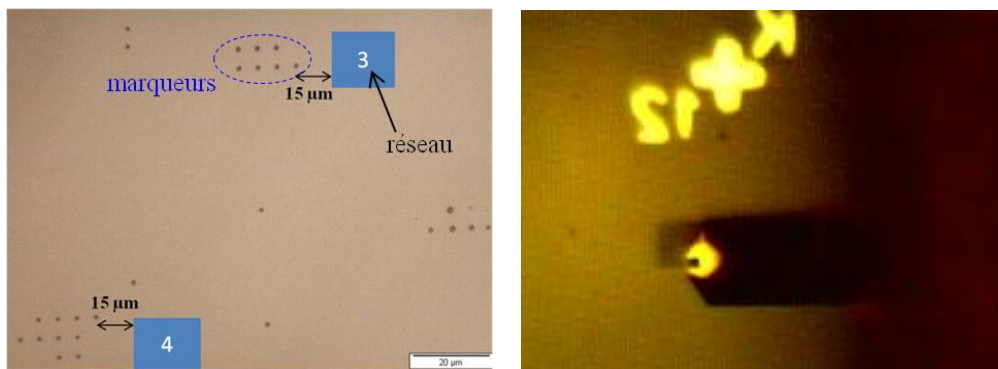
Le dépôt direct de protéines ne nécessite pas la présence d'interaction spécifique entre la protéine et la surface. Cependant, pour favoriser la fixation des protéines (par exemple pour pouvoir immerger l'échantillon en étant sûr que les protéines ne se détachent pas, notamment pour les imager par microscopie à immersion), il est possible d'adapter le traitement du substrat [103]. Ainsi, un traitement au nickel (Nickel(II) Acide Nitrilotriacétique Ni-NTA) permet d'obtenir une forte adhésion des biomolécules sur la surface [94, 104]. Les surfaces Ni-NTA ont été préparées par l'équipe de MESA + selon le protocole donné dans [104]. Les dépôts sur ces surfaces sont effectués exactement de la même façon. La Figure 3.7 présente des spots de protéines DsRed réalisés sur des surfaces APTES et Ni-NTA. Les réseaux sur les 2 types de surfaces sont ressemblants avec des tailles légèrement supérieures sur Ni-NTA. Les mouillabilités de ces surfaces étant similaires (angles de contact Ni-NTA :  $\theta_{av} = 50^\circ$  et  $\theta_{rec} = 38^\circ$ , APTES :  $\theta_{av} = 50^\circ$  et  $\theta_{rec} = 12^\circ$ ) il est possible que la plus grande affinité des protéines pour les surfaces Ni-NTA explique ces différences.



**Figure 3.7 – Réseaux de protéines DsRed sur 2 surfaces de verre traitées APTES (gauche) avec une pointe hydrophile dont le canal mesure 320 nm et Ni-NTA (droite) avec une pointe hydrophile ayant un canal de 220 nm.**

NADIS permet donc de déposer des protéines de différentes natures quelle que soit la surface choisie et ainsi de former des réseaux avec une large gamme de dimensions. L'efficacité de NADIS pour l'immobilisation de biomolécules est donc certaine. Il est toutefois nécessaire de vérifier que l'activité biologique des protéines est conservée.

Ce point est étudié grâce à la fluorescence des protéines. Les dépôts sont imagés en microscopie d'intensité de fluorescence et leur spectre d'émission est comparé à celui obtenu pour des protéines en solution. Pour cela, il est nécessaire de disposer de marqueurs, facilement et rapidement repérables, à proximité immédiate des réseaux. La fluorescence des protéines décline en quelques minutes lorsqu'elles sont illuminées, il n'est donc pas possible de passer trop de temps à rechercher les réseaux. Deux stratégies de marquage ont été élaborées. La première, utilisée pour des substrats de verre uniformes, sans repères, a été de déposer des marqueurs de protéines à quelques micromètres des réseaux. Ces marqueurs sont des gouttes micrométriques de protéines déposées avec une pointe NADIS hydrophile et de grande ouverture et positionnées à l'aide du dispositif 2 points avec la table de nanositionnement en suivant le protocole décrit au paragraphe 3.3.1 (Figure 3.8 gauche). Les réseaux de protéines doivent d'abord être repérés en imageant avec la pointe tapping, puis les marqueurs sont créés avec la pointe NADIS montées sur le support additionnel incorporé au montage. La précision de positionnement des marques par rapport aux réseaux est estimée à 2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.8 – Images de microscopie optique présentant les stratégies de repérage.**

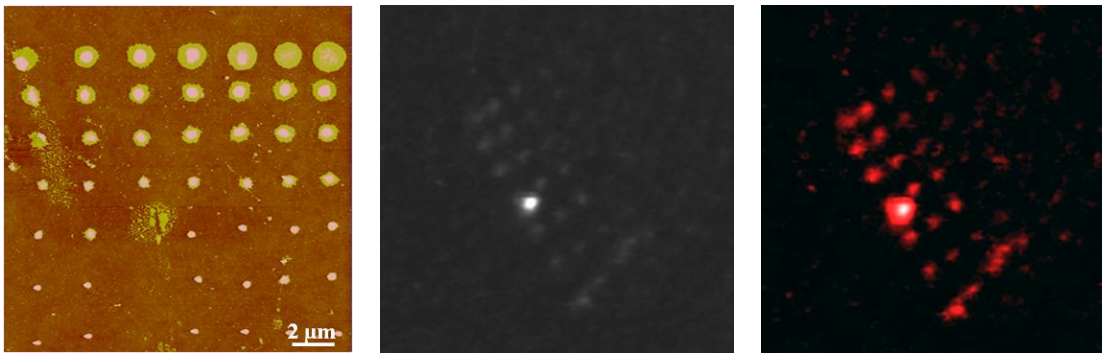
La deuxième stratégie a consisté à employer des substrats de verre comportant des croix en or numérotées. Ces substrats fabriqués par photolithographie nous ont été fournis par Audrey Sanchot (CEMES). Les réseaux sont créés à des distances déterminées de ces électrodes toujours grâce à la table de nanositionnement (Figure 3.8 droite).

Ainsi, grâce à ces procédés, les différents réseaux ont pu être retrouvés et ont donc été étudiés en fluorescence. Le dispositif utilisé pour cette analyse est un microscope modifié pour faire de l'imagerie de fluorescence en champ large et de la microscopie confocale en balayage pour des analyses spectrales et de durée de vie de fluorescence [93, 105].

Les réseaux sont d'abord imagés en intensité de fluorescence, les longueurs d'onde d'excitation sont :  $\lambda_{ex} = 485$  nm pour la protéine GFP,  $\lambda_{ex} = 532$  nm pour la protéine DsRed,  $\lambda_{ex} = 488$  nm pour la protéine S65T,  $\lambda_{ex} = 574$  nm pour la protéine mStrawberry. Puis une analyse de la durée de vie de fluorescence des spots est faite. Ces mesures sont faites en enregistrant le déclin de la fluorescence en fonction du temps suite à une impulsion lumineuse ultra-brève (ps) [106, 107].

Les spectres d'émission sont tracés pour vérifier qu'ils correspondent à ceux observés pour des protéines intactes. Cette étude a été faite pour les différentes protéines et donne des conclusions différentes.

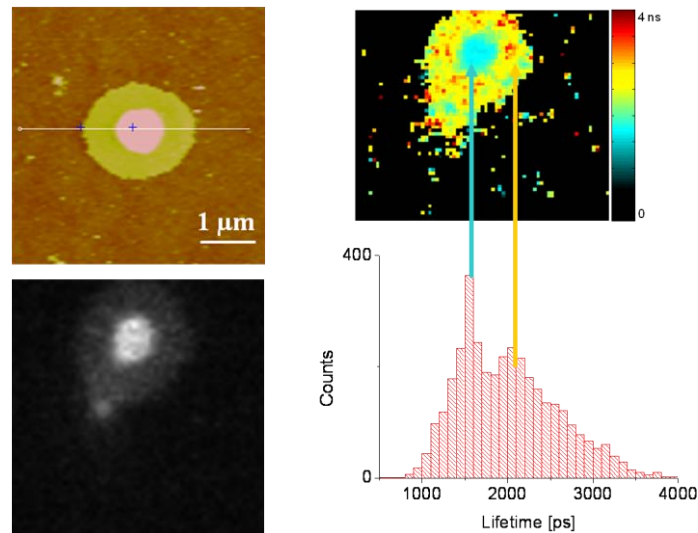
Pour la protéine DsRed immobilisée sur une surface Ni-NTA, nous ne disposons pas du spectre d'émission mais seulement des images de durée de vie et d'intensité de fluorescence (Figure 3.9). D'autre part, le dispositif de microscopie n'étant pas optimisé lors de ces mesures, la résolution reste limitée aussi bien en intensité de fluorescence qu'en durée de vie.



**Figure 3.9** – Réseau de protéine DsRed déposé sur une surface Ni-NTA imagé à l'AFM (gauche), en intensité de fluorescence (milieu) et en durée de vie (droite).

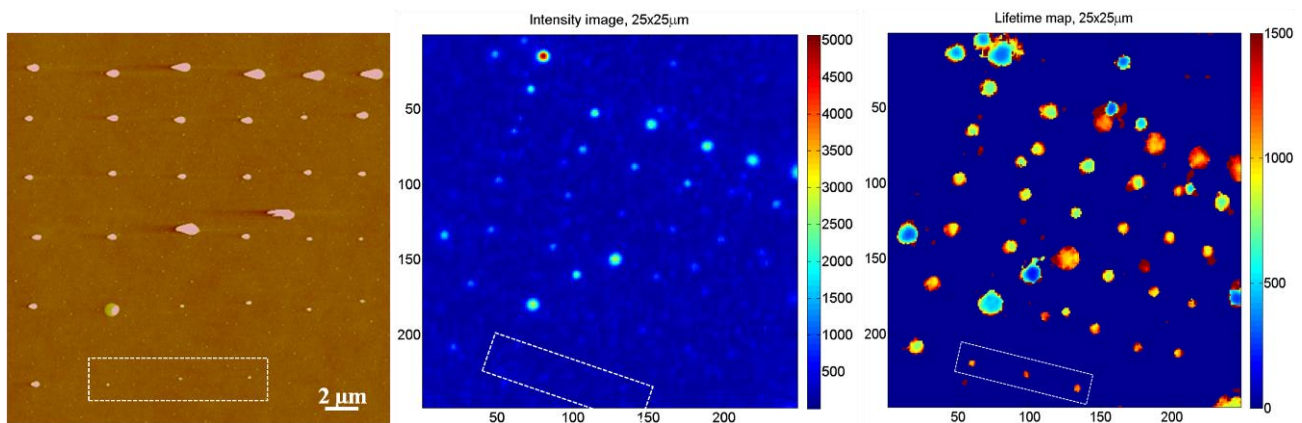
L'analyse des plus gros spots apporte toutefois des informations importantes. Ces dépôts présentent 2 zones distinctes caractérisées par des hauteurs différentes (Figure 3.10). L'extérieur du spot est très homogène en hauteur et peut correspondre à une monocouche compacte de protéines. Cette couche est surmontée, en son centre, d'une protubérance présentant la forme d'une goutte. Cette partie est probablement moins organisée. Ces différentes parties, qui doivent résulter du mécanisme d'évaporation, sont retrouvées sur l'image de durée de vie qui met en évidence des temps de déclin de fluorescence différents pour ces 2 zones. La valeur de la durée de vie de fluorescence d'une protéine DsRed en solution est de 2,8 ns, elle est donc très différente des valeurs obtenues pour le spot déposé avec NADIS (1,5 ns et 2 ns). En effet, le temps de vie de fluorescence dépend de l'environnement de la protéine. Ainsi, il est très différent pour une protéine en solution ou déposée sur une surface sèche. Dans le cas d'une biomolécule sur une surface, la durée de vie est influencée par l'interface, et est donc très complexe à analyser [108]. Pour ces raisons, l'activité biologique est vérifiée à partir du spectre d'émission et non de la durée de vie. Dans le cas de la Figure 3.10, le spot est composé de protéines se trouvant dans 2 états différents et cela se traduit par 2 durées de vie distinctes.





**Figure 3.10 – zoom sur un spot du réseau précédent. A gauche images AFM de topographie et d'intensité de fluorescence et à droite distribution de la durée de vie dans les 2 zones du spot.**

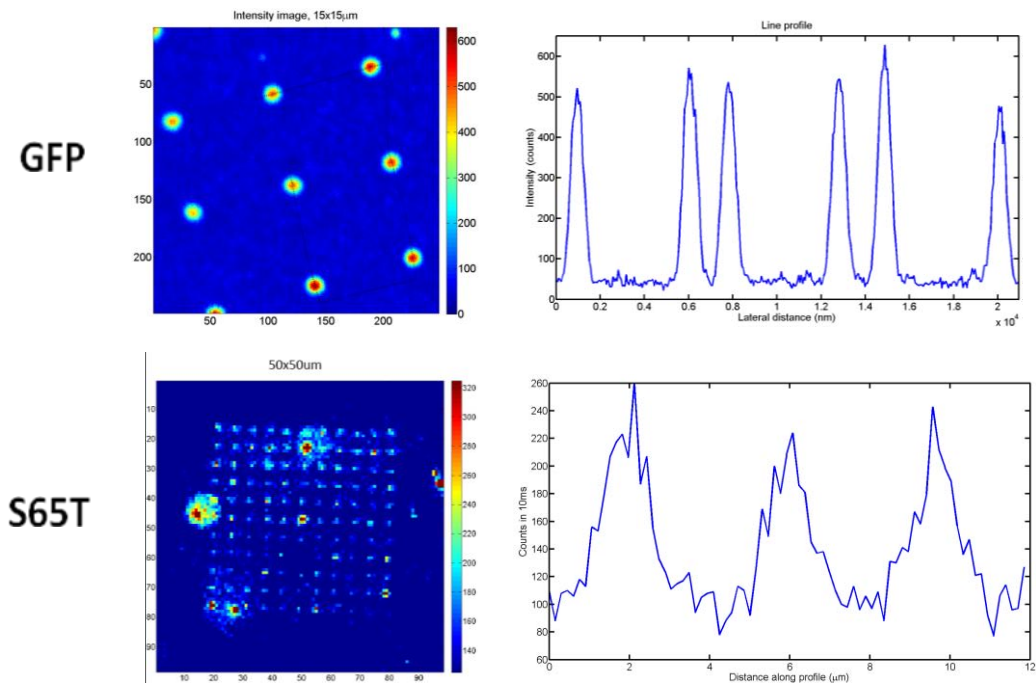
L'analyse de durée de vie n'est donc pas utilisable pour tester l'état de la protéine, cependant elle permet d'obtenir une meilleure résolution et un meilleur contraste pour l'imagerie en fluorescence comme on peut le voir sur la Figure 3.11 qui présente les images AFM, d'intensité et de durée de vie de fluorescence d'un réseau de spots de la protéine GFP dont la taille a varié au cours du dépôt car le réservoir était en train de se vider. Les plus petits spots (de 150 nm), entourés sur les différentes images, ne sont pas visibles en intensité de fluorescence mais apparaissent sur l'image de durée de vie. Cette dernière méthode permet donc une augmentation très sensible de la résolution des images de fluorescence.



**Figure 3.11 – Réseau de protéines GFP. Images AFM (gauche), d'intensité de fluorescence (milieu), de durée de vie de fluorescence (droite).**

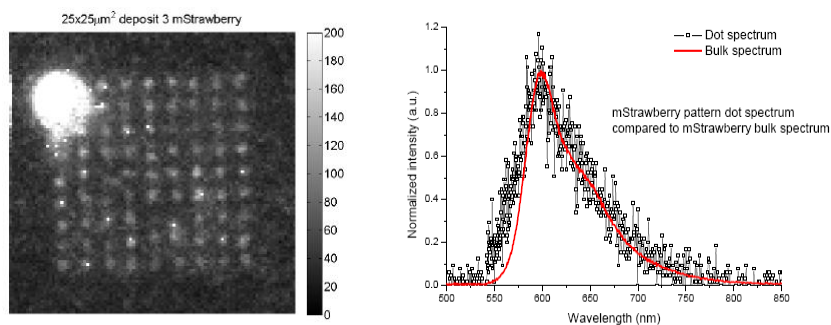
Dans le cas des protéines GFP et S65T, les spots sont observables en intensité de fluorescence donnant des tailles de spots similaires à celles observées sur les images AFM. Cependant, les

spectres d'émission obtenus sont élargis et décalés vers le rouge par rapport aux spectres en solution. La fixation de la protéine sur la surface a donc entraîné une perte d'activité de ces biomolécules.



**Figure 3.12 – Images d'intensité de fluorescence avec leur section pour des dépôts de protéines GFP et S65T.**

Enfin, le spectre d'émission correspondant à la protéine mStrawberry déposée avec NADIS sur une surface APTES est très semblable à celui de la protéine en solution (Figure 3.13). Cette protéine reste donc biologiquement active après son immobilisation sur la surface. A notre connaissance, peu d'études de ce genre ont été réalisées pour sonder l'état biologique des protéines, il est plus fréquemment étudié par des études de bio-reconnaissance.



**Figure 3.13 – Réseau de mStrawberry sur APTES. L'image d'intensité (gauche) montre que les protéines restent fluorescentes, le spectre d'émission (droite) permet de conclure qu'elles n'ont pas été dénaturées par le dépôt.**

En conclusion, NADIS permet de déposer de façon contrôlée des spots de protéines sur des surfaces avec une résolution ultime démontrée de 40 nm. L'utilisation de cette méthode de dépôt direct évite de devoir adapter le protocole d'immobilisation à chaque couple protéine-substrat et permet ainsi de

tester un grand nombre de protéines différentes. Ainsi, il a été possible de tester, par des analyses de fluorescence, le maintien de l'activité biologique de 4 protéines différentes en un temps très rapide. Nous avons ainsi montré que les protéines GFP et S65T semblent avoir perdu leur fonctionnalité alors que la protéine mStrawberry n'est pas dénaturée. Les plus petits dépôts analysés (150 nm) ont également permis de mettre en évidence la haute résolution de l'imagerie en durée de vie réalisée par l'équipe de MESA +.

### 3.2.2 Dépôt de nanoparticules

Les progrès récents des méthodes de synthèse chimique permettent d'obtenir des nano-objets de compositions, tailles et formes très variées [109], ouvrant la voie à la réalisation de dispositifs les utilisant comme unité fonctionnelle. Toutes ces applications nécessitent de contrôler leur dépôt sur une surface ou dans un dispositif. Ceci impose d'avoir une maîtrise du positionnement et de la quantité d'objets déposés, idéalement jusqu'à l'obtention de dispositifs à objet unique. Dans ce contexte, nous avons évalué les performances de NADIS pour le dépôt de nanoparticules (NPs), en cherchant notamment à obtenir des réseaux contrôlés constitués d'objets individuels.

Nous avons pour cela utilisé des NPs de polystyrène de 25 nm de diamètre (solution de molecular probes FluoroSpheres (Invitrogen), 2 % en masse dans de l'eau distillée). La taille de ces NPs a été choisie relativement importante afin de permettre un comptage du nombre d'éléments par spot et d'aller vers le dépôt d'objet unique.

Comme nous l'avons vu, le choix de la pointe NADIS et de ses propriétés permettent de contrôler la taille des dépôts et donc, ici, le nombre de NPs laissées par spot. Ceci peut également être complété par un changement de la concentration en NPs de la solution déposée. Pour les résultats présentés dans la suite, nous avons dilué 10 fois la solution mère (concentration 2% en masse) dans du glycérol. La concentration finale en NPs est donc de  $2,3 \cdot 10^{13}$  NPs/mL soit 1 NP/50 aL. Tous les dépôts présentés sont faits sur un substrat de silicium traité APTES (chargé positivement) pour favoriser les interactions avec les NPs (chargées négativement). La Figure 3.14 présente un réseau de spots de NPs réalisé avec une pointe NADIS hydrophobe dont le canal mesure 760 nm de diamètre. Chaque spot fait environ 2  $\mu$ m et rassemble une centaine de NPs.

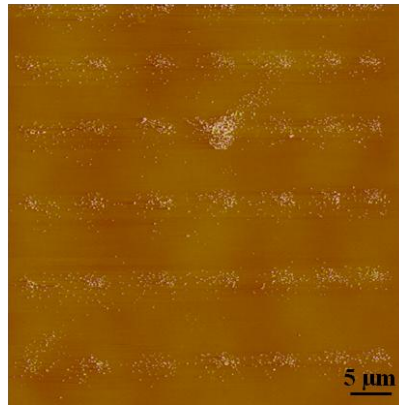


Figure 3.14 – Réseau de NPs de polystyrène imagé par AFM.

En utilisant une pointe hydrophobe ayant un canal de 300 nm, nous réduisons la taille des spots à 500 nm (Figure 3.15). Chaque spot comporte alors une dizaine de NPs. Nous avons imagé les dépôts à l'AFM et au MEB pour vérifier que les objets déposés sont bien des NPs. Même si le contraste des images MEB n'est pas bon, on peut distinguer des NPs qui sont entourées d'une matière donnant un contraste sombre, constitué certainement du surfactant contenu dans la solution. On remarque également que la solution de particules n'est pas monodisperse.

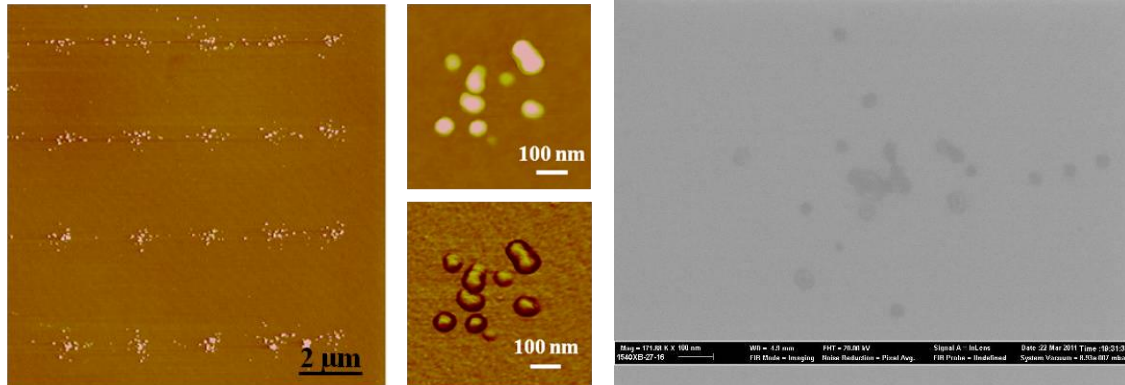
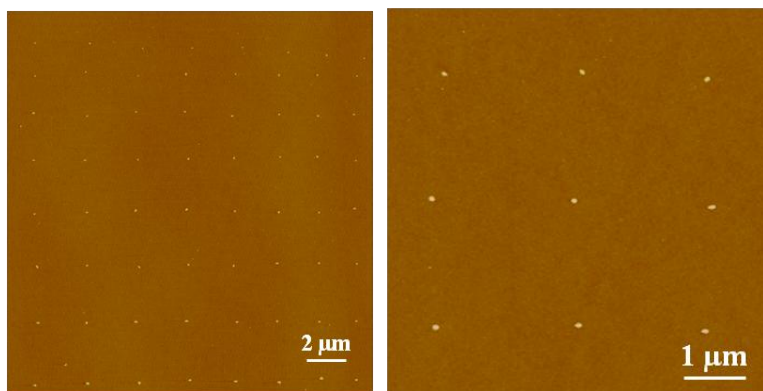


Figure 3.15 – Réseau de NPs imagé en AFM (gauche) et au MEB (droite).

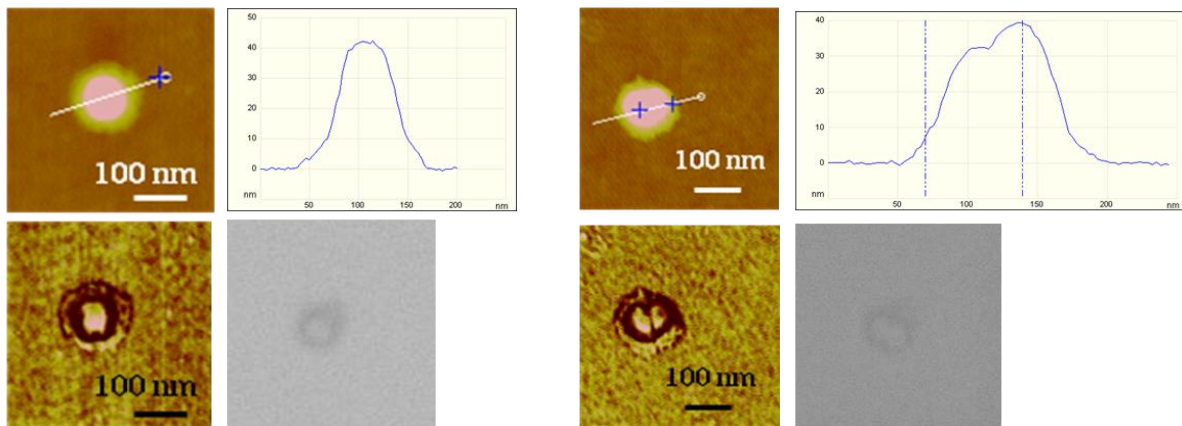
Enfin, toujours dans le but d'aller vers le dépôt d'objets uniques, nous avons déposé des spots avec une pointe NADIS hydrophobe possédant un canal de 130 nm (Figure 3.16).



**Figure 3.16 – Images AFM de topographie d’un réseau de NPs 8x8 avec un pas de 2 μm.**

Tous les spots du réseau sont présents et ils sont formés d’une ou deux NPs. La Figure 3.17 présente différentes images (AFM topographie et phase et MEB) de 2 spots de ce réseau. Ces spots sont formés d’une seule NP pour celui de gauche et de 2 NPs pour celui de droite. Les images de phase permettent de clairement distinguer les NPs. Malgré le faible contraste des images MEB, on peut également distinguer le nombre de nano-objets par dépôt confirmant les observations faites avec les images AFM. Sur ces dépôts, on retrouve du surfactant autour des NPs.

Etant donnée la taille du dépôt (100 nm), la goutte de solution ne peut en effet pas contenir un grand nombre de NPs. En considérant la concentration utilisée (1 NP/50 aL), il est même étonnant que chaque spot contienne au moins une NP. Ceci peut être dû à une surconcentration de la solution à l’extrémité du canal résultant de l’évaporation rapide du glycérol à ces échelles. Ceci est confirmé par le fait que, lors du dépôt de NPs, les premiers réseaux créés n’ont jamais pu être retrouvés alors que les courbes de force indiquaient que du liquide était transféré. Il est possible que seul du solvant soit déposés dans un premier temps, participant à l’augmentation de la concentration à l’apex de la pointe. Ce n’est que lorsqu’une concentration suffisamment forte à l’extrémité du canal est atteinte, que le dépôt est possible, avec une grande reproductibilité.



**Figure 3.17 – Etude de 2 spots du réseau de NPs précédent. Images AFM de topographie (haut) associée à sa section, de phase (base) et image MEB.**

Il est donc possible de contrôler le nombre de nano-objets déposés en adaptant la pointe et la concentration de la solution. Nous avons ainsi pu réaliser des réseaux avec, dans la majorité des spots, une seule NP. L'étape suivante serait d'intégrer ces dépôts à des dispositifs ce qui doit être possible grâce au montage 2 pointes qui permet un positionnement très précis. Les NPs d'intérêt pour des applications potentielles, ou pour mettre en évidence des effets nouveaux liés à la taille, sont toutefois généralement plus petites que les NPs que nous avons étudiées. Il serait donc intéressant d'étendre ces études au cas de NPs de quelques nanomètres de diamètre.

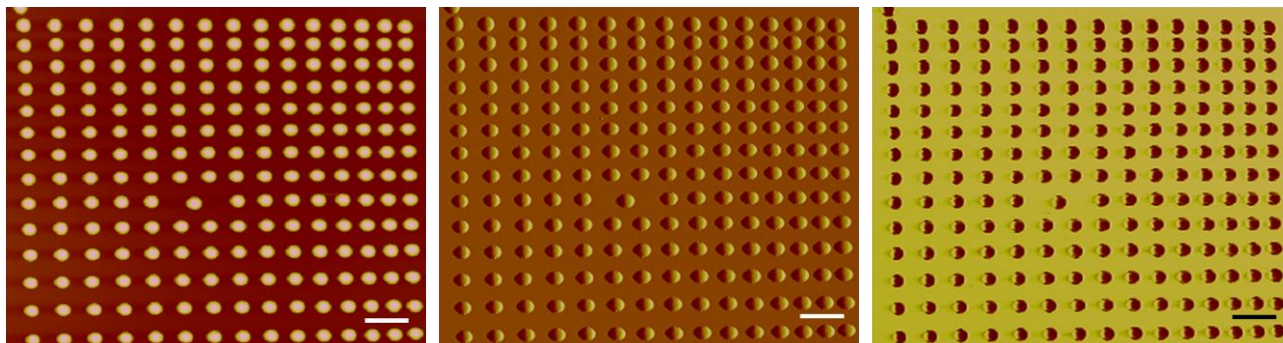
### 3.3 Dépôt de liquides

La principale spécificité de NADIS réside dans sa capacité à manipuler directement des liquides. Nous avons donc testé ceci sur des liquides purs en envisageant notamment des applications en nanofluidique.

#### 3.3.1 Dépôt de liquide ionique

Nous présentons d'abord des dépôts de nanogouttes de liquide ionique (1-Ethyl-3-Méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide  $C_6H_{11}F_2N_3O_4S_2$ ). L'intérêt de ce fluide constitué de sels fondus réside dans son absence totale d'évaporation [110]. Il est donc particulièrement adapté à l'étude des caractéristiques de nanogouttes liquides. On peut ainsi envisager des études de tension de

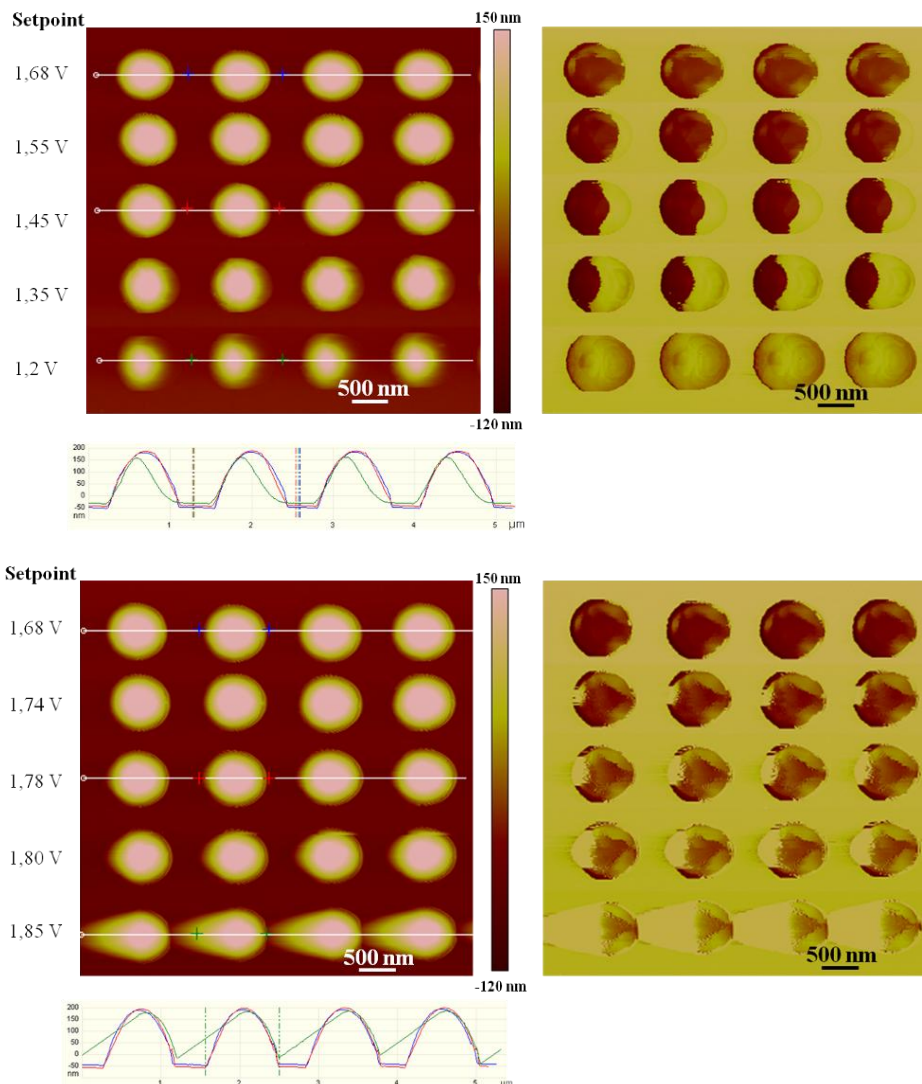
ligne en mesurant l'influence de la taille de la goutte sur l'angle de contact sans avoir recours à des dispositifs complexes permettant un contrôle précis de l'évaporation [111]. La Figure 3.18 présente un réseau de gouttes de liquide ionique déposées sur une surface APTES. Les gouttes créées ont une taille très régulière d'environ 650 nm et un angle de contact de 15°.



**Figure 3.18 – Réseau de liquide ionique 15x14 avec un pas de 1  $\mu\text{m}$ . Images AFM tapping de topographie (gauche), d'amplitude (milieu) et de phase (gauche). La barre d'échelle représente 2  $\mu\text{m}$ .**

Pour faire des études de nanofluidique, il est nécessaire de déterminer précisément la topographie de ces gouttes. Il s'agit donc d'imager l'interface liquide-air sans la perturber. Pour cela, différentes techniques d'imagerie AFM ont déjà été proposées, en mode contact intermittent (ou tapping, fréquence inférieure à la fréquence de résonance) [112-114] ou en mode non contact (fréquence supérieure à la fréquence de résonance) [111, 115-117]. Nous avons réalisé des images en utilisant ces 2 modes. Nous avons en particulier effectué une étude pour connaître l'influence de l'amplitude de consigne (setpoint) sur l'imagerie tapping. Dans ce but, nous avons réalisé une image en changeant sa valeur pour chaque ligne de gouttes (toutes les gouttes sont identiques). La Figure 3.19 présente les images obtenues lorsque le setpoint varie de 1,2 à 1,85 V alors que l'amplitude libre est de 2 V. La hauteur et la forme des gouttes imagées dépendent fortement de la valeur du setpoint [110, 114]. Si le setpoint est trop faible (la pointe est trop près de la goutte), la goutte est asymétrique et apparaît moins haute, ceci s'accompagne d'une inversion du contraste de la goutte sur l'image de phase. Lorsque, au contraire, le setpoint est trop élevé (la pointe n'est pas assez asservie), la résolution latérale est perdue et la même perte de contraste de l'image de phase est observée. Ainsi, il est nécessaire d'évaluer le setpoint le mieux adapté pour imager le profil réel de la goutte. Cette valeur (1,6 V pour la Figure 3.19) peut être trouvée en vérifiant que les tracés allers et retours se superposent et en observant le contraste des images de phase. Avec des paramètres optimisés, les gouttes présentent un important contraste de phase par rapport au substrat ( $\approx 30^\circ$ ) en accord avec des études antérieures [112-114]. Ce contraste de phase, reflétant l'énergie dissipée par le levier lorsqu'il

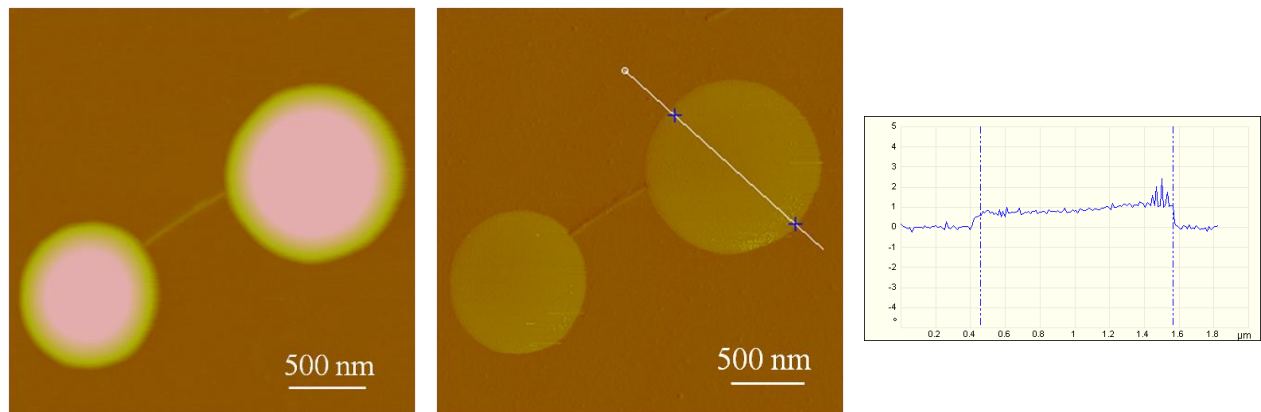
interagit avec l'échantillon, est dû aux différences de propriétés viscoélastiques existant entre la surface solide et l'interface liquide.



**Figure 3.19 – Influence de la valeur du setpoint sur les images obtenues. Images AFM tapping de topographie (gauche) associée à ses sections et de phase (droite).**

Au contraire, en mode non contact, lorsque les conditions sont optimisées, les images obtenues montrent un contraste de phase très faible ( $< 1^\circ$ ) traduisant de faibles interactions ressenties par la pointe et donc une perturbation limitée de l'interface par l'imagerie (Figure 3.20). Dans ce cas, les profils aller-retour sont parfaitement confondus. Ce mode sera donc privilégié pour des analyses précises de morphologies de nanogouttes.





**Figure 3.20 – Images d’AFM non contact de 2 gouttes de liquide ionique. L’image de gauche est l’image topographique, l’image du milieu l’image de phase et l’image de droite une section de l’image de phase.**

Nous avons mis à profit le dépôt de gouttes de liquide par NADIS pour réaliser une expérience originale permettant d’étudier l’écoulement de liquide à travers un nanocanal. Différents travaux ont été réalisés dans cette voie et ont mis en évidence certaines difficultés. L’écoulement peut être observé à travers des canaux nanofabriqués directement intégrés à un système fluidique [118, 119]. Cependant, dans ce cas les canaux sont souvent de dimension nanométrique dans une seule direction et l’état de surface précis de la paroi est mal connu. L’utilisation de canaux synthétiques, tels que des nanotubes de carbone ou de silice, dont la structure chimique est bien connue, pose en revanche le problème de leur connexion nécessaire pour les raccorder aux systèmes de plus grande dimension [120]. Cette difficulté peut être évitée en intégrant des nanotubes de carbone dans des membranes [121]. Ces systèmes permettent d’étudier l’écoulement à travers de multiples nanotubes en parallèle mais pas à travers un nanotube individuel. Les expériences ont montré des flux supérieurs de 4 ordres de grandeurs à ceux prédits, donnant lieu à de nombreuses études.

Une solution apportée par NADIS pour réaliser la connexion fluidique avec des nanocanaux auto-assemblés est envisagée dans le cadre d’un projet scientifique inter-région CNano GSO développé en collaboration avec l’équipe d’Alexander Bittner de NANOGUNE (Saint Sébastien). Cette équipe possède une grande expérience dans la réalisation [122-124] et l’immobilisation [125] de canaux d’origine biologique, comme par exemple le virus de la mosaïque du tabac (TMV). Ces objets sont formés par assemblage cylindrique de protéines (« viral coat proteins ») donnant des tubes de 4 nm de diamètre et de grande longueur (quelques micromètres). Cette voie de synthèse garantit une homogénéité des propriétés de surface et de la forme de la paroi mais permet également de modifier la structure biochimique (en changeant de protéine) pour adapter la mouillabilité aux besoins de l’expérience. Dans ce projet, NADIS est utilisée pour connecter ces nanocanaux fluidiques et permet

donc d'éviter les problèmes de réduction d'échelles nécessitant des techniques de lithographie complexes.

Concrètement, pour créer un écoulement de liquide à travers le canal, nous déposons 2 gouttes de tailles différentes aux extrémités du nanotube (Figure 3.21). La différence de diamètres entre les 2 réservoirs se traduit par un contraste de pression qui est à l'origine d'un flux de liquide, la plus petite goutte ( $r_1$ ) se vidant dans la plus grosse ( $r_2$ ). L'utilisation de liquide ionique nous permet de nous affranchir de tous les effets liés à l'évaporation et de suivre l'évolution du système sur de longues durées.

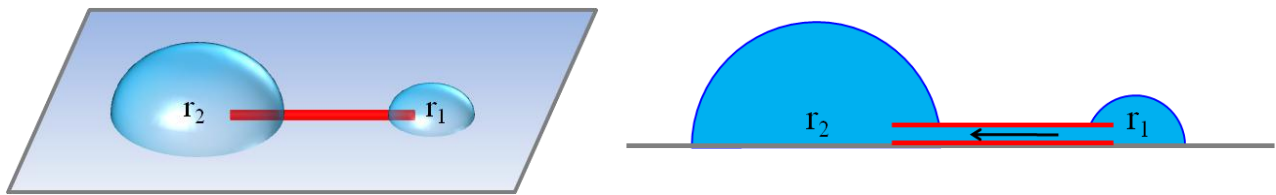


Figure 3.21 – Schéma du système permettant d'étudier l'écoulement de liquide à travers un nanocanal (en rouge).

En considérant que la plus grosse goutte est infinie et a donc une pression de Laplace nulle, nous pouvons faire un calcul simple pour évaluer l'ordre de grandeur du temps que met la petite goutte pour entièrement se vider. Si nous faisons l'hypothèse (discutable à cette échelle) d'un flux de Poiseuille, alors le débit  $Q$  créé par la différence de pression est :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi a^4}{8\eta L} \Delta p = \frac{\pi a^4}{8\eta L} \frac{2\gamma}{R_1} = \frac{\pi a^4 \gamma}{4\eta L} \frac{1}{R_1} \quad (3-1)$$

où  $V$  est le volume de la goutte,  $a$  est le rayon du nanocanal et  $L$  sa longueur,  $R_1$  est le rayon de courbure de la goutte (= rayon de la sphère complète  $\neq r_1$ ). Or le volume de la goutte est donné par la formule :  $V = \frac{1}{3} \pi h^2 (3R_1 - h) = \frac{1}{3} \pi R_1^3 (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)$  où  $\theta$  est

l'angle de contact de la goutte et  $h$  sa hauteur. Ainsi, sa dérivée est :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{3} \pi (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \frac{dR_1^3}{dt} = \pi (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) R_1^2 \frac{dR_1}{dt}.$$

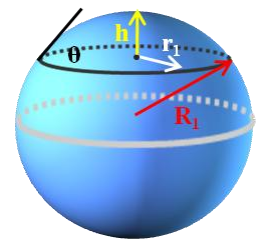


Figure 3.22 – Schéma des différents paramètres.

En regroupant les 2 formules de la dérivée du volume, nous obtenons une équation différentielle décrivant l'évolution du rayon  $R_1$  :

$$\pi(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) R_1^2 \frac{dR_1}{dt} = \frac{\pi a^4 \gamma}{4\eta L} \frac{1}{R_1}$$

$$R_1^3 dR_1 = \frac{a^4 \gamma}{\eta L (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)} dt \quad (3-2)$$

$$R_1^4 - R_0^4 = -\frac{a^4 \gamma}{\eta L (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)} t$$

$$R_1 = (R_0^4 - Bt)^{1/4}$$

où  $R_0$  est le rayon de courbure initial. Cependant, nous voulons suivre l'évolution du rayon de la goutte et non du rayon de courbure, nous utilisons donc la relation  $r_1 = R_1 \sin \theta$  ( $r_0 = R_0 \sin \theta$ ), l'équation devient donc :

$$r_1 = (r_0^4 - Ct)^{1/4} \text{ avec } C = \frac{a^4 \gamma \sin^4 \theta}{\eta L (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)} \quad (3-3)$$

Nous pouvons donc maintenant tracer l'évolution du rayon de la goutte en fonction du temps et évaluer les tailles de gouttes donnant des temps raisonnables. Le temps de disparition d'une goutte en fonction de son rayon initial correspond au temps pour lequel  $r_1 = 0$ , ainsi,  $t = r_0^4 / C$ . La Figure 3.23 montre que, pour un nanocanal de 4 nm de diamètre et de 1  $\mu\text{m}$  de long, une goutte de liquide ionique ( $\gamma = 30 \text{ mN/m}$  et  $\eta = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$ ) d'angle de contact  $15^\circ$  se vide en 1 jour si son diamètre initial était d'environ 80 nm, taille réalisable avec NADIS.

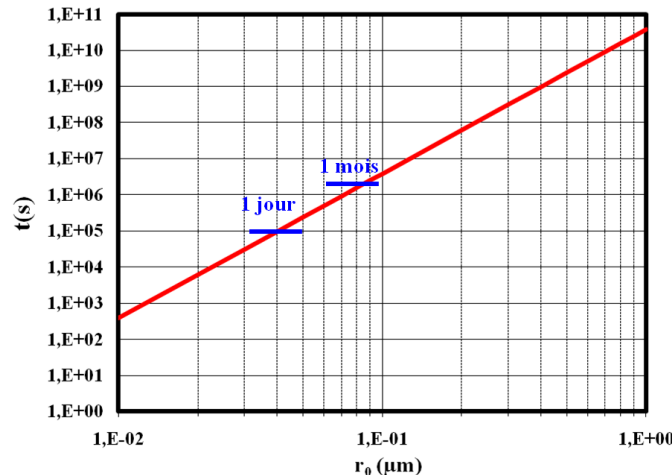
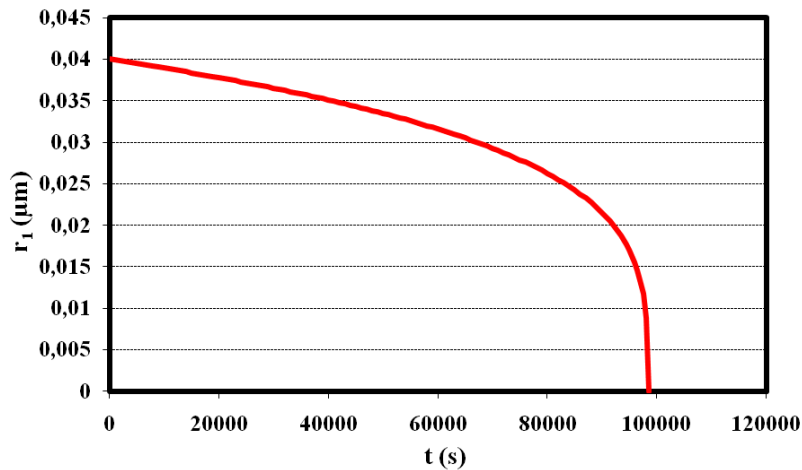


Figure 3.23 – Temps nécessaire à la goutte pour se vider totalement en fonction de la taille initiale.

L'évolution du rayon de la goutte dans ce cas est donné sur la Figure 3.24, il faut 98000 s soit 27 heures pour que la goutte disparaisse totalement.

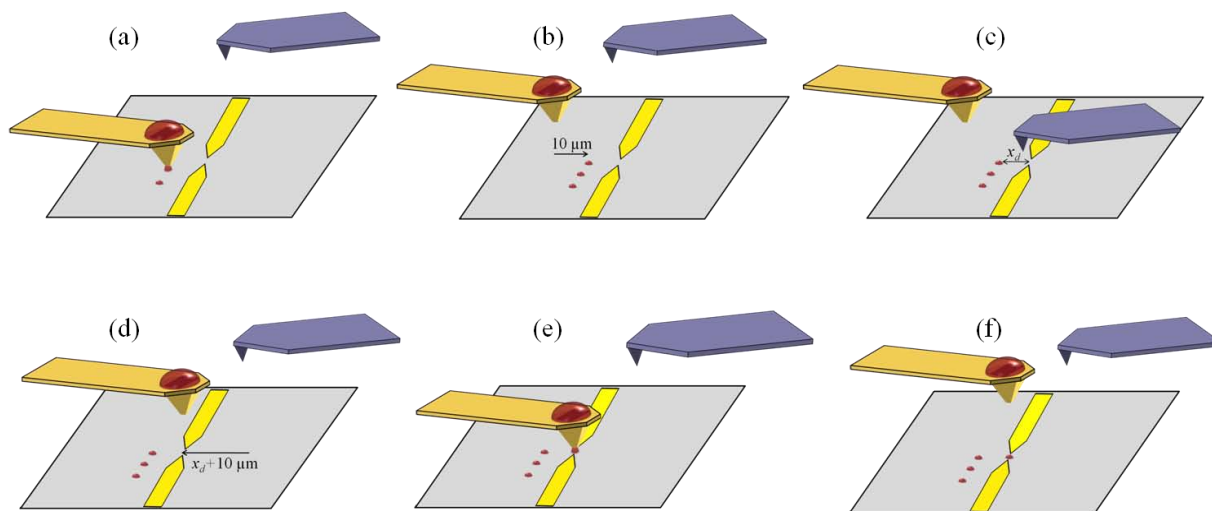


**Figure 3.24 – Evolution du rayon en fonction du temps pour une goutte de liquide ionique de rayon initial 80 nm et d'angle de contact  $15^\circ$  à travers un nanocanal de 4 nm de diamètre et 1 µm de long.**

Une expérience préliminaire a été réalisée pour démontrer la faisabilité de la connexion du nanocanal par 2 gouttes déposées par NADIS sur des nanotubes de TMV immobilisés sur une surface de silicium traité APTES. Pour déposer les 2 gouttes, nous avons employé le dispositif à 2 points, une pointe tapping montée sur la tête AFM pour imager et repérer les nanocanaux, la pointe NADIS sur le support additionnel. Pour obtenir des gouttes de différentes tailles, nous avons utilisé 2 pointes NADIS, une pointe avec un canal de 300 nm et une avec un canal de 760 nm.

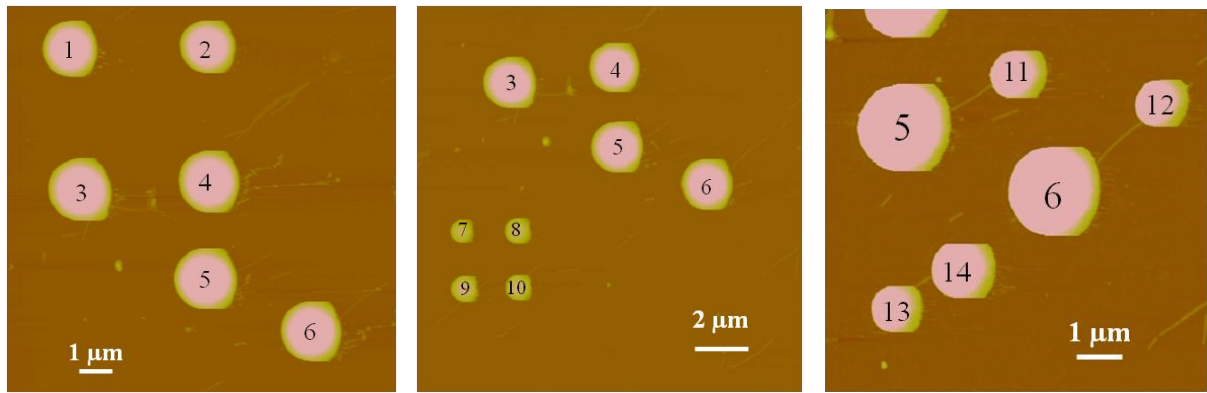
Le protocole du montage à 2 pointes est décrit au travers d'un exemple présentant le dépôt d'une nanogoutte dans une nanojonction (Figure 3.25). Le positionnement d'un dépôt à un endroit prédéfini avec le montage 2 pointes est réalisé en plusieurs étapes. La pointe NADIS est approchée de la nanojonction avec les vis micrométriques en utilisant le microscope optique de l'AFM. Ce dispositif d'approche grossière ne doit ensuite plus être touché. Des gouttes de repérage sont alors déposées en montant la surface avec la table de nanositionnement jusqu'à ce qu'elle touche l'apex de la pointe NADIS (a). Ces dépôts permettent de déterminer la position de la nanojonction et d'obtenir la hauteur de la table  $z_{contact}$  correspondant au contact. La surface est ensuite déplacée de 10 µm en  $x$  (avec la table) pour pouvoir imager la zone d'intérêt à l'AFM avec une pointe tapping sans que la pointe NADIS ne gêne (b). L'image AFM nous donne alors les coordonnées de tous les points de cette image (et en particulier de la nanojonction) dans le repère de la table de nanositionnement connu par l'intermédiaire des spots de repérage. Nous pouvons alors déterminer la distance notée  $x_d$  entre la nanojonction et le spot de repérage (c) et nous en déduisons que la

nanojonction est à  $x_d + 10 \mu\text{m}$  de la pointe de dépôt. La surface est déplacée de cette distance avec la table de nanopositionnement pour positionner la nanojonction sous la pointe NADIS (d). La surface est montée jusqu'à établir le contact (e) et une goutte est déposée au niveau de la jonction (f). Si les structures sur lesquelles nous voulons déposer ne sont pas visibles au microscope optique, une première étape de repérage par imagerie AFM est alors nécessaire.



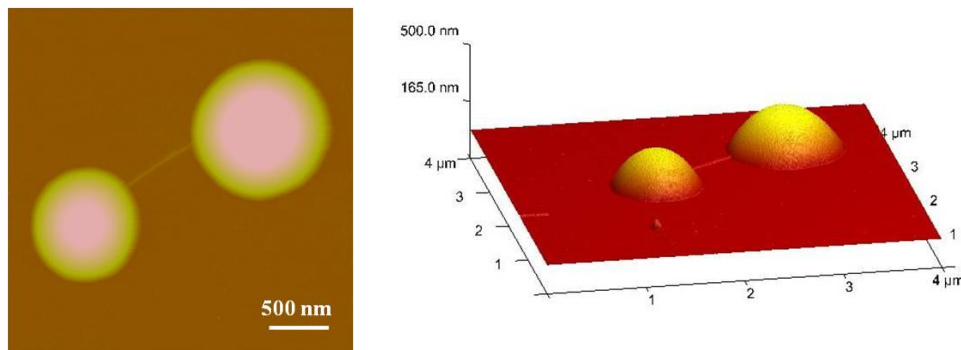
**Figure 3.25 – Schéma de la procédure de dépôt sur une nanojonction avec un positionnement nanométrique avec le montage 2 pointes du D3000.**

Nous avons donc appliqué ce protocole pour connecter les nanocanaux de TMV. La Figure 3.26 présente les images AFM des différentes étapes suivies. Ces images sont de mauvaise qualité car la pointe d'imagerie s'est endommagée rapidement. Il n'était plus alors possible de la changer sans recommencer toute la procédure. La résolution des images est toutefois suffisante pour le processus de positionnement. Tout d'abord, les plus grosses gouttes sont déposées. Pour cela, la pointe NADIS de 760 nm est amenée à proximité de la surface couverte de TMV et les gouttes de repérage 1, 2, 3 et 4 sont créées (étape (a) du protocole). A partir de leurs coordonnées (déterminées en imageant en tapping (étape (b))), il est possible de positionner précisément la pointe NADIS et ainsi de déposer des gouttes (5 et 6 sur la Figure 3.26 gauche) de  $1,8 \mu\text{m}$  à une extrémité de nanocanaux repérés à proximité des gouttes initiales. Nous changeons ensuite de pointe NADIS pour faire de plus petits dépôts. La procédure est la même que pour la première pointe, des gouttes sont déposées pour déterminer les coordonnées de chaque point (gouttes 7, 8, 9 et 10 sur la Figure 3.26 milieu) puis des gouttes d'environ  $1 \mu\text{m}$  sont placées à l'extrémité libre des nanotubes (gouttes 11 et 12) (Figure 3.26 droite). Deux gouttes supplémentaires (gouttes 13 et 14) sont déposées avec la même pointe NADIS aux 2 extrémités d'un nanotube placé à proximité.



**Figure 3.26 – Différentes étapes du dépôt des gouttes de liquide ionique aux extrémités de nanotubes de carbone. Images AFM non contact.**

Les différents nanotubes alimentés sont ensuite imagés avec une meilleure résolution (Figure 3.27) pour mesurer précisément la taille des 2 gouttes et pouvoir suivre leur évolution. Ces images démontrent la précision de positionnement qu'il est possible d'atteindre avec ce dispositif à 2 pointes. Cette précision, estimée à 100 nm, est suffisante pour de nombreuses applications en nanosciences.

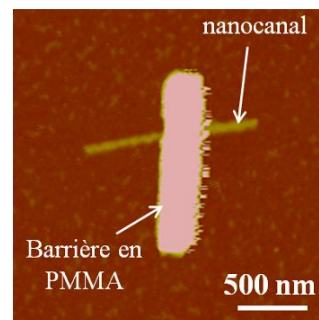


**Figure 3.27 – Images AFM non contact (2D et 3D) de topographie de 2 gouttes de liquide ionique placées aux extrémités d'un nanotube.**

Ces dépôts ont été réalisés le 3 décembre 2010 et le 13 mars 2011 aucun changement n'était encore visible. Ce résultat était toutefois prévisible, en effet, nous avons déposé des gouttes trop grosses. En se référant à la Figure 3.23, on voit que pour qu'une goutte qui a un rayon initial de 500 nm disparaisse totalement il faut plus de  $2 \cdot 10^9$  s soit 62 ans ! Pour pouvoir observer un flux de liquide, il faut donc déposer des gouttes plus petites. De plus, d'autres problèmes peuvent également bloquer l'écoulement. Le principal est que l'intérieur du canal est hydrophile, et donc certainement rempli d'eau, alors que le liquide ionique utilisé pour cette preuve de principe est hydrophobe. Il est donc

essentiel pour des expériences ultérieures d'utiliser un liquide hydrophile. Un autre problème peut provenir du piégeage de bulles d'air dans le tube lors du remplissage.

Afin de démontrer la validité de l'approche envisagée et de réaliser une preuve de principe, il est dans un premier temps nécessaire d'utiliser des canaux de plus grande section. L'équipe de NANOGUNE sait réaliser par « electrospinning » de très longs tubes de dipeptides (Phe-Phe) de diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres [126]. Ainsi, le rayon du tube intervenant à la puissance 4 dans l'expression de l'évolution du rayon de la goutte, une telle augmentation de la taille du canal accélérerait fortement le processus. Par exemple, dans les mêmes conditions que précédemment (rayon initial de 500 nm et angle de 15°, tube de 1  $\mu\text{m}$  de long), avec un canal de 50 nm de rayon, la goutte se vide en  $6 \cdot 10^3$  s soit en moins de 2 h. Enfin, pour prévenir tout écoulement le long de la paroi externe et pour pouvoir déposer une plus grosse goutte ( $r_2$ ), des barrières hydrophobes en PMMA peuvent être créées sur les nanocanaux (Figure 3.28).



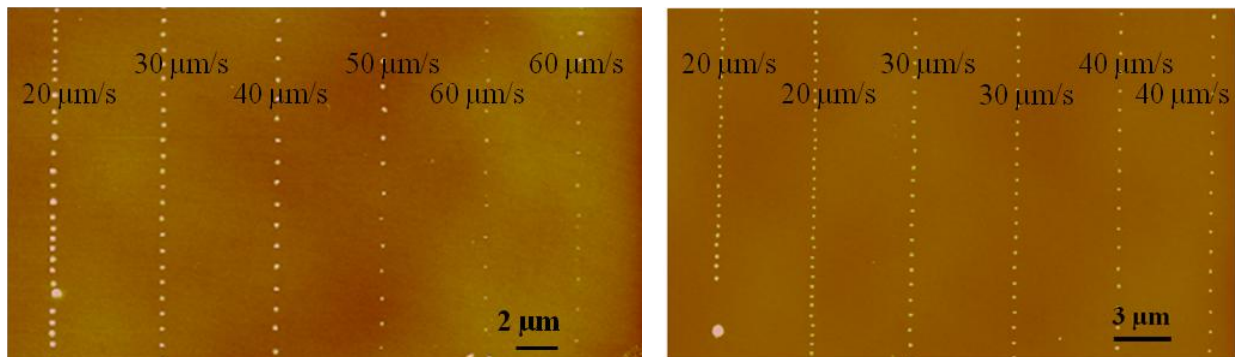
**Figure 3.28 – Barrière en PMMA**

Ces résultats encore très préliminaires prouvent les performances de nanositionnement de notre montage par le positionnement précis de 2 gouttes aux extrémités d'un objet aussi petit qu'un TMV individuel. Cette méthode peut être un moyen efficace d'étudier la nanofluidique dans des canaux de l'ordre du nanomètre, en évitant les problèmes d'interconnexion avec un réservoir liquide macroscopique. Elle est d'autre part totalement indépendante de la taille et nature des nanocanaux qui doivent simplement être déposés sur un substrat. En revanche, les longs temps d'écoulement estimés ne permettent pas d'utiliser d'autres liquides que des liquides ioniques (y compris ceux faiblement volatils comme le glycérol). Ceci constitue une limitation importante d'autant que la structure particulière des liquides ioniques peut entraîner des comportements différents de ceux des liquides traditionnels.

### 3.3.2 Dépôt de polymère

Dans le cadre d'une collaboration avec Nolwenn Huby de l'Institut de Physique de Rennes, nous avons tenté de déposer des lignes de polymères dans le but de créer des guides d'ondes à partir de ces rubans liquides. La résine utilisée est du Norland Optical Adhesive 84 (NOA 84) (viscosité entre 40 et 75 cps) polymérisable sous UV (365 nm) avec une énergie requise de  $W = 3,5 \text{ Joules/cm}^2$  [127].

Des dépôts de lignes ont été réalisés sur du silicium traité APTES en suivant le protocole standard. L'échantillon est ensuite insolé avec une lampe UV durant une durée fixée par l'énergie nécessaire à la polymérisation ( $t = W/P$  où  $P$  est la puissance d'insolation). Les dépôts sont ensuite observés à l'AFM. Quelle que soit la vitesse utilisée, les lignes se brisent en gouttes comme le montre la Figure 3.29. Ceci est dû à l'instabilité de Rayleigh-Plateau décrivant la fragmentation d'un cylindre de liquide en gouttelettes mais qui est également applicable à un ruban liquide déposé sur une surface [128]. La taille des gouttes et leur espacement  $\lambda$  sont très réguliers et reproductibles et dépendent de la vitesse de dépôt. Les gouttes sont de taille sub-micronique, de 200 nm à environ 1  $\mu\text{m}$  pour les réseaux créés avec une pointe dont le canal mesure 400 nm de diamètre, et présentent un angle de contact de  $20^\circ$  (Figure 3.29).



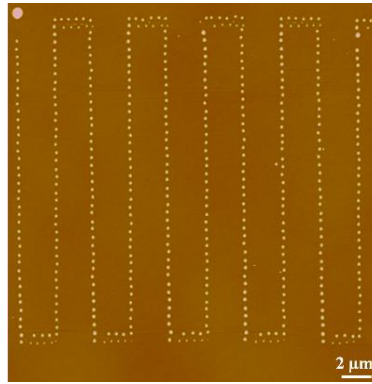
**Figure 3.29 – Images AFM de lignes de polymères qui se sont brisées en gouttes réalisées avec une pointe dont le canal mesure 400 nm.**

Pour éviter la brisure des lignes en gouttelettes, nous avons réalisé des dépôts sur une surface hydrophile (silicium nettoyé au piranha). Dans ce cas, les lignes restent intactes mais elles sont diffuses et présentent une hauteur trop faible pour être utilisées comme guide d'onde.

Cet exemple met en évidence une des limitations intrinsèque à NADIS liées à l'utilisation de liquide. En effet, la tension superficielle qui joue un rôle prépondérant à ces échelles, limite les formes réalisables essentiellement aux gouttes sphériques.

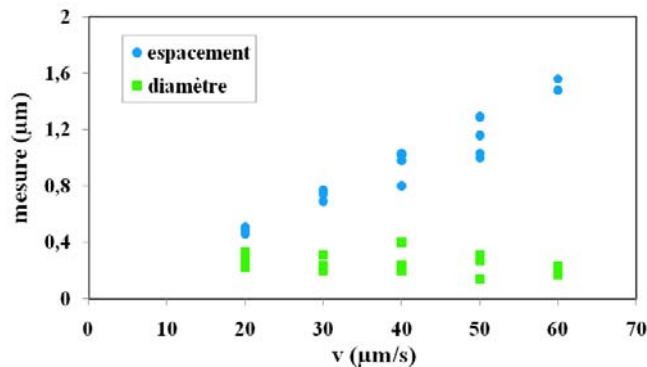
Ces dépôts ne sont pas utilisables pour faire des guides d'onde mais ils permettent de réaliser des réseaux de gouttes nanométriques avec une taille et un espacement très réguliers (Figure 3.30). Ce procédé permet de faire très rapidement un grand nombre de gouttes, environ 100 gouttes/s, soit un rendement largement supérieur à celui du dépôt classique de gouttes par NADIS (environ 100 gouttes en 10 minutes). Dans le cas où des lignes ou réseaux réguliers de spots sont souhaités il peut donc être une alternative efficace.





**Figure 3.30 – Réseau de gouttelettes issues de la brisure de lignes de polymère NOA 84. Toutes les lignes ont été déposées avec une vitesse de 20  $\mu\text{m/s}$ .**

A partir des images AFM, nous avons tracé les évolutions de l'espacement et de la taille des gouttes en fonction de la vitesse pour un réseau de polymère (Figure 3.31). On observe que l'espacement augmente linéairement avec la vitesse alors que le diamètre des gouttes présente une très légère diminution. Les modèles décrivant la brisure d'un ruban liquide en gouttes prévoient une longueur d'onde  $\lambda \propto A^{1/2}$  où  $A$  est la section de la bande initiale [128, 129], dépendance qui est également retrouvée expérimentalement [130, 131]. Il est donc nécessaire de connaître les caractéristiques des rubans avant leur déstabilisation. Cependant, dans notre cas, nous ne disposons pas de l'évolution de  $\lambda$  en fonction de la section du ruban initial mais seulement de  $\lambda(v)$ .  $\lambda(A)$  pourrait être déduit du volume total déposé, déterminé à partir de la mesure du volume des gouttes.



**Figure 3.31 – Evolutions de la taille et de l'espacement des gouttes d'un réseau de NOA 84 réalisé avec une pointe dont le canal mesure 400 nm.**

Une étude approfondie des évolutions de l'espacement et de la taille des gouttes en fonction de la vitesse permettrait d'étudier l'instabilité de Rayleigh-Plateau à l'échelle nanométrique et de mieux comprendre l'influence des forces à longue portée qui jouent probablement un rôle important à ces échelles.

### **3.4 Conclusion**

Nous avons vu que NADIS permet de réaliser de nombreuses expérimentations allant de la biologie (protéines) à l'étude des caractéristiques des liquides à l'échelle nanométrique (liquide ionique). Ces nombreuses applications sont rendues possibles par la haute résolution de la microscopie à force atomique et la flexibilité liée à la manipulation de liquide. Nous allons maintenant voir que, au-delà de son efficacité pour la structuration de surface, NADIS est un outil unique pour réaliser des expériences modèles sur la capillarité et le mouillage aux échelles sub-micrométriques.



## Chapitre 4. Forces capillaires pendant le dépôt de gouttes par NADIS

La force capillaire appliquée par un pont liquide reliant deux solides a été intensément étudiée en raison de l'importance qu'elle prend pour des systèmes de faibles dimensions. A l'échelle macroscopique ces forces sont négligeables en comparaison, par exemple, de la gravité. Cependant, ces forces, proportionnelles à  $r$  (la taille du ménisque) diminuent moins rapidement que les forces volumiques ( $r^3$ ) ou surfaciques ( $r^2$ ) lors d'une réduction d'échelle. Elles deviennent donc prédominantes aux échelles microscopiques et nanoscopiques. Ainsi, elles jouent un rôle majeur dans la cohésion des milieux granulaires humides [132-135], dans l'adhésion d'insectes, d'araignées ou de geckos sur des surfaces [136-139] ou dans l'adhésion d'une pointe AFM sur une surface [140-142]. Elles peuvent alors être utilisées pour des applications de micromanipulation [143, 144], de micro-assemblage [145, 146] ou de déformation de solides (origami capillaire) [147-150]. La formation d'un ménisque entre 2 solides peut avoir 2 origines différentes : soit le liquide est présent sur les surfaces avant contact, soit il se forme par condensation de la vapeur environnante. Ce dernier phénomène, appelé condensation capillaire, est décrit par l'équation de Kelvin [151-154]. La condensation de liquide est favorisée dans les interstices confinés. Ainsi, lorsqu'une particule (ou un objet de faible dimension, par exemple une pointe AFM) est proche ou touche une surface, un ménisque liquide apparaît et crée une force attractive entre les deux solides.

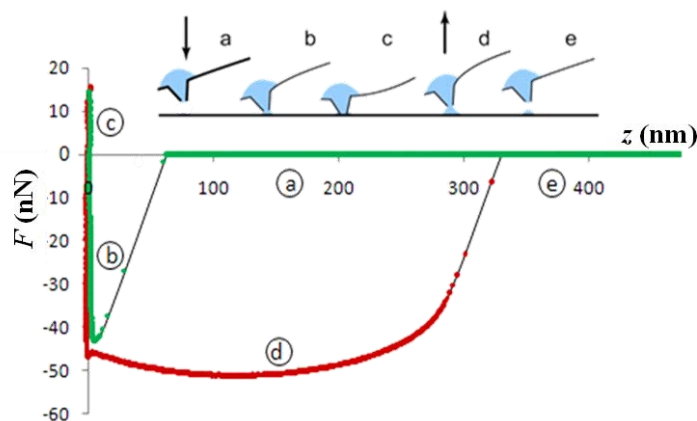
Le dépôt de liquide par NADIS donne lieu à la formation de ménisques qui présentent la particularité d'être alimentés par un canal. Il s'agit donc d'une situation originale par rapport aux expériences classiques. Nous avons donc réalisé une étude approfondie des courbes de force mesurées durant le retrait de la pointe. Nous avons notamment cherché à mettre en évidence l'influence du canal qui modifie les contraintes dans le ménisque et ses propriétés mécaniques. Dans ce chapitre, nous présentons les courbes de force obtenues durant le retrait de la pointe AFM dans différentes

situations expérimentales et leur modélisation qui nous apporte des informations sur le mécanisme de transfert de liquide.

## 4.1 Différentes formes de courbes observées

Lors du dépôt de spots avec le Multimode équipé du scanner Picoforce, les contacts pointe-substrat sont réalisés en mode spectroscopie de force. Nous pouvons donc enregistrer les forces s'exerçant sur la pointe durant le transfert de liquide. Comme nous l'avons vu, l'allure de ces courbes permet de vérifier qu'il y a bien dépôt de liquide.

La Figure 4.1 présente un exemple de courbe de la force en fonction de la distance pointe-surface réalisée lors d'un dépôt de liquide. La courbe verte correspond à l'approche (de a à c) et la rouge au retrait (d et e). Il est important de noter que, dans notre convention, les forces ayant une amplitude négative sont attractives. La force  $F$  s'exerçant sur la pointe est obtenue à partir de la déflexion du cantilever  $d$  multipliée par sa constante de raideur  $k$ , i.e.  $F = k.d$  (valeur nominale  $k = 0,82$  N/m). La valeur nominale de  $k$  peut cependant être très différente de la valeur réelle,  $k$  est donc considéré comme un paramètre ajustable. La distance pointe-surface  $z$  est déduite de la position de l'élément piézo-électrique à laquelle est soustraite la déflexion du levier.



**Figure 4.1 – Courbe de force obtenue lors d'un dépôt de liquide. En vert, courbe d'approche et en rouge de retrait, la courbe peut être divisée en 5 parties, l'aspect du levier est représenté pour chacune d'elles [78].**

Lors de l'approche, dans un premier temps (a), la pointe est loin de la surface et ne ressent pas sa présence, la déflexion du levier et donc la force sont nulles. Lorsque l'apex de la pointe (ou le

liquide à l'apex de la pointe) touche la surface, un saut au contact se produit (b). La pointe est alors appuyée contre la surface (c) jusqu'à ce qu'une certaine valeur de la force soit obtenue (15 nN sur l'exemple de la Figure 4.1). Cette force seuil attractive ( $F < 0$ ) ou répulsive ( $F > 0$ ) est maintenue constante durant une période égale au délai de surface (*surface delay*) puis le processus de séparation commence. Durant le retrait, le contact pointe-surface est d'abord maintenu puis, lorsque la pointe ne touche plus la surface, le lien se fait à travers le pont liquide les reliant (d). Lorsque le ménisque se brise, la pointe est brusquement libérée de l'influence de la surface et la force chute rapidement jusqu'à zéro (e). L'annulation de la force capillaire correspond donc au moment où le ménisque se brise. Cependant le point de rupture peut dépendre de la pointe utilisée et en particulier de la raideur de son levier. En effet, lorsque le gradient de force appliqué à la pointe excède la raideur du levier, la pointe effectue un rapide saut au contact ou hors du contact selon la direction du mouvement. Ainsi, la rupture à la fin du processus de séparation peut être due à cette instabilité et non à celle du ménisque. Afin de maintenir le contact le plus longtemps possible, nous utilisons un cantilever avec une constante de raideur élevée ( $k = 0,82 \text{ N/m}$ ), supérieure à la valeur estimée de la raideur du ménisque (une estimation très grossière est de la prendre de l'ordre de la tension de surface,  $63 \text{ mN/m}$  pour le glycérol, mais ce point est discuté plus en détail dans la section 4.6).

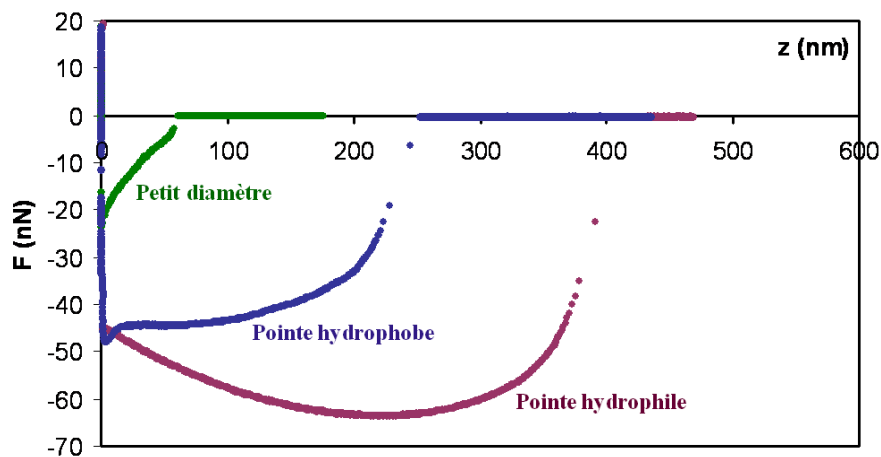
Les forces ressenties par la pointe lors du retrait sont en majorité les forces capillaires exercées par le ménisque. Les forces de Van der Waals contribuent également mais de façon minime et uniquement à faibles distances. Elles sont à l'origine du petit saut observé lorsque le contact de la pointe sur la surface est rompu (Figure 4.1). La force visqueuse peut aussi jouer un rôle lorsque le ménisque est dynamique. Une estimation de cette force donne  $F_v \approx \frac{6\pi\eta R^2}{t_s}$  où  $\eta$  est la viscosité dynamique du

liquide,  $R$  le rayon de la zone de contact,  $t_s$  le temps mis pour séparer les surfaces [155]. Dans les conditions de dépôt avec NADIS, cette formule donne une force visqueuse de l'ordre de  $10^{-13} \text{ N}$ , donc négligeable en comparaison des forces capillaires dont la norme est proche de  $10^{-8} \text{ N}$ .

La courbe d'approche ne contient pas d'informations sur le transfert de liquide mais peut nous renseigner sur la dynamique du dépôt. Lorsque plusieurs contacts sont réalisés au même point ou avec des durées variables, un élargissement du saut au contact lors de l'approche est observé. Il est dû à la présence d'une goutte de plus en plus volumineuse (et donc de plus en plus haute) sur la surface entraînant une attraction anticipée de la pointe. La hauteur du saut au contact mesurée sur la courbe d'approche permet donc de déduire l'évolution du volume de la goutte sur la surface [78]. Cet

aspect n'a cependant pas été étudié au cours de cette thèse où nous nous sommes concentrés sur l'étude des courbes de force de retrait.

L'allure des courbes de force de retrait varie beaucoup en fonction des paramètres expérimentaux comme illustré par la Figure 4.2 où sont rassemblées les trois formes majeures observées. La courbe violette représente la force typiquement observée lors du dépôt avec une pointe hydrophile (nettoyée au piranha) ayant un canal large. Elle a une forme très arrondie. Lors du retrait, l'amplitude de la force commence par lentement augmenter puis, après avoir atteint son extrémum, elle diminue jusqu'à la rupture du ménisque. Avec cette même pointe fonctionnalisée au dodécaneéthiol (hydrophobe), on observe la courbe bleue. Durant le retrait l'intensité de la force décroît régulièrement et la rupture du ménisque intervient plus tôt. Enfin, les courbes obtenues avec une pointe hydrophobe avec un canal étroit (courbe verte) ont une allure très différente, la force décroît très rapidement avec une concavité inversée par rapport aux courbes précédentes.



**Figure 4.2 - Courbes de force enregistrées durant le retrait de pointes NADIS pour différentes conditions expérimentales. En violet, pointe hydrophile avec un canal de 400 nm de diamètre, en bleu, même pointe rendue hydrophobe et en vert, pointe hydrophobe avec un canal de 35 nm de diamètre.**

Ainsi, selon les propriétés de surface de la pointe et la taille de son canal, les courbes de force obtenues sont très différentes. Ces courbes de force contiennent de nombreuses informations sur les mécanismes de transfert de liquide. Pour mieux comprendre ce processus, nous avons modélisé les forces capillaires s'exerçant sur la pointe.

## 4.2 Calcul des forces capillaires

Nous avons vu qu'à l'échelle nanométrique les forces capillaires deviennent dominantes. Lors des dépôts avec NADIS, les différentes dimensions du ménisque sont beaucoup plus petites que la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = 2,25mm$ ) : les effets de la gravité sont donc négligeables. Dans un souci de simplicité, nous considérerons, dans un premier temps, le cas de systèmes axisymétriques. La pointe est assimilée à un cône dont le demi-angle au sommet  $\alpha$  a été calculé pour donner à hauteur identique le même volume que la pointe pyramidale,  $\alpha = 38,3^\circ$ .

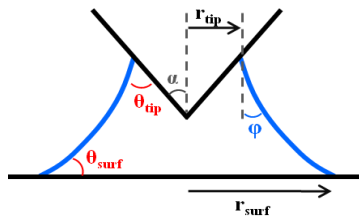


Figure 4.3 – Schéma du ménisque se formant entre la pointe et le substrat plan.

Nous considérons le cas d'un ménisque placé entre une pointe conique et une surface plane, schématisé Figure 4.3. Le ménisque est défini par ses conditions aux limites et les contraintes qui s'appliquent sur le liquide. Les conditions aux limites décrivent le comportement des lignes de contact sur la pointe et sur le substrat. Dans le cas axisymétrique considéré, les lignes de contact ont une forme circulaire. La base du ménisque forme un disque de rayon  $r_{surf}$  sur le substrat avec un angle de contact  $\theta_{surf}$ . Le haut du ménisque, sur la pointe, est défini par le rayon de la ligne de contact  $r_{tip}$  et l'angle  $\theta_{tip}$  entre l'interface et la pointe.

Les contraintes s'appliquant sur le liquide peuvent être de deux types : les conditions définissent soit la pression, soit le volume. Un ménisque formé par condensation capillaire a une pression fixée par les conditions d'humidité. A l'inverse, d'un métal liquide placé entre un appareil de soudure et une surface a un volume défini qui reste constant.

La force capillaire peut être calculée de deux manières différentes, par des approches énergétiques ou géométriques.



L'approche énergétique consiste à calculer la force en dérivant l'énergie totale du système par rapport à  $z$ , ainsi

$$F = -\frac{dW_{tot}}{dz} \quad (4-1)$$

avec  $W_{tot}$  l'énergie totale qui comprend l'énergie interfaciale totale  $W_{int}$  et l'énergie de volume  $W_{bulk} = \int -pdV$ , où  $p$  est la pression à l'intérieur du fluide et  $V$  son volume.

L'approche géométrique se résume à calculer la force à partir de la forme du ménisque en utilisant les deux composantes de la force capillaire :

$$F = F_L + F_T \quad (4-2)$$

$F_L$  est le terme dû à la pression de Laplace à l'intérieur du liquide causée par la courbure de l'interface,  $F_L = A.\Delta p$ ,  $A$  est la projection de l'aire de contact du liquide et  $\Delta p$  la pression de Laplace avec  $\Delta p = p_{in} - p_{out} = \gamma C$ ,  $\gamma$  la tension superficielle du liquide et  $C$  la courbure de l'interface,

$C = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ,  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure de l'interface dans deux directions orthogonales,

pris positifs si leur centre est à l'intérieur du volume. La courbure peut donc être positive ou négative donnant un ménisque en surpression ou en sous-pression selon le signe de la pression de Laplace et ainsi, une force de Laplace attractive ou répulsive.

$F_T$  est le terme de tension de surface, c'est à dire la force directement exercée par le liquide sur le solide. Cette force est tangentielle à l'interface liquide au niveau de la ligne de contact. Sa composante verticale, obtenue par projection selon l'axe  $z$ , est  $F_T = -\gamma.l.\cos\phi$  où  $l$  est la circonférence de la ligne de contact.

Nous illustrons l'équivalence des approches énergétiques et géométriques par l'exemple simple d'un ménisque liquide cylindrique (de rayon  $r$ ) entre deux surfaces planes identiques présentant des angles de contact  $\theta = \pi/2$  aux niveaux des deux lignes de contact [156] (Figure 4.4).

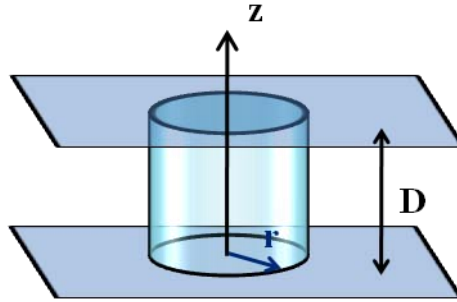


Figure 4.4 – Ménisque cylindrique entre deux surfaces planes

Dans le cas d'un ménisque à pression constante, l'énergie totale est donnée par :

$$W_{tot} = W_{int} + W_{bulk} = \gamma \Sigma + A_{SL1} \gamma_{SL1} + A_{SL2} \gamma_{SL2} + A_{SV1} \gamma_{SV1} + A_{SV2} \gamma_{SV2} - p_L V_L - p_V V_V + C_1 \quad (4-3)$$

avec  $C_1$  une constante,  $\gamma$  l'énergie surfacique du liquide et  $\Sigma$  sa surface.  $p_L$  et  $V_L$  (resp.  $p_V$  et  $V_V$ ) sont la pression et le volume du liquide (resp. de la vapeur). Les volumes du liquide et du gaz sont reliés par la relation  $V_V = V_L + cste$  ainsi,  $-p_L V_L - p_V V_V = -p_L V_L - p_V V_L - p_V \times cste = -\Delta p V_L + C_2$ . Les deux surfaces étant identiques, les tensions de surface solide/liquide  $\gamma_{SLi}$  des deux plans sont égales,  $\gamma_{SL1} = \gamma_{SL2} = \gamma_{SL}$ , les aires des surfaces de contact  $A_{SLi}$  sont égales :  $A_{SL1} = A_{SL2} = A$  et reliées aux aires des interfaces solide/vapeur  $A_{SVi}$  par la relation  $A_{SLi} + A_{SVi} = C_3 = constante$ . En utilisant la formule de Young-Dupré reliant les énergies interfaciales solide/vapeur  $\gamma_{SVi}$ ,  $\gamma_{SVi} = \gamma \cos \theta + \gamma_{SLi}$ , la géométrie du système ( $A = \pi r^2$ ,  $\Sigma = 2\pi r D$  et  $V = \pi r^2 D$ ) et la définition de la pression de Laplace  $\Delta p = \frac{\gamma}{r} = cste$ , l'énergie totale devient :

$$W_{tot} = 2\pi r D \gamma + 2\pi r^2 \gamma_{SL} + (C_4 - 2\pi r^2) \gamma_{SV} - \frac{\gamma}{r} \pi r^2 D + C_5 = 2\pi r D \gamma - \frac{\gamma}{r} \pi r^2 D + C_6 \quad (4-4)$$

L'énergie totale a donc deux composantes,  $2\pi r D \gamma$  due à l'énergie de l'interface et  $-\frac{\gamma}{r} \pi r^2 D$  liée à celle du volume. La force a donc pour expression :

$$F = -\frac{dW_{tot}}{dz} = -2\pi r \gamma + \pi r \gamma = -\pi r \gamma \quad (4-5)$$

et est donc constante.

La résolution utilisant les deux composantes de la force capillaire donne :

$$F = F_L + F_T = \frac{\gamma}{r} \pi r^2 - 2 \pi r \gamma = -\pi r \gamma \quad (4-6)$$

Nous retrouvons donc bien la même expression de la force en la calculant des deux méthodes. On peut également remarquer que les deux expressions font intervenir deux termes que l'on pourrait donc vouloir associer,  $2\pi r D \gamma$  correspondrait alors à la composante  $F_T$  et  $-\frac{\gamma}{r} d(\pi r^2 D)$  à  $F_L$ , cependant le calcul de la force pour la même situation que précédemment mais en fixant un volume constant montre que ce n'est pas aussi simple.

Lorsque le volume est constant, l'énergie totale se résume à l'énergie interfaciale, l'énergie de volume  $W_{bulk}$  étant nulle, donc :  $W_{tot} = 2\pi r D \gamma + 0$ . Pour ce système, comme le volume  $V$  est fixé et que nous faisons varier  $z$  pour obtenir la force, le rayon  $r$  du cylindre n'est plus constant. Il nous faut donc exprimer  $W_{tot}$  en fonction de  $D$  et  $V$  :  $W_{tot} = 2\gamma \sqrt{\pi D V}$ . La force a donc pour expression :

$$F = -\gamma \sqrt{\frac{\pi V}{D}} = -\pi r \gamma. \text{ Cette expression de la force est donc la même que dans le cas d'une pression}$$

fixée, mais cette fois elle n'est pas constante. La résolution utilisant la géométrie du ménisque est la même que pour une pression constante, on retrouve les deux composantes  $F_L$  et  $F_T$  de mêmes expressions, donc  $F = F_L + F_T = \pi r \gamma - 2\pi r \gamma = -\pi r \gamma$ . On voit donc qu'il n'y a pas de lien direct entre les énergies interfaciales et de volumes et les forces de tension et de Laplace. Dans le cas d'un ménisque à volume constant, les deux composantes de la force sont implicitement contenues dans le terme d'énergie interfaciale. Nous avons illustré par un cas simple l'équivalence entre les deux méthodes,

$$-\frac{dW_{tot}}{dz} = F_T + F_L, \text{ une démonstration approfondie a été présentée par P. Lambert [156]. L'une ou}$$

l'autre de ces méthodes peut être utilisée selon le système étudié mais, dans les deux cas, il est nécessaire de connaître la forme du ménisque étudié pour pouvoir calculer la force capillaire qu'il exerce sur la pointe.

### 4.3 Modélisation de la forme du ménisque

Le calcul de la force capillaire nécessite de connaître le profil du ménisque qui dépend de nombreux paramètres : les matériaux, la distance séparant les deux solides, la quantité de liquide. Cependant,

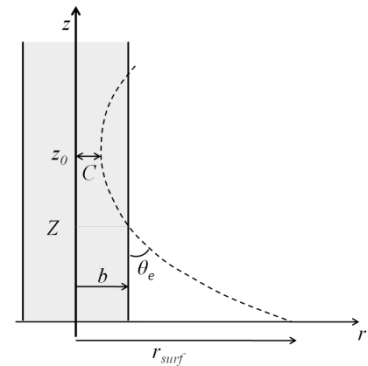
parmi les différentes conditions expérimentales, il existe peu de systèmes pour lesquels la force capillaire peut être déterminée analytiquement. Différents modèles comportant des approximations ont donc été développés. Nous présentons dans la suite, différents exemples décrivant des ménisques et les forces qui leur sont associées dans des cas axisymétriques et en négligeant la gravité.

Dans le cas de ménisques axisymétriques, lorsque la gravité est négligée, le ménisque présente une pression constante en tous points et donc une interface de courbure constante qui vérifie l'équation de Laplace :

$$\frac{-r''}{(1+r'^2)^{3/2}} + \frac{1}{r(1+r'^2)^{1/2}} = \frac{P_{in} - P_{out}}{\gamma} \equiv \frac{\Delta p}{\gamma} \quad (4-7)$$

où  $r' = \frac{\partial r}{\partial z}$  et  $r'' = \frac{\partial^2 r}{\partial z^2}$ .

Généralement cette équation ne peut pas être résolue analytiquement et nécessite une étude numérique. Cependant, lorsque la pression de Laplace est nulle, une solution analytique existe et définit une forme de ménisque appelée caténoïde. La section d'un caténoïde, appelée chaînette, est donnée par la formule analytique :  $r(z) = C \cosh\left(\frac{z - z_0}{C}\right)$  où  $z_0$  est la hauteur correspondant au rayon  $C$ , point où le rayon est minimal (Figure 4.5). Cette expression permet de calculer la forme exacte du ménisque et donc la force capillaire qui lui est associée par une approche géométrique (étude développée au paragraphe 4.4.2).



**Figure 4.5 – Schéma de la section d'un caténoïde sur une fibre de rayon  $b$ .**

Cependant, cette expression n'est pas simple à mettre en œuvre analytiquement pour des conditions aux limites données. De nombreuses approximations simplifiant le calcul de la force capillaire ont été apportées. Nous présentons les principales ci-dessous.

Le premier modèle s'applique à un ménisque formé entre une particule circulaire et une surface plane. Pour cette configuration, Israelachvili [152] propose différentes approximations valables dans la mesure où le rayon  $R$  de la particule est très grand devant la hauteur du ménisque (Figure 4.6). La forme du ménisque peut alors être approximée par un cylindre dont le volume (constant) est défini par le volume du cylindre auquel il faut retrancher le volume de la calotte sphérique. De plus, l'énergie de l'interface liquide-vapeur est négligée, simplifiant l'énergie totale à sa composante de

pression de Laplace qui est définie par la courbure  $r_l$  de l'interface. Si l'angle de mouillage  $\Phi$  est faible, une formulation énergétique donne :  $F = \frac{4\pi R\gamma \cos\theta}{1 + D/d}$  où  $\theta = \theta_1 = \theta_2$  est l'angle de contact du liquide sur les deux solides. Le maximum de cette force est donc obtenu en  $D = 0$ , i.e. lorsque la particule touche la surface et vaut :  $F = 4\pi R\gamma \cos\theta$ .

Cette formule ne dépend pas de l'humidité, ni du volume du liquide qui jouent ici un rôle quasiment nul.

Des développements similaires donnent l'expression de la force existant entre deux sphères de rayons de courbure différents  $R_1$  et  $R_2$ , faites de matériaux différents (le liquide ayant donc des angles de contact différents sur les deux solides  $\theta_1 \neq \theta_2$ ) :  $F = 4\pi R \cos\theta$  avec  $R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$  et

$\cos\theta = \frac{\cos\theta_1 + \cos\theta_2}{2}$  [146]. Ainsi, pour de petits ménisques, la force entre deux sphères de rayons

$R_1$  et  $R_2$ , est la même qu'entre une surface plane et une sphère de rayon  $R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$ .

Dans le cas de NADIS ou de l'AFM en général, la courbure de la pointe ne peut pas être considéré comme très grande devant la hauteur du ménisque. Les rayons de courbure du ménisque ne sont alors plus négligeables devant  $R$ . Comme  $F_T$  n'est plus négligeable, d'autres méthodes basées sur une approche géométrique du calcul de la force sont utilisées. Elles consistent à considérer une forme prédéfinie d'interface, circulaire (toroïdale) [135, 157-161] ou parabolique [160] et sont applicables quelle que soit la géométrie des solides (sphériques, coniques, plans, cylindriques) [135, 161] et la contrainte appliquée au liquide (volume constant ou pression constante). De tels profils ne vérifient pas l'équation de Laplace et conduisent donc à des erreurs sur la force capillaire. Ces différences restent cependant minimales. Par exemple, pour l'approximation circulaire, la déviation est inférieure à 5 % comparée à la force simulée numériquement [157]. Cependant, l'approximation circulaire entraîne un saut brusque de la position du centre de courbure de  $-\infty$  à  $+\infty$  lorsque la pression change de signe, pouvant créer des difficultés numériques [146]. Cette complication peut être évitée en utilisant une interface parabolique ( $r(z) = az^2 + bz + c$ ), le changement de signe se fait alors

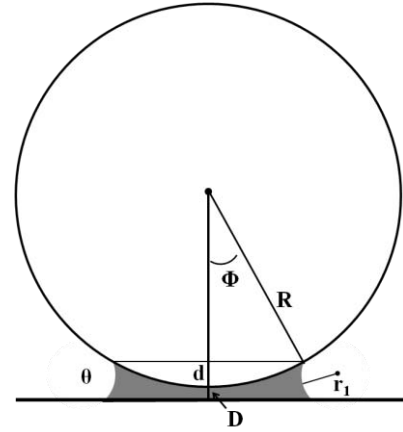


Figure 4.6 – Schéma d'un ménisque (en gris) présent entre une sphère et un plan.

progressivement en passant par zéro [146, 160]. En appliquant l'approximation circulaire à la configuration sphère-plan avec un angle de mouillage tendant vers zéro, Orr [159] trouve la même équation que Israelachvili mais permettant de prendre en compte des angles de contact différents sur les deux solides.

Dans les approximations circulaires et paraboliques, même si les déviations des forces capillaires sont très faibles, les modèles sont basés uniquement sur une supposition géométrique sans fondement physique. Un modèle plus rigoureux basé sur la résolution de l'équation de Laplace a donc été développé [146, 160]. Cette méthode étudie un ménisque de volume constant placé entre deux solides (Figure 4.7) et dont le profil est calculé à partir de l'équation de Laplace. Une double itération est effectuée pour obtenir la forme du ménisque et la force qu'il applique

sur le solide. Pour cela, les éléments connus du système sont : les angles de contact, la tension de surface, le volume, la distance de séparation entre les deux solides et la géométrie  $z = z_2(r)$  du solide du haut (= la sonde qui peut être conique, sphérique ou parabolique). L'étude se limite donc à des systèmes axisymétriques en considérant que le ménisque est à l'équilibre et en négligeant l'hystérésis de l'angle de contact.

Un point de départ P de la ligne de contact du ménisque sur la sonde est supposé, il lui est associé une pente du ménisque définie par l'angle de contact  $\theta_2$  (connu). La différence de pression à travers l'interface  $\Delta p$  est alors ajustée par itération jusqu'à obtenir le bon angle de contact  $\theta_1$  sur la surface (Figure 4.8). Une fois que cette pression est déterminée, le volume est calculé, si sa valeur est trop faible alors le point P est éloigné de l'axe de symétrie du ménisque, si elle est trop élevée il est rapproché. Ce processus est répété jusqu'à obtenir la pression qui donne le bon angle et le bon volume, la forme du ménisque est alors déterminée et la force calculée.

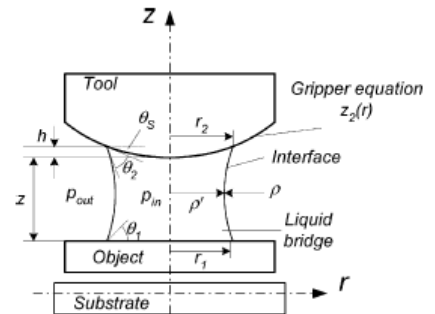


Figure 4.7 – Système étudié [160].

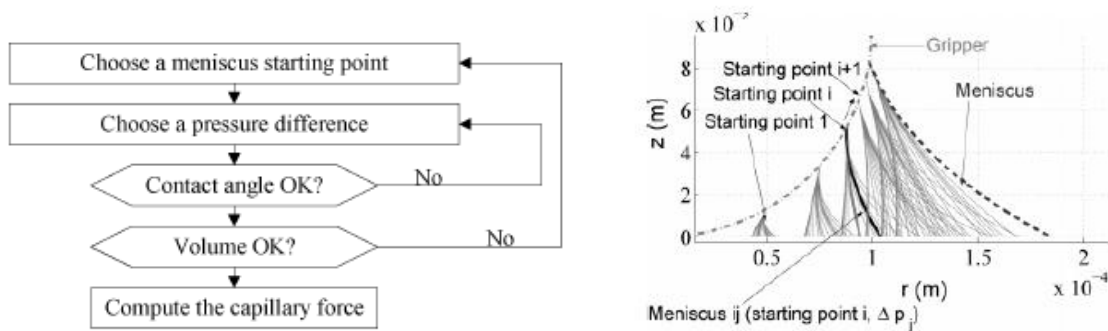


Figure 4.8 – Schémas de la double itération [160]

Ce modèle est d'abord validé dans le cas d'un caténoïde avec une erreur sur le rayon inférieure à 1,5 % puis expérimentalement pour les trois types de sondes (coniques, sphériques et paraboliques).

Cette résolution de l'équation de Laplace permet donc d'étudier des ménisques ayant un volume constant même pour des profils complexes. Cependant, ce modèle et tous ceux présentés précédemment ne décrivent que des configurations axisymétriques. Pour des configurations non axisymétriques il n'existe pas de solution analytique. La forme du ménisque, et la force qui lui est associée, doivent donc être calculées avec des logiciels de simulation numérique tels que Surface Evolver.

Pour NADIS, il est important de vérifier que les descriptions macroscopiques sont toujours valables à l'échelle nanométrique. Des simulations Monte Carlo de dynamique moléculaire réalisées en utilisant le modèle des gaz sur réseaux étudient le comportement d'un ménisque placé entre une pointe AFM et une surface plane [141, 162, 163]. Il a été démontré que la taille minimale d'un ménisque est de quelques couches moléculaires et que donc les descriptions continues sont utilisables jusqu'à 8 nm. Nous pouvons donc appliquer la théorie macroscopique pour analyser le comportement du ménisque formé au cours d'un dépôt avec NADIS.

Dans un souci de simplicité, nous considérons d'abord le cas d'un système axisymétrique en modélisant la pointe NADIS par un cône. Cette configuration peut donc être décrite analytiquement. Cependant, nous voulons ensuite comparer ces résultats à la force correspondant à une pointe pyramidale et ceci est impossible analytiquement. De plus, il serait difficile d'étudier toutes les situations expérimentales rencontrées (différentes propriétés de surface de la pointe et du substrat, différentes tailles d'ouvertures) avec un seul modèle analytique. Il faut également se rendre compte que nous ne connaissons pas les contraintes s'appliquant sur le ménisque (volume constant ou pression constante). Toutes ces raisons nous ont poussés à utiliser Surface Evolver pour étudier les

courbes de force de NADIS. En effet ce logiciel de simulation très flexible est capable de modéliser des ménisques pour des systèmes de géométries complexes avec différentes conditions aux limites et contraintes. Lorsque cela est pertinent, cette résolution numérique est comparée au cas du caténoïde.

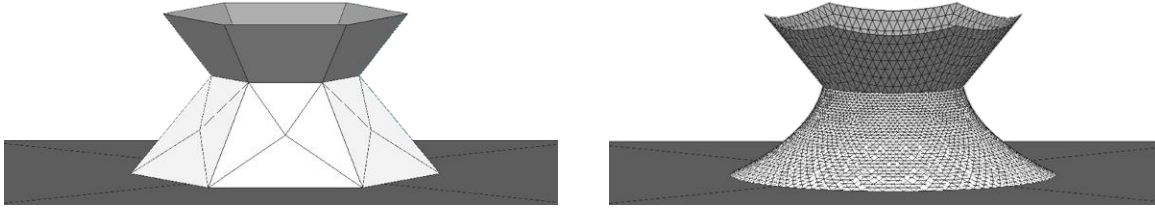
## 4.4 Méthodes utilisées

### 4.4.1 Surface Evolver

Le logiciel Surface Evolver [164] permet d'étudier la forme prise par des interfaces liquides sous l'influence d'énergies (telles que la tension de surface) et de différentes conditions aux limites et contraintes. L'énergie peut inclure la tension de surface, la gravité, ainsi que d'autres formes. Nous ne prendrons en compte que la tension de surface, la gravité est négligée. Ce logiciel a déjà été utilisé pour étudier différentes situations, par exemple le cas d'une goutte non axisymétrique sur une surface [165], la croissance de grains cristallins [166], l'influence sur la force capillaire des angles de contact de ménisques placés entre différentes surfaces planes [167-169]. L'étude de ces différents cas est rendue possible par la grande flexibilité de Surface Evolver. En effet, la géométrie du système est entièrement définie par l'utilisateur ce qui laisse une grande liberté pour la forme des différents éléments. Le logiciel laisse également le choix des contraintes et conditions aux limites. Un programme Surface Evolver est construit de la façon suivante :

Une forme initiale du système incluant la pointe, la surface plane et le ménisque est d'abord spécifiée en définissant les coordonnées des sommets de ces trois objets. La surface du système est ainsi discrétisée et approximée par un maillage de triangles formé à partir des points créés précédemment. Les conditions aux limites et contraintes s'appliquant sur chaque élément (sommets, arête, face) doivent également être entrées (Figure 4.9 gauche). Cette surface de base est alors optimisée par une méthode de gradient descendant pour obtenir l'état d'équilibre du système correspondant à une énergie libre minimale. Le maillage est affiné en divisant les facettes et les coordonnées de chaque point sont optimisées en prenant en compte les conditions aux limites et contraintes jusqu'à ce que la forme d'équilibre, comportant environ 36000 facettes dans notre cas, soit atteinte (Figure 4.9 droite).





**Figure 4.9 – Ménisque placé entre une pointe conique et une surface plane, avant (gauche) et après (droite) optimisation de Surface Evolver.**

Les conditions aux limites définissent le comportement des lignes de contact du liquide sur la pointe et sur le substrat. La configuration étudiée est la même que celle définie Figure 4.3,  $r_{tip}$  ( $r_{surf}$ ) et  $\theta_{tip}$  ( $\theta_{surf}$ ) sont les rayons et angles de contact sur la pointe (et sur le substrat). Les conditions aux limites appliquées dépendent des propriétés de surface. Selon la situation, nous utilisons soit un rayon constant quand la ligne ne se déplace pas sur le solide correspondant, soit un angle de contact fixé si la ligne bouge sur le solide (dans ce cas, nous négligeons l'hystérésis de l'angle de contact). Surface Evolver permet d'utiliser différentes géométries de pointes (pyramidales, coniques, sphériques...). Nous allons d'abord étudier le cas d'une pointe conique puis nous comparerons ces résultats à ceux d'une pointe pyramidale (correspondant aux conditions expérimentales).

Le logiciel laisse également le choix de la contrainte à appliquer au liquide : il peut s'agir d'une pression appliquée au liquide ou d'un volume fixé.

Une description plus précise de la modélisation du système avec Surface Evolver est maintenant faite. La première étape de la programmation consiste à définir une forme initiale du système et les conditions aux limites et contraintes à utiliser pour l'optimiser. Pour expliquer cette étape de modélisation, nous présentons en détails l'exemple de la Figure 4.9 correspondant à un ménisque placé entre une pointe conique et une surface plane dont le programme est placé en annexe 1. Il faut tout d'abord définir les coordonnées des sommets des 3 éléments en leur appliquant les conditions à respecter lors de l'optimisation. Ensuite, à partir de ces sommets, nous construisons les arêtes des 3 éléments, une arête étant un segment reliant 2 des sommets créés. La juxtaposition de plusieurs arêtes permet de définir les faces et enfin, le corps du ménisque est formé en accolant plusieurs faces. La Figure 4.10 illustre la construction du programme Surface Evolver. Ainsi, la pointe conique est définie par six points en haut du cône et un point à son sommet. Nous imposons à ces points, aux arêtes et aux faces qui en découlent de suivre l'équation d'un cône. Le substrat est défini par quatre points de hauteur  $z$  nulle qui sont fixés et ne seront donc pas modifiés durant l'optimisation. Enfin, le

ménisque est formé de douze points, six pour la ligne de contact sur le substrat dont la hauteur est fixée à zéro et six pour la ligne de contact sur la pointe qui doivent vérifier la même équation du cône que la pointe. 24 arêtes et 12 faces découlent ensuite de ces sommets. Le ménisque le plus simple à modéliser est celui qui a des rayons constants sur la pointe et sur le substrat. Dans ces conditions, les arêtes des lignes de contact sur la pointe et sur la surface doivent vérifier l'équation d'un cercle avec des rayons constants. Ainsi, seules les arêtes et les facettes de l'interface liquide-air sur lesquelles nous appliquons une tension de surface sont mobiles. Enfin, une contrainte est appliquée sur le corps du ménisque lui imposant soit un volume, soit une pression fixe (dont nous devons entrer la valeur). Dans le cas où c'est l'angle de contact qui est défini, par exemple l'angle sur la pointe, les arêtes de la ligne de contact doivent être libres de se déplacer sur la surface de la pointe pour atteindre l'angle voulu. Pour des raisons numériques, l'angle est défini en remplaçant l'intégrale double permettant de calculer les énergies associées aux faces solide-vapeur et solide-liquide par une intégrale de ligne.

Cette astuce résulte du théorème de Green ( $\oint_{\text{ligne}} Pdx + Qdy = \iint \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy$ ) qui, adapté à notre cas

( $Q = 0$  et  $-\frac{\partial P}{\partial y} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ ), donne :  $\iint (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) dx dy = \iint \gamma \cos \theta dx dy = - \oint_{\text{ligne}} \gamma \cos \theta . y dx$  avec  $\gamma$  la tension

superficielle et  $\theta$  l'angle de contact associé. Le programme placé en annexe 1 correspond à ce dernier cas, en imposant une pression constante.

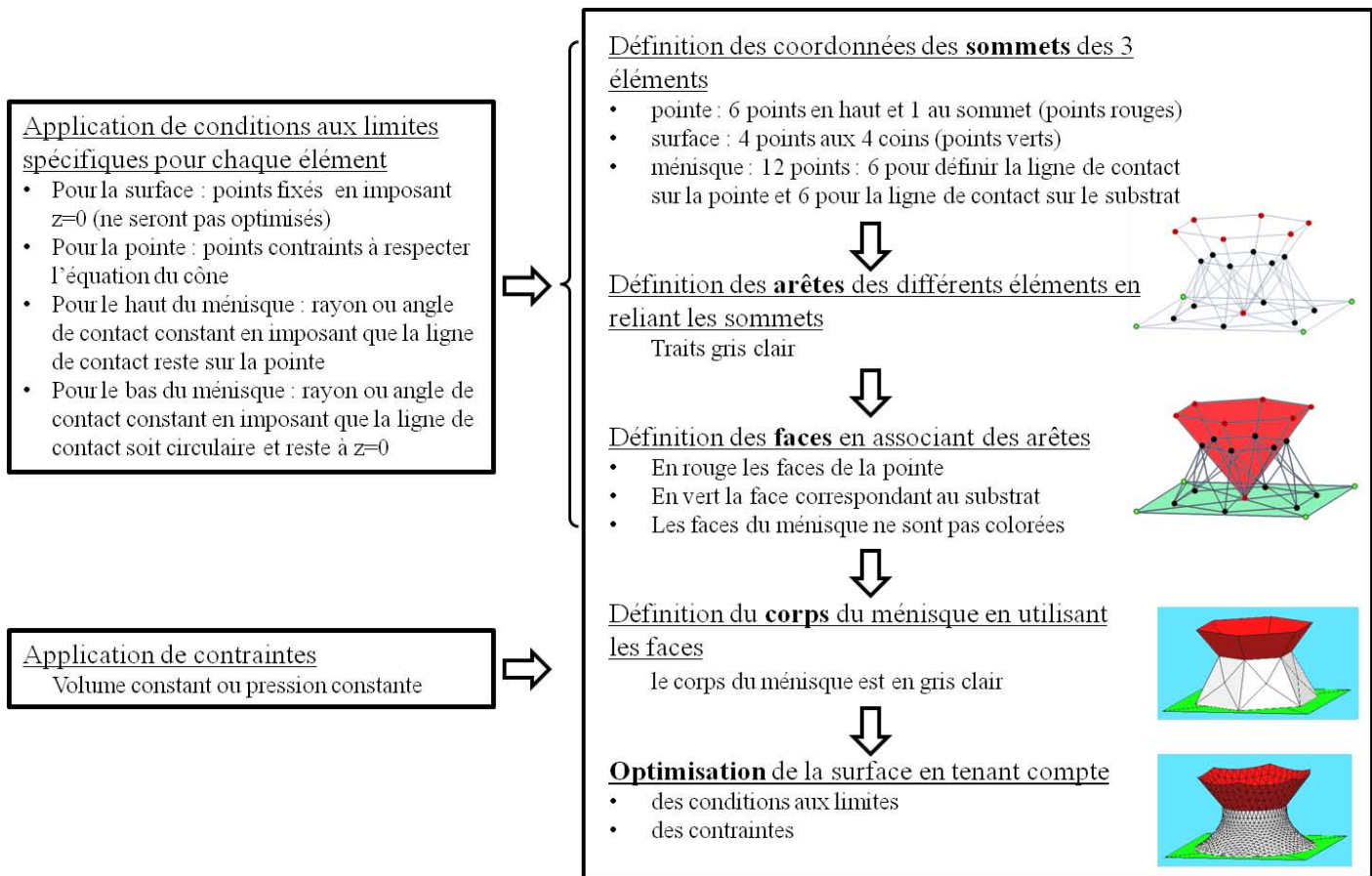


Figure 4.10 – Schéma expliquant la programmation avec Surface Evolver

Pour une séparation pointe-surface  $z$  donnée, le logiciel nous donne la forme d'équilibre du ménisque. Nous obtenons donc  $r_{tip}$ ,  $r_{surf}$ ,  $\theta_{tip}$ ,  $\theta_{surf}$ , le volume de liquide  $V$ , sa pression  $\Delta p$  et l'énergie interfaciale totale du système  $W_{int}$ . La force capillaire  $F$  appliquée par le liquide sur la pointe est alors déterminée par une approche énergétique. Nous calculons la variation d'énergie totale  $W = W_{int} + W_{bulk}$  associée à un petit changement de hauteur  $\Delta z$  autour de la position d'équilibre, la force est alors donnée par :

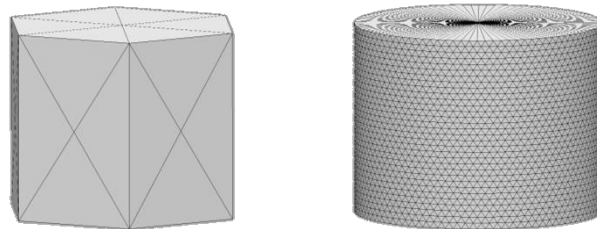
$$F(z) = \frac{-\Delta W(z)}{\Delta z} = \frac{-W_{int}(z + \Delta z) - W_{int}(z - \Delta z)}{2\Delta z} + \frac{\Delta p V(z + \Delta z) - V(z - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (4-8)$$

Nous connaissons donc la force capillaire  $F$ , la pression de Laplace  $\Delta p$ , les angles et rayons de contact sur la pointe, à partir de ces paramètres. Nous pouvons calculer les deux composantes de la force, la force de Laplace en utilisant la formule :  $F_L = \pi r_{tip}^2 \Delta p$  et la force de tension de surface peut être déterminée de deux façons : avec la formule  $F_T = -2\pi r_{tip} \gamma \cos(\theta_{tip} - \alpha) = -2\pi r_{tip} \gamma \cos(\varphi)$  ou en soustrayant la composante de Laplace à la force totale  $F_T = F - F_L$ . L'angle  $\varphi$  peut être déterminé en

calculant la pente de l'interface avec les coordonnées des points très proches de la ligne de contact. Il est donc possible d'évaluer l'importance de ces deux forces dans différentes conditions.

Nous obtenons donc la force appliquée par le ménisque pour une hauteur donnée de la pointe, en itérant ce procédé pour une séparation pointe-surface croissante, nous simulons la courbe de force de retrait en entier. Il faut souligner que cette méthode de calcul implique que nous considérons que le ménisque est dans un état d'équilibre durant tout le processus de séparation. A partir d'une valeur seuil  $Z_{rupt}$ , la minimisation de l'énergie ne converge plus et conduit à une instabilité du ménisque. Expérimentalement ce point correspond à la rupture du ménisque.

Nous avons d'abord appliqué notre modèle au cas simple du cylindre à pression constante présenté au paragraphe 4.2 ( $r_{tip} = r_{surf} = r$ , l'angle entre l'interface et la verticale  $\varphi = 0$ ). Ce calcul simple nous permet de déterminer le nombre d'itérations (facettes) nécessaires pour que les résultats convergent. Nous avons vu que dans ce cas, la pression de Laplace était définie par  $\Delta p = \gamma/r$  et que la force capillaire était donnée par l'expression :  $F = -\pi r \gamma$ . Pour modéliser cette configuration, nous fixons des rayons de contact  $r_{tip} = r_{surf} = 1 \mu\text{m}$ , et une hauteur de ménisque quelconque, nous utilisons un programme où la pointe n'est pas modélisée. Nous fixons une pression  $\Delta p = \gamma/r = 0,063/1.10^{-6} = 63000 \text{ Pa}$ .



**Figure 4.11 – Ménisque cylindrique modélisé avec Surface Evolver, Avant et après optimisation.**

La Figure 4.11 représente le ménisque avant et après optimisation par Surface Evolver, en sortie de programme. Nous obtenons bien un cylindre et avons déterminé que pour 36000 facettes et  $\Delta z = 0,001r$ , l'erreur relative sur la force est inférieure à  $10^{-6}$ . Ces conditions seront donc appliquées systématiquement dans les programmes utilisés. Nous obtenons bien la même valeur en modélisant un cylindre à volume  $V$  constant ( $V = \pi r^2 h$ ). Ces petits calculs nous apportent donc une première validation de notre modèle.

En résumé, Surface Evolver nous permet de modéliser les courbes de force obtenues avec différentes géométries de pointe (coniques et pyramidales), avec différentes conditions aux limites (rayons ou

angles de contact constants) et en choisissant la contrainte imposée au liquide (volume ou pression constant). Nous pouvons donc modéliser toutes les situations expérimentales rencontrées avec NADIS.

#### 4.4.2 Caténoïde

Dans le cas d'un ménisque avec une pression nulle, la forme du ménisque est un caténoïde et la force peut donc être calculée par une approche géométrique. Le profil de l'interface liquide-air est donné

par la formule :  $r(z) = C \cosh\left(\frac{z - z_0}{C}\right)$  où  $r$  est le rayon du ménisque à la hauteur  $z$  et  $C$  le rayon

minimal du ménisque à la hauteur  $z_0$ . Dans cette formule  $C$  et  $z_0$  sont deux constantes inconnues qui doivent être déterminées avec les conditions aux limites du système. Lorsque les rayons de contact sont fixés tout au long du retrait, nous savons que  $r = r_{tip}$  et  $z = Z$  au niveau de la ligne de contact sur

la pointe. Nous obtenons donc l'équation :  $r_{tip} = C \cosh\left(\frac{Z - z_0}{C}\right)$ . De même au niveau de la ligne de

contact sur le substrat en  $z = 0$ , nous avons  $r = r_{surf}$  donnant  $r_{surf} = C \cosh\left(\frac{-z_0}{C}\right)$ . En injectant la

deuxième équation dans la première, nous obtenons :  $r_{tip} = C \cosh\left(\frac{Z - C \cosh^{-1}(r_{surf}/C)}{C}\right)$ . Ainsi,

connaissant  $r_{tip}$ ,  $r_{surf}$  et  $Z$ , nous pouvons déterminer  $C$ . Nous en déduisons  $z_0$  et nous obtenons ainsi le

profil du ménisque. A partir de  $r(z)$ , nous calculons  $\theta_{tip}$  avec la formule  $\theta_{tip} = \arctan\left(\left.\frac{dr}{dz}\right|_{z=Z}\right)$ .

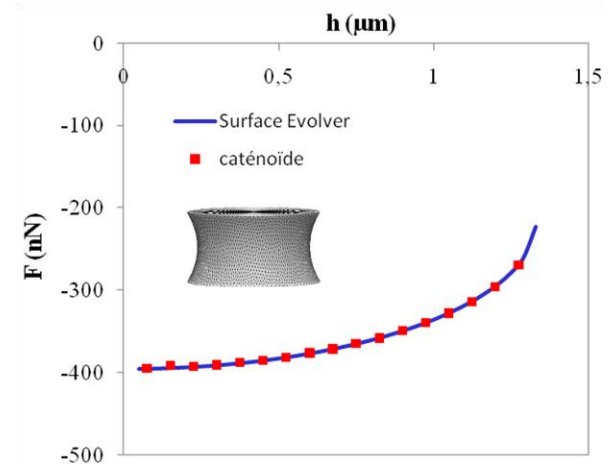
Nous avons donc tous les éléments nécessaires pour calculer la force exercée par le caténoïde pour une hauteur de liquide donnée. A pression nulle, la force de Laplace est nulle, la force capillaire se résume donc à la force de tension de surface  $F_T = -2\pi r_{tip} \gamma \cos(\varphi)$ . Nous avons utilisé le logiciel Matlab pour effectuer ces calculs, les scripts sont donnés en annexe 2.

La formule du caténoïde permet donc de calculer la force associée au ménisque mais uniquement dans le cas particulier de rayons de contact constants et d'une pression de Laplace nulle. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée pour simuler toutes les situations expérimentales mais elle nous permet de valider notre modèle développé avec Surface Evolver.

### 4.4.3 Comparaison des deux méthodes

Nous comparons ici les résultats donnés par Surface Evolver et la formule analytique du caténoïde dans le cas simple d'un ménisque à pression nulle et pour des rayons de contact sur la pointe et sur la surface égaux,  $r_{tip} = r_{surf} = 1 \mu\text{m}$ .

Pour les calculs faits avec Surface Evolver, nous n'avons pas modélisé la pointe, nous nous sommes contenté d'imposer une forme circulaire au haut du ménisque avec un rayon fixé,  $r_{tip}$ . Nous considérons un ménisque de glycérol, l'énergie de surface est donc de  $\gamma = 0,063 \text{ N/m}$ . La Figure 4.12 présente les courbes de force calculées avec Surface Evolver et la forme analytique du caténoïde. Les résultats obtenus présentent un très bon accord avec une erreur relative inférieure à  $10^{-2}$ . Cette comparaison représente donc une deuxième validation de notre modélisation avec Surface Evolver.



**Figure 4.12– Comparaison de la force exercée par un caténoïde calculée avec Surface Evolver et analytiquement.  $r_{tip} = r_{surf} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 0.063 \text{ N/m}$ . En insert, image du caténoïde donnée par Surface Evolver.**

## 4.5 Modélisation des résultats expérimentaux

Nous avons vu (Figure 4.2) que la forme des courbes de force de retrait était fortement corrélée aux conditions expérimentales de dépôt [170]. Nous allons maintenant utiliser les méthodes de simulation exposées précédemment pour comprendre ces résultats expérimentaux. Nous étudions d'abord le cas d'une expérience modèle réalisée avec une pointe AFM standard pour valider nos calculs. Puis nous analyserons les courbes obtenues avec des pointes NADIS hydrophiles, et en particulier, nous étudierons l'influence de la taille du canal. Enfin, nous examinerons les résultats donnés par des pointes NADIS hydrophobes.

### 4.5.1 Pointe AFM standard

Afin de valider expérimentalement le modèle Surface Evolver, nous avons réalisé une expérience modèle où les conditions aux limites et les contraintes sont clairement définies. Pour cela, nous avons déposé des gouttes de glycérol avec une pointe NADIS hydrophile et ayant un canal large, sur une surface de SiO<sub>2</sub>. En faisant varier le temps de contact de la pointe sur la surface nous avons obtenu des gouttes micrométriques de tailles différentes. Une pointe AFM standard (non percée) identique à celles utilisées pour fabriquer les pointes NADIS, est alors montée sur l'AFM et plongée dans ces gouttes. La pointe est introduite dans ces gouttes jusqu'à ce qu'elle touche la surface puis retirée jusqu'à ce que le ménisque se brise. Comme pour un dépôt, nous enregistrons les courbes de force aller-retour en mode spectroscopie de force. Le temps d'acquisition d'une courbe de force (< 1s) étant inférieur au temps d'évaporation des gouttes micrométriques de glycérol (de l'ordre de quelques minutes), nous pouvons considérer que le volume de liquide reste constant. Ceci définit donc la contrainte à appliquer au liquide pour nos simulations. De plus, la pointe et la surface ont été traitées au piranha avant l'expérience et sont donc hydrophiles. On considère alors que le liquide ne démouille pas durant le retrait. Les lignes de contact sur la pointe et sur le substrat sont donc fixes, ce qui définit nos conditions aux limites.

La Figure 4.13 présente les courbes de force de retrait expérimentales (points) correspondant à trois gouttes de glycérol de tailles différentes. Les valeurs de la force ont été calculées à partir de la déflexion du levier en considérant la constante de raideur comme un paramètre ajustable. Pour ces trois courbes nous avons utilisé une constante de raideur de 2 N/m soit 2,45 fois plus importante que la valeur nominale donnée par le fabricant. Une telle différence est habituelle et s'explique par la forte variation de la valeur de la constante de raideur pour des changements de dimensions même très faibles. Le résultat de la modélisation est également présenté sur la Figure 4.13 (lignes), les paramètres utilisés sont les rayons de contact  $r_{tip}$  et  $r_{surf}$ , le volume et un décalage en hauteur que nous devons appliquer pour passer de la hauteur  $h$  du ménisque à la séparation pointe-surface  $z$ .

Ainsi,  $z = h - h_{cone} - z_{shift}$  où  $h_{cone}$  est la hauteur de cône mouillée ( $h_{cone} = \frac{r_{tip}}{\tan \alpha}$ ,  $\alpha$  est le demi angle

au sommet du cône,  $\alpha = 38,3^\circ$ ) et  $z_{shift}$  la déviation due au fait que la pointe n'est pas parfaitement conique. Ici,  $z_{shift}$  est positif pour tenir compte de la forme effilée de l'apex (voir Figure 2.2) tandis que, dans le cas des pointes NADIS qui sont tronquées, ce paramètre sera négatif.

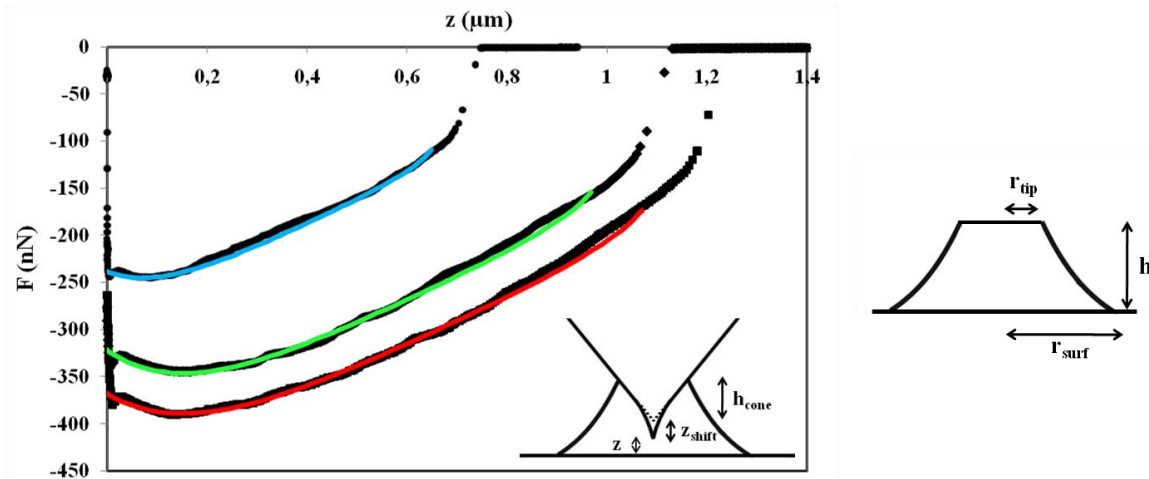


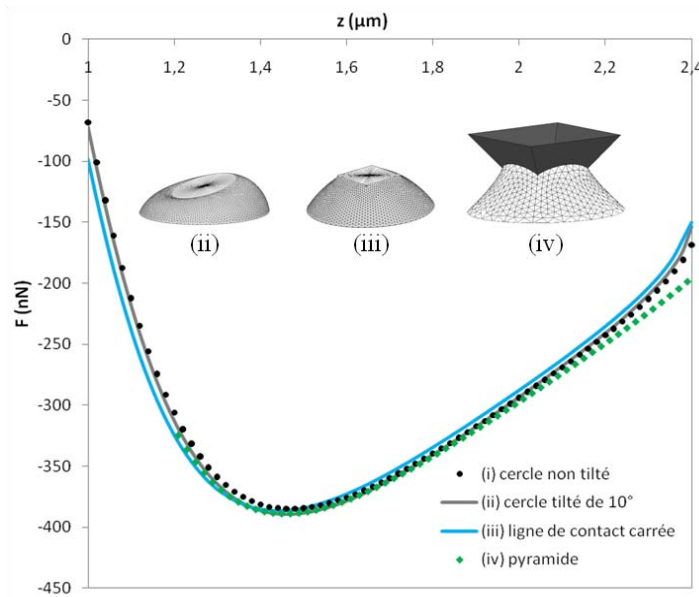
Figure 4.13 – Courbes de force expérimentales (points) et simulées (lignes) pour une pointe AFM standard retirées de gouttes de glycérol de différentes tailles. Insert : schéma du système. A droite schéma de la configuration modélisée.

Dans les trois cas un très bon accord est obtenu entre les courbes expérimentales et simulées, excepté à la fin du retrait où la rupture se produit plus tôt pour les courbes numériques. Ceci peut être dû à la forme précise de la pointe ou à un processus dynamique qui peut jouer sur l'affinement et la rupture du ménisque. Le reste de la courbe est très bien reproduit par les simulations. On retrouve bien une croissance initiale de l'amplitude de la force donnant une force maximale pour de faibles séparations suivie d'une décroissance régulière jusqu'à la rupture. Les paramètres utilisés sont :  $r_{\text{tip}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $0,89 \mu\text{m}$  et  $0,63 \mu\text{m}$ ,  $r_{\text{surf}} = 2 \mu\text{m}$ ,  $1,8 \mu\text{m}$  et  $1,26 \mu\text{m}$ ,  $V = 8 \text{ fL}$ ,  $5,64 \text{ fL}$ ,  $2 \text{ fL}$  et  $z_{\text{shift}} = 52 \text{ nm}$ ,  $31 \text{ nm}$  et  $57 \text{ nm}$ , respectivement de la plus grosse goutte à la plus petite. Parmi ces valeurs,  $z_{\text{shift}}$  peut être déterminé expérimentalement en imageant la pointe au MEB. Typiquement pour les pointes OMCL-RC 800 neuves, la surpointe mesure environ  $100 \text{ nm}$ . Les valeurs employées pour la simulation (environ  $50 \text{ nm}$ ) sont donc légèrement inférieures. Cependant, l'apex de la pointe peut rapidement être endommagé par des contacts répétés sur la surface entraînant une « érosion » et donc une diminution de  $z_{\text{shift}}$ .

Comme la forme de la ligne de contact dépend de la géométrie de la pointe, nous avons comparé les résultats obtenus pour différentes configurations (Figure 4.14) : (i) une ligne de contact circulaire, (ii) une ligne de contact circulaire mais inclinée de  $10^\circ$  (durant nos expériences, la pointe est inclinée d'environ  $10^\circ$ ), (iii) une ligne de contact carrée (en calculant la taille du carré pour avoir le même périmètre que le cercle), (iv) une ligne de contact sur une pointe pyramidale (la ligne de contact est d'abord optimisée en imposant un angle de contact puis maintenue fixe sur la pointe au cours du retrait). Pour faire les simulations, nous avons utilisé des rayons de contact sur la pointe  $r_{\text{tip}} = 1 \mu\text{m}$



(ligne circulaire) correspondant à un carré de côté  $a = \pi r_{tip} / 2 = 1,47 \mu\text{m}$  et sur la surface  $r_{surf} = 2 \mu\text{m}$ , un volume de liquide de  $8 \mu\text{m}^3$ .



**Figure 4.14 – courbes de force simulées avec Surface Evolver pour quatre géométries de pointes différentes. En insert, images des ménisques obtenus avec ces quatre géométries de pointes.**

Les courbes de force calculées pour ces quatre géométries (Figure 4.14) ne présentent que de faibles différences, l'écart relatif maximal entre ces courbes est de 6 % sur la portion principale (entre  $z = 1,2$  et  $2 \mu\text{m}$ ). Nous pouvons donc utiliser une pointe conique (ligne de contact circulaire) pour modéliser les situations impliquant une pointe hydrophile.

Cette expérience modèle nous a donc permis de vérifier que nos simulations permettent de décrire des situations expérimentales. Nous pouvons donc maintenant l'employer pour étudier des configurations plus complexes où il y a transfert de liquide entre la pointe NADIS et la surface.

#### **4.5.2 Pointes NADIS hydrophiles**

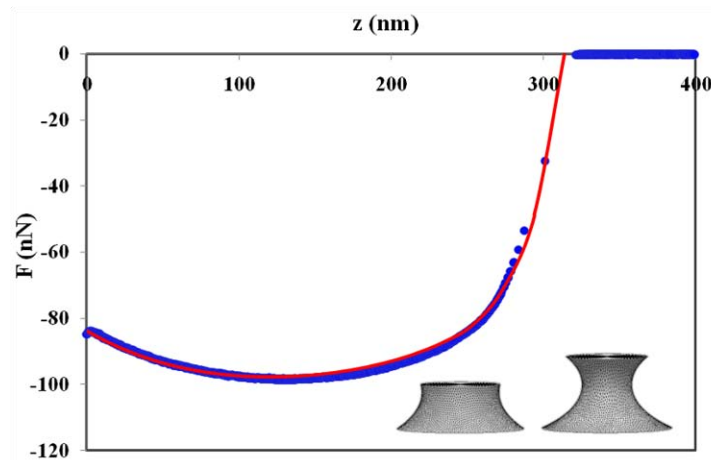
Dans ce paragraphe, nous présentons les courbes obtenues lors de dépôts avec des pointes NADIS hydrophiles sur des surfaces de silicium aminées (APTES). Les surfaces d'APTES présentent une grande hystérésis de l'angle de contact (angle d'avancée  $\theta_{av} = 50^\circ$  et de recul  $\theta_{rec} = 12^\circ$ ) qui entraîne un fort ancrage de la ligne de contact. Ainsi, comme la pointe et la surface présentent de faibles angles de recul, nous supposons qu'il n'y a aucun démouillage durant le retrait. Nous utilisons donc des rayons de contact  $r_{tip}$  et  $r_{surf}$  constants pour la simulation. En revanche, contrairement au cas

précédent,  $r_{surf}$  n'est pas un paramètre ajustable, il est mesuré expérimentalement par imagerie AFM après évaporation totale du solvant. En effet, la solution de glycérol déposée étant fortement concentrée en complexe ruthénium, la trace laissée après évaporation du solvant correspond à la goutte initiale.

Les courbes de force expérimentales et calculées correspondant à ces conditions sont comparées. Nous étudions en particulier l'influence de la taille de l'ouverture sur la force capillaire qui semble, selon la Figure 4.2, être primordiale.

#### 4.5.2.1 Pointes NADIS avec une ouverture large

Nous étudions ici un exemple de courbe de force enregistrée durant un dépôt avec une pointe NADIS hydrophile présentant une ouverture carrée de 280 nm sur une surface APTES. Cette courbe (Figure 4.15) présente l'allure typiquement observée pour ce système, une large attraction due à la présence du ménisque avec une forme très arrondie. Lors du retrait, l'amplitude de la force augmente lentement pour les faibles séparations pointe-surface jusqu'à ce qu'un maximum mou soit atteint, ensuite elle décroît d'abord doucement puis abruptement au moment de la rupture qui se produit en  $z = 300$  nm.



**Figure 4.15 – Courbes de force de retrait expérimentale (points) et simulée (ligne rouge) dans le cas d'une pointe NADIS hydrophile avec un canal de 280 nm utilisée pour des dépôts sur une surface APTES.**

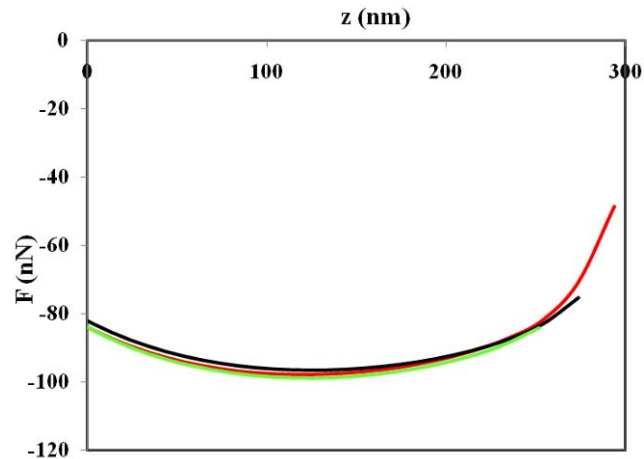
Pour les pointes avec une grande ouverture, c'est-à-dire un canal de largeur supérieure à 200 nm, le volume du ménisque ne peut plus être considéré comme constant étant donné que du liquide peut s'écouler à travers le canal pour alimenter la goutte. Si l'écoulement est suffisamment important, la

pression à l'intérieur du ménisque peut même être maintenue constante et en équilibre permanent avec la pression du réservoir. Nous considérons donc une pression constante au cours du retrait, pour simuler cette courbe de force. Nous fixons une pression  $\Delta p = 6300$  Pa correspondant à la pression de Laplace d'une goutte de rayon de courbure  $20 \mu\text{m}$ , qui correspond à la taille approximative du réservoir déterminée par microscopie optique. En résumé, pour les simulations nous avons utilisé comme conditions aux limites des rayons de contact constants avec  $r_{tip}$  qui est inconnu et sera donc un paramètre ajustable,  $r_{surf}$  déterminé expérimentalement en mesurant la taille de la goutte après évaporation du solvant, et comme contrainte nous avons fixé une pression constante dans le ménisque de valeur  $\Delta p = 6300$  Pa déterminée par la pression de Laplace du réservoir.

La Figure 4.15 présente la comparaison de la courbe de force expérimentale et de la courbe simulée avec Surface Evolver. Les deux courbes présentent un excellent accord. Toutes les variations sont bien reproduites, en particulier le maximum évasé. Les paramètres utilisés pour cette simulation sont :  $r_{tip} = 250$  nm,  $k = 1,96$  N/m et  $z_{shift} = -146$  nm, le rayon de contact sur la surface mesuré expérimentalement est  $r_{surf} = 400$  nm. La valeur de la constante de raideur employée ici est proche de celle trouvée dans le cas précédent. La valeur de  $z_{shift}$  est négative et décrit donc bien une pointe tronquée. De plus sa valeur est proche de celle attendue d'après les images MEB. La partie mouillée sur la pointe correspond à  $2r_{tip} = 500$  nm et est donc beaucoup plus grande que la taille de l'ouverture, ceci montre donc que le ménisque s'étale sur la pyramide et mouille partiellement sa paroi externe.

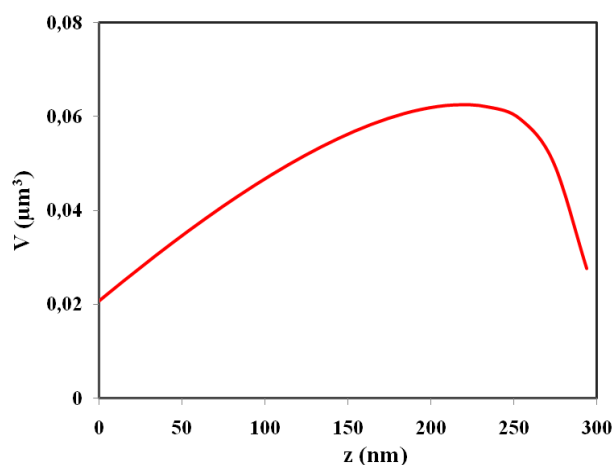
Le très bon accord observé entre les courbes expérimentales et simulées ainsi que les valeurs réalistes des paramètres utilisés sont autant d'arguments validant notre approche et en particulier notre hypothèse d'une pression constante dans le ménisque. La valeur de cette pression n'est connue qu'approximativement et peut également évoluer au cours du dépôt d'un grand nombre de gouttes (lorsque la taille du réservoir diminue). Nous avons donc étudié l'influence d'une différence de pression de Laplace sur la force capillaire. Sur la Figure 4.16 nous comparons les courbes de force associées à des ménisques de mêmes rayons de contact mais dont les pressions imposées, constantes au cours du retrait, sont différentes. Ces trois courbes correspondent à des ménisques à pression nulle (verte),  $\Delta p = 6300$  Pa (rouge, même que Figure 4.15) et  $\Delta p = 12600$  Pa (noire). On peut voir que la différence entre ces forces est minime, un changement de pression d'un facteur 2 n'entraîne qu'une variation relative de la force inférieure à 2%. Ainsi, même si la pression de Laplace n'est connue qu'approximativement, son influence reste limitée et ne perturbe donc pas les simulations. De plus, la courbe obtenue avec Surface Evolver pour un ménisque à pression nulle a été comparée à celle

calculée avec la formule du caténoïde avec les mêmes paramètres et n'a montré quasiment aucune différence.



**Figure 4.16 – Courbes de force de retrait associées à des ménisques à pression de Laplace constante et rayons de contact constants et identiques ( $r_{tip} = 250$  nm et  $r_{surf} = 400$  nm). La courbe rouge est la courbe simulant les données expérimentales sur la Figure 4.15 avec une pression de 6300 Pa, la courbe verte est la courbe obtenue pour un caténoïde (pression nulle) et la courbe noire correspond à une pression de 12600 Pa.**

Ainsi, pour des tailles d'ouvertures suffisamment grandes, la pression dans le ménisque est maintenue constante grâce à un écoulement du liquide à travers le canal. Le volume du ménisque ne reste donc pas constant durant le retrait. La Figure 4.17 montre cette évolution. Le volume commence par augmenter (il est quasiment triplé) puis diminue à la fin du retrait. Les volumes mis en jeu sont de l'ordre de la dizaine d'attolitre (aL) ( $10^{-2} \mu\text{m}^3$ ).

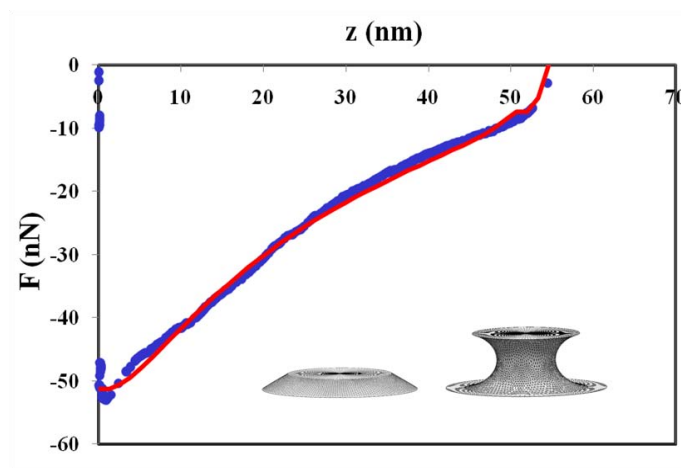


**Figure 4.17 – Evolution du volume durant le retrait.**

Ainsi, les courbes de force enregistrées durant un dépôt avec une pointe ayant un canal large peuvent être très bien reproduites par notre modèle en fixant une pression constante et en ayant seulement deux paramètres ajustables  $r_{tip}$  et  $k$ , dont les ordres de grandeur sont connus.

#### 4.5.2.2 Pointes NADIS avec un canal étroit

Lorsque la pointe NADIS présente un canal étroit (inférieur à 50 nm), les courbes de force observées ont une forme très différente de celles présentées précédemment. Un exemple de courbe de force de retrait réalisée avec une pointe NADIS avec un canal de 35 nm est présentée Figure 4.18. La force décroît durant tout le retrait, d'abord rapidement pour des séparations pointe-surface inférieures à  $z = 20$  nm puis plus lentement jusqu'à la rupture du ménisque en  $z = 55$  nm. Cette allure ne peut pas être reproduite en utilisant les mêmes conditions aux limites et contraintes que pour une pointe avec une ouverture large. Pour une ouverture large, nous avons considéré que le liquide pouvait s'écouler suffisamment rapidement pour maintenir un équilibre hydrostatique entre le ménisque et le réservoir à tout instant du retrait. Au contraire, pour des ouvertures vraiment petites, telle que celle reportée Figure 4.18, nous considérons que le flux de liquide à travers le canal durant le retrait est négligeable. Ainsi, le ménisque n'est plus alimenté en liquide et son volume reste constant tout au long du processus de séparation. Nous avons donc réalisé nos simulations en fixant un volume  $V$  de liquide constant qui, comme il n'est pas connu, constitue un paramètre ajustable.



**Figure 4.18 – Courbes de force expérimentale (points) et simulée (ligne rouge) correspondant au cas d'un dépôt fait avec une pointe NADIS avec un canal de 35 nm sur une surface APTES. La taille des spots créés est d'environ 75 nm de diamètre. Illustrations : ménisque simulé avec Surface Evolver et correspondant à la courbe rouge pour deux séparation différentes.**

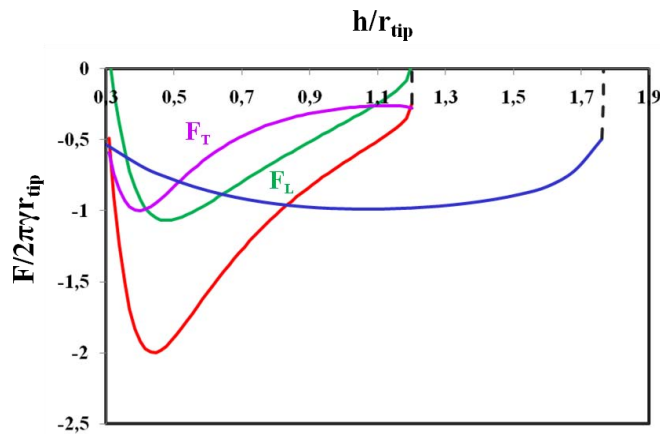
Les expériences de la Figure 4.18 ont été réalisées sur une surface d'APTES ( $r_{surf}$  est donc constant) avec une pointe NADIS traitée au dodécane-thiol (hydrophobe). La pointe NADIS étant hydrophobe,

intuitivement nous voudrions imposer un angle de contact pour décrire le comportement de la ligne de contact sur la pointe, cependant nous fixons un rayon constant. Ceci s'explique par la présence d'une région d'environ 120 nm autour de l'ouverture où l'or a été endommagé durant le perçage au FIB, cette surface non traitée par le thiol reste donc hydrophile. Ainsi, nous considérons que le liquide mouille cette zone sans dépasser sur la surface hydrophobe qui l'entoure. La ligne de contact est donc ancrée à la frontière de la partie hydrophile. Dans le modèle, nous utilisons  $r_{tip} = 65$  nm (proche du rayon de la surface hydrophile) et  $r_{surf} = 95$  nm. La courbe calculée (Figure 4.18) est en excellent accord avec les résultats expérimentaux en utilisant les paramètres suivants :  $V = 0,4$  aL,  $z_{shift} = -28$  nm et  $k = 2,4$  N/m. Les paramètres utilisés sont très réalistes, seule la valeur de  $z_{shift}$  est inférieure à la hauteur de la partie tronquée mesurée au MEB (55 nm) cependant, la forme exacte de l'apex de la pointe n'est pas connue et peut modifier la position du point de contact.

Les courbes de force obtenues avec une pointe NADIS ayant un canal très étroit sont donc très bien reproduites par nos simulations en fixant un volume constant. Nous allons maintenant étudier plus en détails l'origine des forces capillaires dans les cas d'ouvertures larges et étroites.

#### 4.5.2.3 Origine des forces capillaires

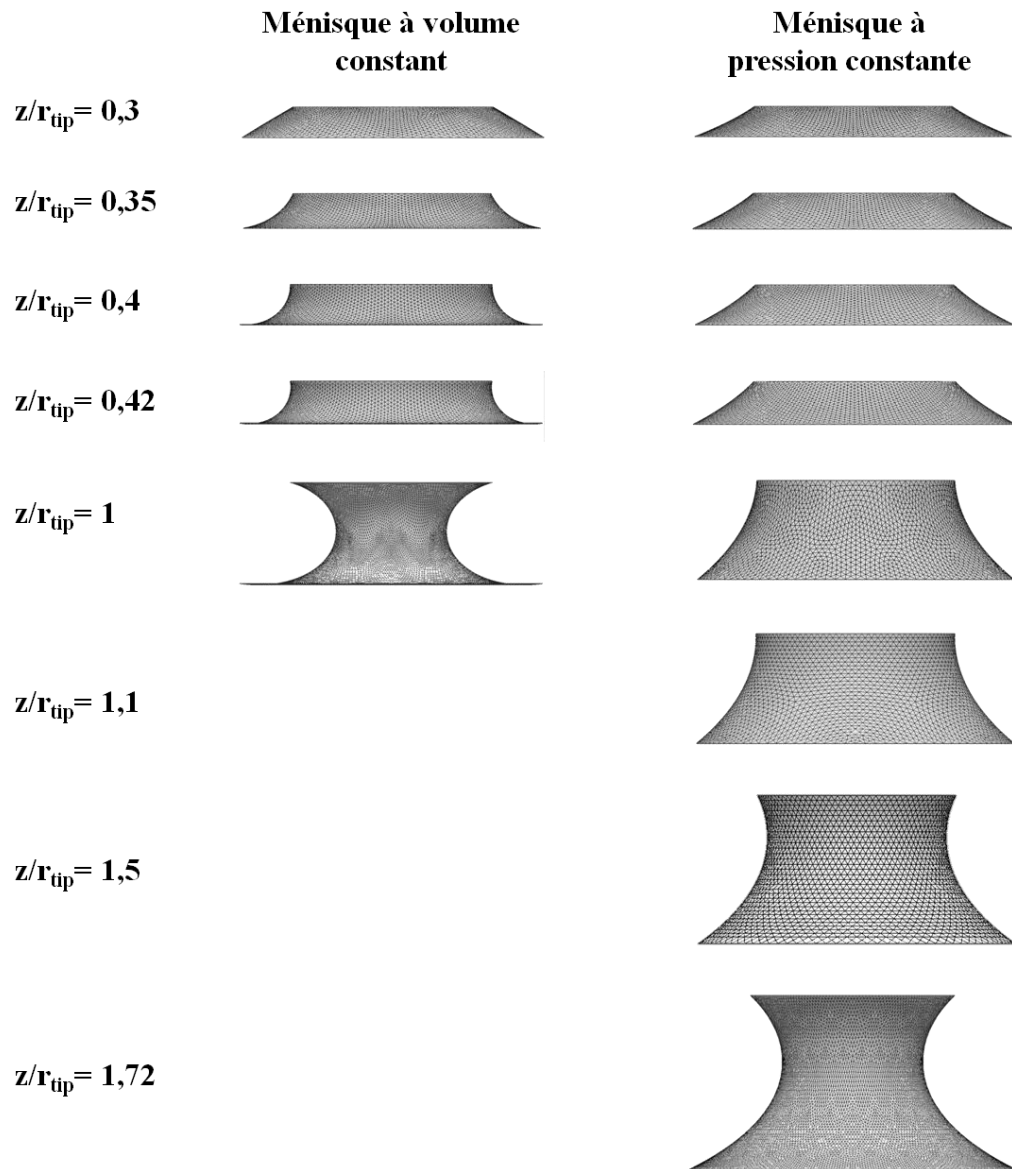
Nous avons reporté les deux courbes simulées précédemment (correspondant à deux largeurs de canaux différentes) sur la Figure 4.19 après avoir normalisé la force par  $2\pi\gamma r_{tip}$  et la hauteur du ménisque par  $r_{tip}$ . Ici, nous ne traçons pas la force en fonction de la séparation pointe-surface mais en fonction de la hauteur du ménisque sans tenir compte de la pointe. Sur la Figure 4.19, la force capillaire associée à une ouverture large (pression constante) est tracée en bleu, la force totale associée à une pointe avec un canal étroit (volume constant) est tracée en rouge, sa composante de Laplace est en vert et de tension en violet. Les composantes de la force capillaire ont été calculées comme exposé précédemment, avec la formule  $F_L = \pi r_{tip}^2 \Delta p$ , où tous les éléments sont connus ( $\Delta p$  fournie par Surface Evolver) puis en retranchant cette composante à la force totale :  $F_T = F - F_L$ . Nous n'avons pas tracé les différentes composantes de la force d'un ménisque à pression constante étant donné que, dans ce cas, la force de Laplace normalisée qui a une valeur de 0,01 est négligeable. La force totale se résume donc à la force de tension.



**Figure 4.19 – Forces simulées normalisées en fonction de la hauteur du ménisque. En bleu : ménisque à pression constante, en rouge : force associée à un ménisque à volume constant et ses composantes : Laplace en vert et tension en violet.**

On constate que malgré la normalisation, les courbes de force associées aux ménisques à pression constante et volume constant restent très différentes. La force du ménisque à pression constante évolue beaucoup plus lentement que celle du ménisque à volume constant mais s'applique sur un intervalle de distance pointe-surface plus large. En effet, dans le cas d'un volume constant, le ménisque exerce une force plus importante mais se brise plus tôt (Figure 4.20).

Dans le cas d'un ménisque à pression constante, la force se réduisant à sa composante de tension de surface, elle est maximale lorsque l'interface liquide, au niveau de la pointe, est verticale (l'angle entre l'interface et la verticale  $\varphi = 0$ ), correspondant à une amplitude de  $F_T = -2\pi r_{tip}\gamma$  soit après normalisation -1 (Figure 4.19). Ce cas correspond au ménisque reproduit Figure 4.20 pour  $z/r_{tip} \sim 1$ . Pour les séparations plus faibles, l'angle  $\varphi$  est positif tandis que pour  $z/r_{tip} > 1$ , il devient négatif (Figure 4.20).



**Figure 4.20-** Evolution des ménisques à volume constant (gauche) et pression constante (droite) lorsque  $z/r_{tip}$  augmente.

Dans le cas d'une ouverture étroite, les deux composantes de la force contribuent à la force totale (courbes vertes et violettes Figure 4.19). La composante de tension normalisée passe bien par un maximum de -1, comme prévu par la formule donnée ci-dessus, mais pour une séparation inférieure au cas du ménisque à pression constante (Figure 4.20). La force de Laplace normalisée est attractive, signifiant que la pression de Laplace dans le ménisque est négative [171]. De plus on observe que la pression diminue au cours du retrait jusqu'à s'annuler au moment de la rupture. La force de Laplace a une norme proche de celle de la force de tension et est même dominante sur une grande partie du



retrait. Cette contribution, absente dans le cas d'une ouverture large, explique pourquoi la force normalisée est deux fois plus importante dans le cas d'un canal étroit.

Ainsi, nos modélisations nous permettent de simuler la force totale exercée par le ménisque sur la pointe lors des dépôts avec NADIS et nous apportent également des précisions sur les différentes contributions.

#### **4.5.2.4 Transition entre les régimes**

Nous avons constaté que selon la taille de l'ouverture le ménisque est alimenté ou non en liquide, entraînant des contraintes différentes durant le processus de séparation. Pour un canal de 280 nm, le flux de liquide est suffisant pour maintenir une pression constante dans le ménisque, alors que lorsque le canal mesure 35 nm, ce flux est négligeable et c'est donc le volume qui reste constant. Il existe donc une transition entre ces deux situations extrêmes qui a certainement lieu pour des diamètres d'ouvertures proches de 100 nm. Dans ce régime intermédiaire, nous imaginons que ni le volume, ni la pression ne sont constants.

Pour comprendre la valeur de taille de canal associée à cette transition, nous avons estimé le flux de liquide à travers le canal durant le retrait. Pour cela, nous supposons que cet écoulement est dû à une différence de pression entre le réservoir et le ménisque. Nous considérons une pression nulle dans le ménisque et estimons le flux de liquide provoqué par le réservoir en utilisant un flux de Poiseuille

dont l'expression est :  $Q = \frac{\Delta p \pi r^4}{8\eta L}$  où  $Q$  est le débit,  $\Delta p$  est la différence de pression,  $r$  est le rayon

du canal,  $L$  sa longueur,  $\eta$  la viscosité du liquide.

Ainsi, pour du glycérol et en fixant une longueur de canal de 200 nm, nous trouvons  $Q = 3$  fL/s pour un canal de 280 nm de large et  $Q = 0,7$  aL/s pour un diamètre de 35 nm. Nous avons déjà présenté l'évolution du volume en fonction de la distance pointe-surface pour une grande ouverture (Figure 4.17). A partir de ces données nous obtenons la variation du volume  $V(t)$  nécessaire pour maintenir une pression constante au cours du temps. Le flux de liquide nécessaire est alors donné par la dérivée de  $V(t)$ . Pour le début du retrait (où le flux est maximal), nous trouvons un débit de 0,4 fL/s pour le canal de 280 nm. Ce flux est 10 fois plus faible que le flux d'alimentation par le réservoir (3 fL/s). Ceci confirme donc que la pression peut être considérée comme constante dans ce cas. Au contraire, pour maintenir la pression constante lorsque l'ouverture est très étroite, un débit de  $Q=5$  aL/s est

nécessaire. Cette valeur est très supérieure au flux de Poiseuille (0,7 aL/s) et justifie l'hypothèse de volume constant utilisée dans ce cas.

Ces estimations permettent de justifier nos hypothèses mais mériteraient d'être approfondies. Une autre façon de tester nos suppositions serait de faire varier la vitesse de dépôt pour changer de régimes. Pour l'ouverture large, il faudrait augmenter considérablement la vitesse de dépôt pour que l'écoulement de liquide ne maintienne plus une pression constante. Cependant cette gamme de vitesse n'est pas accessible avec l'AFM dont nous disposons. Pour un canal étroit, au contraire, la vitesse devrait être réduite pour laisser au liquide le temps de s'écouler. Toutefois, la vitesse nécessaire pour passer d'un régime à volume constant à un régime à pression constante, n'est pas utilisable expérimentalement à cause de problèmes d'évaporation. En effet, le temps moyen pour que 1 aL de glycérol s'évapore est de 1 s [80], nous réalisons un dépôt en 100 ms. L'évaporation qui est donc négligeable, ne le sera plus si nous diminuons cette valeur.

#### **4.5.2.5 Contrôle en temps réel des propriétés du dépôt**

Le ménisque créé durant le dépôt étant de taille nanométrique, les courbes de force enregistrées sont notre unique moyen de surveiller en temps réel le transfert de liquide. Nous voulons en particulier connaître la taille des dépôts pour pouvoir ajuster nos paramètres expérimentaux (temps de contact pointe-surface, espacement entre les spots). Sur la courbe de force, une information facilement et rapidement mesurable, est la valeur de la séparation pointe-surface où le ménisque se brise ( $Z_{rupt}$ ). Nous avons donc cherché à établir une relation entre  $Z_{rupt}$  et  $r_{surf}$ . Pour cela, nous avons déposé des gouttes de glycérol contenant du ruthénium sur une surface APTES avec une pointe NADIS ayant une ouverture large en changeant le temps de contact de la pointe sur la surface pour obtenir différentes tailles de spots [78]. L'imagerie AFM a montré que le rayon des spots variait de 247 nm à 500 nm (Figure 4.21). Nous avons déterminé la valeur de  $Z_{rupt}$  sur la courbe de force correspondant à chaque spot, pour tracer l'évolution de  $Z_{rupt}$  en fonction de  $r_{surf}$  (Figure 4.21). Le point de rupture  $Z_{rupt}$  du ménisque varie en fonction du rayon de contact  $r_{surf}$  de la goutte. Il augmente lorsque  $r_{surf}$  augmente selon une relation qui n'est pas linéaire. Nous avons simulé les courbes de force de ces dépôts avec notre modèle en considérant une pression constante et des rayons de contacts constants sur la pointe et sur la surface. Nous avons calculé les courbes de force correspondant à chaque spot expérimental avec un seul paramètre ajustable, le rayon de contact sur la pointe qui reste cependant le même pour tous les spots ( $r_{tip} = 200$  nm).  $r_{surf}$  est quand à lui connu : c'est la taille des spots

mesurée à l'AFM. Nous avons extrait  $Z_{rupt}$  sur ces différentes courbes et avons obtenu un très bon accord avec les valeurs expérimentales (Figure 4.21).

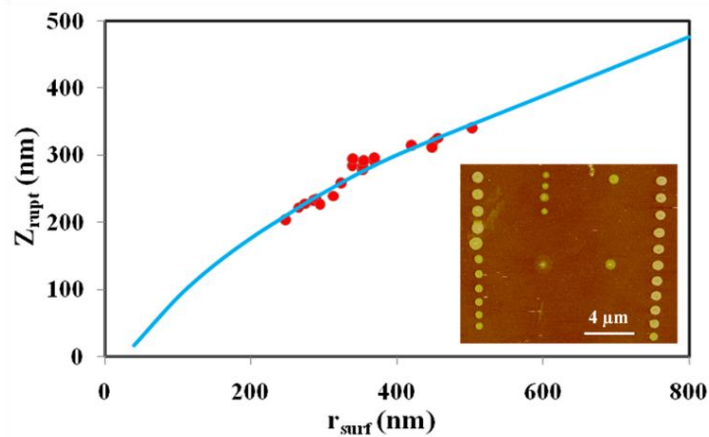


Figure 4.21 – Evolution de  $Z_{rupt}$  en fonction de  $r_{surf}$ , valeurs expérimentales (spots) et simulées (ligne bleue). En insert, image AFM des dépôts.

A partir de cette courbe, nous obtenons la courbe normalisée par  $r_{tip}$  donnant  $r_{surf}/r_{tip}$  en fonction de  $Z_{rupt}/r_{tip}$  qui peut être utilisée pour analyser toutes les situations où les deux solides sont hydrophiles et la pression constante. En effet, pour cette situation, il est possible d'appliquer un facteur d'échelle qui donne la force de ménisques de différentes tailles mais gardant les mêmes proportions. Ainsi, connaissant  $r_{tip}$ , il est possible de déduire  $r_{surf}$  pour toutes situations expérimentales correspondant aux critères donnés. Par exemple si nous regardons pour le cas de la pointe NADIS avec une ouverture de 280 nm du paragraphe 4.5.2.1, nous avons  $r_{tip} = 250$  nm et  $Z_{rupt} = 320$  nm, soit  $Z_{rupt}/r_{tip} = 1,28$ . La valeur de  $r_{surf}/r_{tip}$  déduite de la Figure 4.22 légèrement supérieure à 1,5 est en bon accord avec celle mesurée au paragraphe 4.5.2.1  $r_{surf}/r_{tip} = 400/250 = 1,6$ .

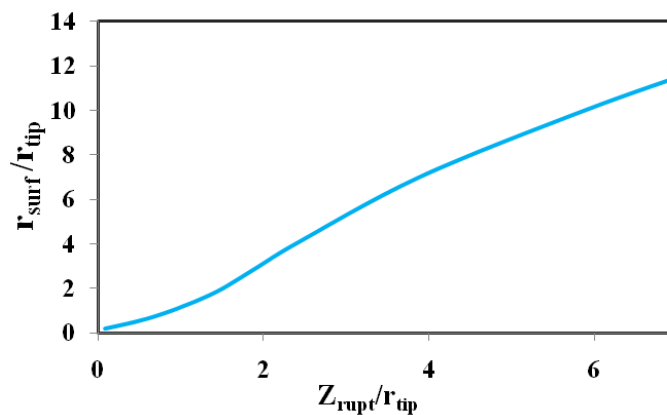


Figure 4.22 – Courbe simulée de  $r_{surf}/r_{tip}(Z_{rupt}/r_{tip})$  avec des rayons de contact constants sur la pointe et sur le substrat et une pression constante.

Il est donc possible en observant la courbe de force et plus particulièrement la séparation à laquelle la rupture se produit, de déterminer la taille approximative de la goutte sur la surface. Cette visualisation des propriétés des gouttes créées est importante car elle permet de vérifier le bon déroulement du dépôt et d'ajuster si nécessaire les paramètres expérimentaux, pour modifier la taille de la goutte (en modifiant le temps de contact) ou l'espacement entre les spots.

#### **4.5.2.6 Dépôt sur une surface hydrophobe**

Nous avons jusqu'à présent étudié des dépôts sur des surfaces APTES qui nous ont permis de considérer le rayon de contact sur le substrat constant. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au cas de dépôts faits sur des surfaces hydrophobes de  $\text{SiO}_2$  fluorées ayant un angle de contact de recul de  $98^\circ$ . Ce type de surface permet de diminuer la taille des spots déposés, car la ligne de contact ne reste plus ancrée au cours du retrait de la pointe mais démouille. Dans ces conditions la taille des gouttes déposées peut être très inférieure à la taille de l'ouverture de la pointe [78]. Les courbes de force enregistrées lors de dépôts sur ce type de surfaces sont les mêmes que celles obtenues sur une surface sèche. Lors du retrait, la pointe reste d'abord en contact avec la surface puis est soudainement libérée sans que la courbe de force ne présente l'adhésion typique à la présence d'un ménisque et donc sans donner de preuve du transfert de liquide.

Nous n'avons pas de résultats expérimentaux exploitables quantitativement pour cette configuration aussi nous ne présenterons ici que des courbes simulées avec Surface Evolver.

Pour simuler cette situation expérimentale, nous imposons un angle de contact  $\theta_{surf}$ . Cet angle est fixé de la façon décrite au paragraphe 4.4.1. La pointe étant hydrophile, nous utilisons un rayon de contact  $r_{tip}$  constant et nous ne modélisons pas la pointe (la hauteur du ménisque est notée  $h$ ). Surface Evolver nous permet de calculer la courbe de force et le rayon de contact sur le substrat  $r_{surf}$ . Les rayons de contact  $r_{surf}$  obtenus pour différents angles de contact sur la surface en fonction de la hauteur du ménisque normalisée par  $r_{tip}$  sont représentés Figure 4.23. Les pointillés correspondent au moment où le ménisque se rompt.

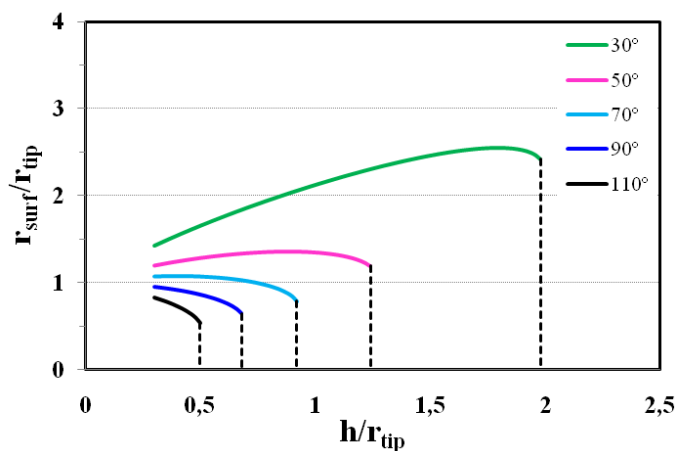


Figure 4.23 – Rayons de contact sur la surface normalisés par le rayon de contact sur la pointe calculés pour différentes valeurs de  $\theta_{surf}$  en fonction de la hauteur du ménisque normalisé par  $r_{tip}$ .

Pour des angles  $\theta_{surf}$  inférieurs à  $60^\circ$ , le rayon de contact augmente durant la majeure partie du retrait et finit par diminuer légèrement avant la rupture. Pour des surfaces plus hydrophobes ( $\theta_{surf} > 60^\circ$ ), les rayons de contact diminuent durant tout le processus de séparation donnant des tailles de gouttes inférieures à  $r_{tip}$ , en accord avec les observations expérimentales. Pour des angles de contact supérieurs à  $90^\circ$ , la taille de la goutte au moment de la rupture est inférieure à  $0,7r_{tip}$ , ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux (taille des spots inférieure à la taille du trou). Cette configuration n'est cependant pas accessible expérimentalement à cause de la présence de la pointe hydrophile qui est en partie mouillée et limite les angles de contact possibles ainsi que les séparations pointe-surface accessibles (même si la pointe est tronquée).

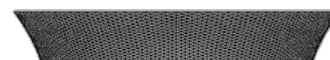


Figure 4.24 – allure du ménisque obtenu pour  $\theta_{surf} = 110^\circ$

Les courbes de force correspondant aux évolutions de rayons présentées précédemment sont regroupées sur la Figure 4.25. Elles sont normalisées par  $2\pi\gamma r_{tip}$  et la hauteur du ménisque par  $r_{tip}$ . Nous pouvons voir que plus la surface est hydrophobe, plus la hauteur de rupture du ménisque diminue.

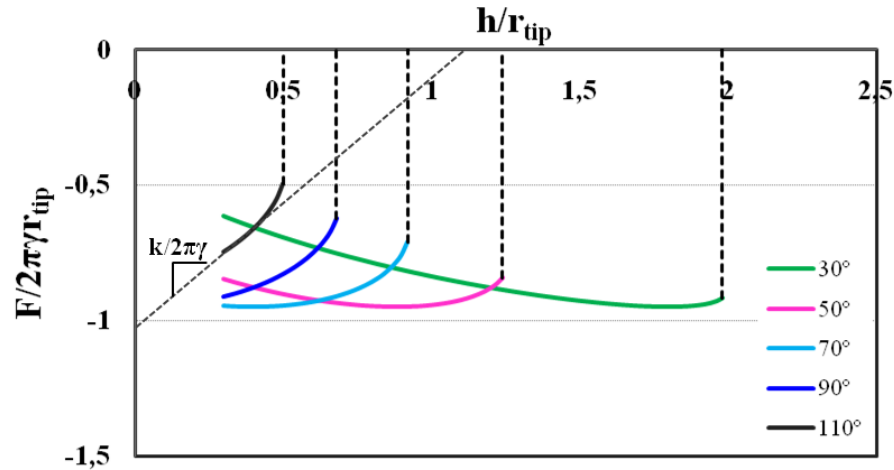


Figure 4.25 – Courbes de forces normalisées par  $2\pi\gamma r_{tip}$  obtenues avec Surface Evolver pour différents angles de contact  $\theta_{surf}$  en imposant une pression constante et un rayon de contact sur la pointe constant.

Nous observons également que quel que soit l'angle de contact  $\theta_{surf}$  imposé, l'extrémum de la force est proche de  $-2\pi\gamma r_{tip}$  qui correspond au maximum de la force de tension  $F_T = 2\pi\gamma r_{tip} \cos\varphi$  se produisant pour  $\varphi = 0$  c'est-à-dire, lorsque l'interface liquide-air est verticale au niveau de la pointe. La petite différence observable entre la force capillaire totale et sa composante de tension vient de la contribution de pression de Laplace qui est répulsive (car la pression de Laplace est positive). Le calcul de la pente de la force normalisée nous donne la raideur du ménisque. Pour les angles de contact grands, on trouve  $\frac{F/2\pi\gamma r_{tip}}{h/r_{tip}} > 1 \Rightarrow k = \frac{F}{h} > 2\pi\gamma$ . Ainsi, dans ce cas, la raideur du ménisque  $k$  (0,4 N/m) est du même ordre de grandeur que celle du levier (0,82 N/m). Ceci peut provoquer une instabilité lors du retrait de la pointe qui vient s'ajouter à la présence de la pointe et ainsi empêcher le tracé des courbes de force.

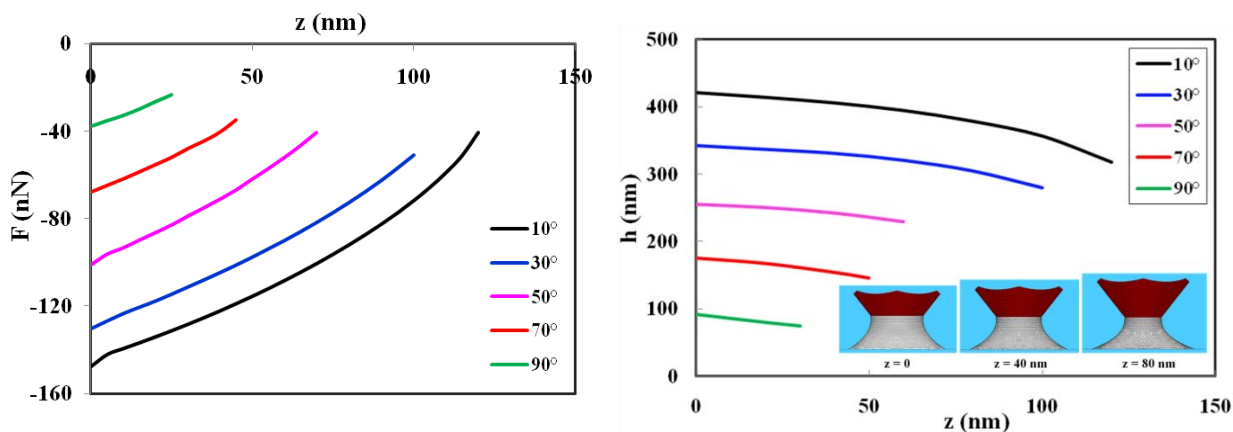
Ces simulations expliquent donc les dépôts de taille inférieure à la pointe et pourquoi la force capillaire n'est pas mesurable.

### 4.5.3 Pointes NADIS hydrophobes

Pour diminuer la taille des dépôts, en plus de jouer sur les propriétés du substrat, il est également possible de traiter la pointe NADIS. En effet, en rendant l'or de la paroi externe hydrophobe par un traitement au dodécane-thiol, le ménisque est confiné à l'apex de la pointe réduisant ainsi la taille de la goutte. Les courbes de force obtenues avec une pointe NADIS hydrophobe sont très différentes de

celles obtenues en déposant sur la même surface APTES lorsque cette même pointe est hydrophile, comme nous l'avons vu sur la Figure 4.2. Ces courbes montrent une diminution constante de la force au cours du retrait et une rupture du ménisque pour une plus faible distance pointe-surface.

Dans ce cas, la pointe NADIS présentant une ouverture de 400 nm de diamètre, nous considérons que la pression est constante ( $\Delta p = 6300$  Pa) pour nos simulations. Les dépôts sont faits sur un substrat de silicium fonctionnalisé APTES, nous utilisons donc un rayon de contact constant sur la surface comme pour les cas précédents. En revanche, la ligne de contact sur la pointe n'est plus fixée, elle démouille au cours du retrait. Nous fixons donc un angle de contact constant. Ainsi, lorsque la pointe est retirée, la ligne de contact se déplace sur sa surface qui doit donc être modélisée. Dans un premier temps, la pointe est modélisée par un cône d'angle  $38,3^\circ$  puis nous comparerons nos résultats à ceux d'une pointe pyramidale (plus proche des conditions expérimentales). L'angle de contact est maintenu fixe en employant la même procédure que pour un substrat hydrophobe. Les courbes de force calculées en fixant un rayon de contact sur la surface de 500 nm pour différents angles de contact sur la pointe sont présentées Figure 4.26.



**Figure 4.26 – A gauche : courbes de force correspondant à une pointe hydrophobe avec une ouverture large sur une surface hydrophile pour différents angles de contact sur la pointe. A droite : évolution de la hauteur du ménisque, en insert, images du ménisque pour  $\theta_{ip} = 30^\circ$  pour différentes hauteurs de pointe ( $z = 0, 40$  et  $80$  nm). Ici,  $z$  est la distance surface-pointe.**

Nous observons que la force diminue tout au long du retrait comme sur la courbe expérimentale.

L'étude des dimensions du ménisque a montré que sa hauteur varie très peu au cours du retrait (Figure 4.26 droite), elle reste d'abord quasiment constante puis décroît lentement à la fin de la séparation (d'environ 15%). La ligne de contact se déplace donc vers l'apex de la pointe mais sans jamais l'atteindre parce que le ménisque se brise avant.

La hauteur du ménisque restant quasiment constante alors que la pointe est de plus en plus relevée, le rayon de contact  $r_{tip}$  diminue constamment. Cette réduction de la partie mouillée de la pointe est à l'origine de la diminution de la force capillaire. Si nous estimons que le rayon de contact du ménisque sur la pointe  $r_{tip}$  est donnée par  $r_{tip} = (h-z)\tan\alpha$  ( $h$  hauteur du ménisque,  $z$  distance pointe-surface,  $\alpha$  demi angle au sommet du cône) et, si on considère que la hauteur  $h$  reste constante,  $r_{tip}$  décroît linéairement avec  $z$ . Cette diminution de  $r_{tip}$  entraîne une baisse des composantes de tension ( $F_T = -2\pi\gamma r_{tip}\cos\theta_{tip}$  proportionnelle à  $r_{tip}$ ) et de Laplace (proportionnelle à  $r_{tip}^2$ ). Comme le terme de force de tension est dominant, la variation de la force est quasiment linéaire, ce qui n'est pas très éloigné des résultats de simulation.

Ces simulations considérant un angle de contact constant sur la pointe donnent des courbes de force dont l'allure ressemble aux résultats expérimentaux. Cependant, une comparaison quantitative reste difficile. Il est possible de trouver des paramètres permettant de bien modéliser les résultats expérimentaux mais seulement pour des portions de la courbe de force. La courbe de force ne peut pas être décrite dans son ensemble en employant des paramètres réalistes. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces difficultés. Dans le cas d'une pointe hydrophobe, la géométrie de la pointe peut avoir une grande influence sur la force exercée. Or ici nous considérons une pointe conique alors que les pointes NADIS sont pyramidales. Grâce à Surface Evolver nous pouvons étudier différentes géométries de pointes, nous comparons les résultats donnés par une pointe conique et une pointe pyramidale.

L'angle de la pyramide est donnée par le fabricant, alors que l'angle du cône avait été calculé pour donner le même volume que la pyramide à hauteur égale ( $\alpha = 38,3^\circ$ ). La Figure 4.27 présente les courbes de force obtenues pour des pointes pyramidales et coniques lorsque  $\theta_{tip} = 30^\circ$  et la pression de Laplace  $\Delta p = 6300$  Pa (les formes des ménisques sont données en insert). Pour une pointe pyramidale, la ligne de contact a une géométrie complexe car le liquide mouille plus les faces de la pyramide que ses arêtes. La différence entre les forces reste cependant assez faible excepté que le ménisque devient instable pour une plus petite distance pointe-surface pour la pointe pyramidale. Les modélisations prenant en compte une pointe pyramidale ne permettent toutefois pas de décrire quantitativement les résultats expérimentaux.



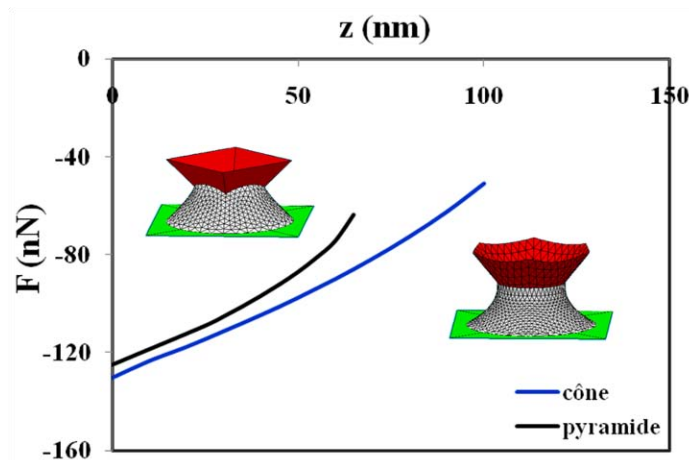


Figure 4.27 – Comparaison de courbes de force obtenues avec une pointe conique et une pointe pyramidale dans le cas d'un angle de contact  $\theta_{tip} = 30^\circ$ . En insert, formes des ménisques correspondants.

L'autre raison pouvant expliquer pourquoi nous ne pouvons pas modéliser cette courbe de force, est l'hystérésis de l'angle de contact sur la pointe. Il est probable que lors du retrait, le déplacement de la ligne de contact ne se fasse pas de façon régulière mais en plusieurs stades. En effet, au début du retrait l'angle de contact est donné par l'angle de contact d'avancée du liquide, la ligne de contact reste ancrée alors que cet angle diminue jusqu'à l'angle de reculée et seulement ensuite la ligne de contact se déplace sur la pointe en gardant un angle constant. L'angle de contact sur la pointe commence donc par varier dans un premier puis reste constant une fois qu'il a atteint la valeur de l'angle de reculée. Une hystérésis importante de l'angle de contact est probable car lors du perçage, la couche d'or entourant l'ouverture est endommagée et dopée en ions gallium créant des hétérogénéités de reliefs et de propriétés chimiques qui changent l'angle de contact local.

En conclusion, la simulation des courbes de force associées à une pointe NADIS hydrophobe nécessite une modélisation précise de la pointe. Cependant, la pointe réelle comportant des hétérogénéités, le mouvement de la ligne de contact suit une dynamique complexe. Il est donc difficile de pouvoir décrire l'ensemble de la courbe avec notre modèle. Cependant, nos calculs ont quand même permis de comprendre pourquoi la force décroît tout au long du retrait.

## 4.6 Elasticité du nanoménisque

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit précisément la force capillaire exercée par un ménisque dans différentes conditions. Cependant, comme les ménisques interviennent dans de nombreuses situations, il peut être intéressant de les décrire plus simplement, comme un système élastique présentant une raideur donnée [172]. Dans ce paragraphe, nous présentons l'évolution de l'élasticité d'un ménisque en fonction de ses différentes caractéristiques (conditions aux limites et contraintes).

La raideur du ménisque, que nous noterons  $k$ , peut être déterminée à partir de la force capillaire qu'il exerce sur les solides qu'il connecte. En effet,  $k$  est la dérivée de cette force par rapport à la hauteur  $h$ , ainsi, son expression est :

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{dF}{dh} = \frac{dF_T}{dh} + \frac{dF_L}{dh} \\
 k &= 2\pi\gamma r_{ip} \frac{d(\cos\theta)}{dh} + \pi\gamma r_{ip}^2 \frac{d\Delta p}{dh} \\
 k &= -2\pi\gamma r_{ip} \sin\theta \frac{d\theta}{dh} + \pi\gamma r_{ip}^2 \frac{d\Delta p}{dh}
 \end{aligned} \tag{4-9}$$

La raideur du ménisque est donc constituée de 2 composantes : la composante de tension de surface qui s'annule uniquement si le rayon de la pointe et l'angle de contact restent constants (cas d'une fibre hydrophobe), et la composante de Laplace qui disparaît pour les ménisques à pression constante. Nous constatons également que la raideur est proportionnelle à la tension superficielle  $\gamma$ .

Dans un premier temps, nous considérons le cas d'un ménisque à pression nulle puis nous rajouterons le terme de Laplace (par exemple en étudiant la raideur de ménisques à volumes constants).

### 4.6.1 Ménisques à pression nulle

La raideur d'un ménisque à pression constante se réduit à :

$$k = -2\pi\gamma r_{ip} \sin\theta \frac{d\theta}{dh} \tag{4-10}$$

Nous disposons d'une expression analytique de  $h(\theta)$  dans le cas d'une fibre trempée dans un bain liquide, c'est-à-dire pour un ménisque non contraint. La hauteur est donnée par l'équation de James obtenue par un développement asymptotique raccordé prenant en compte la gravité [173, 174] :

$$h = R \cos \theta \left[ \ln \left( \frac{4\kappa^{-1}}{R(1 + \sin \theta)} \right) - 0,577 \right] \quad (4-11)$$

où  $R$  est le rayon de la fibre,  $h$  la hauteur du ménisque,  $\kappa^{-1}$  la longueur capillaire (conditions aux limites du ménisque) et 0,577 la constante d'Euler. La dérivée de cette expression nous procure

donc le facteur  $\frac{d\theta}{dh}$  :

$$\frac{dh}{d\theta} = -R \sin \theta \left[ \ln \left( \frac{4\kappa^{-1}}{R(1 + \sin \theta)} \right) - 0,577 \right] - R \frac{\cos^2 \theta}{1 + \sin \theta} \quad (4-12)$$

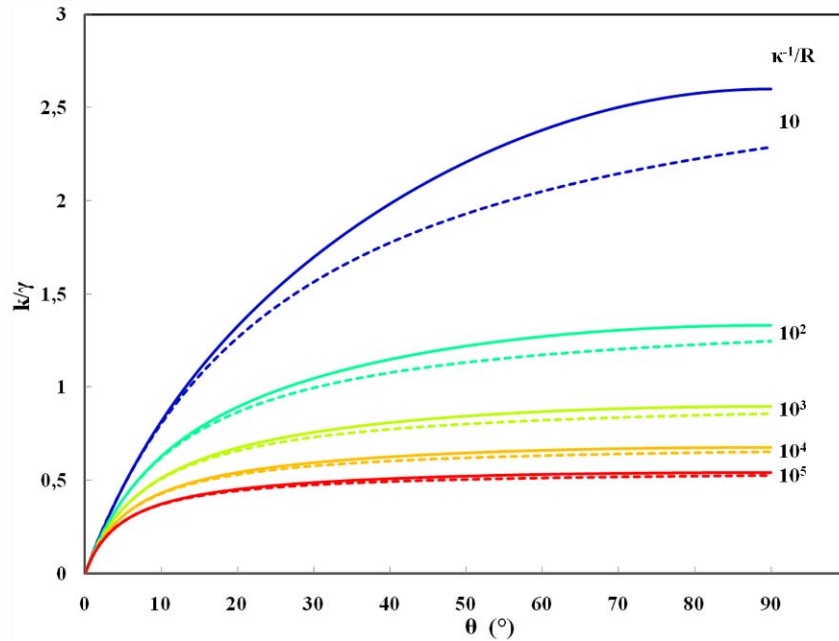
Ainsi, en insérant (4-12) dans (4-10) on obtient l'expression de la constante de raideur :

$$k = \frac{2\pi\gamma \sin \theta}{\sin \theta \left[ \ln \left( \frac{4\kappa^{-1}}{R(1 + \sin \theta)} \right) - 0,577 \right] + \frac{\cos^2 \theta}{1 + \sin \theta}} \quad (4-13)$$

L'équation (4-13) est relativement complexe à mettre en œuvre pour interpréter les résultats expérimentaux. Un développement au 1<sup>er</sup> ordre donne une expression plus simple avec une erreur raisonnable (Figure 4.28) :

$$k = \frac{2\pi\gamma}{\left[ \ln \left( \frac{4\kappa^{-1}}{R} \right) - 0,577 \right] + \frac{1 - \theta}{\theta}} \quad (4-14)$$

La Figure 4.28 présente une comparaison des valeurs de raideur obtenues en utilisant les formules (4-13) et (4-14) pour différentes valeurs du rapport  $\kappa^{-1}/R$ . La raideur étant proportionnelle à la tension superficielle, pour rester dans un cas général, nous étudions l'évolution de  $k/\gamma$ . L'erreur introduite par le développement au 1<sup>er</sup> ordre reste faible, en particulier pour les grands rapports.



**Figure 4.28 – Raideur en fonction de l’angle de contact. Comparaison de l’équation exacte (4-13) (traits pleins) et de son développement au 1<sup>er</sup> ordre (4-14) (pointillés) pour différentes valeurs du rapport  $\kappa^{-1}/R$ , en prenant  $\kappa^{-1} = 2$  mm et  $R = 20$  nm, 200 nm, 2  $\mu$ m, 20  $\mu$ m, 200  $\mu$ m (de bas en haut).**

Ces 2 expressions de la raideur font intervenir le rapport  $\ln(\kappa^{-1}/R)$  qui fixe les conditions aux limites du nanoménisque. Cela suppose que le ménisque s’étend sur  $\kappa^{-1}$ , c’est à dire sur plusieurs millimètres ( $\kappa^{-1} = 2,25$  mm dans le cas du glycérol). Toutefois, cette hypothèse peut être discutable dans le cas de fibres nanométriques où on pourrait s’attendre à ce que la perturbation occasionnée soit plus locale et s’étende sur une longueur caractéristique  $L$  différente de  $\kappa^{-1}$ . Aussi, pour ce type de fibres, nous proposons d’utiliser la formule de James en remplaçant  $\kappa^{-1}$  par une longueur de coupure  $L$  :

$$h = R \cos \theta \left[ \ln \left( \frac{4L}{R(1 + \sin \theta)} \right) - 0,577 \right] \quad (4-15)$$

Nous avons établi la validité de cette nouvelle équation en la comparant à la formule analytique du caténoïde et aux modélisations faites avec Surface Evolver. Les simulations Surface Evolver sont faites en utilisant un programme où les 2 rayons de contact sont constants et en calculant l’angle de contact associé à chaque hauteur à partir de la force capillaire qui se résume à sa composante de tension de surface ( $\theta = \arccos(F_T/2\pi r_{tip}\gamma)$ ). Il est à noter qu’un problème de raffinement des points du ménisque limite l’utilisation de Surface Evolver au cas de rapports  $L/R \leq 15$ . La Figure 4.29 présente cette comparaison pour différents rapports  $L/R$  avec  $R = 1$   $\mu$ m. Nous observons un bon accord entre les 3 méthodes de calculs. En particulier, pour les grands facteurs de forme, les résultats de la formule (4-15) sont très proches des données du caténoïde, ce qui n’est pas surprenant. Il est

également intéressant de constater que la formule de James remaniée décrit également bien les ménisques de tailles finies, même lorsque le rapport  $L/R$  est de quelques unités.

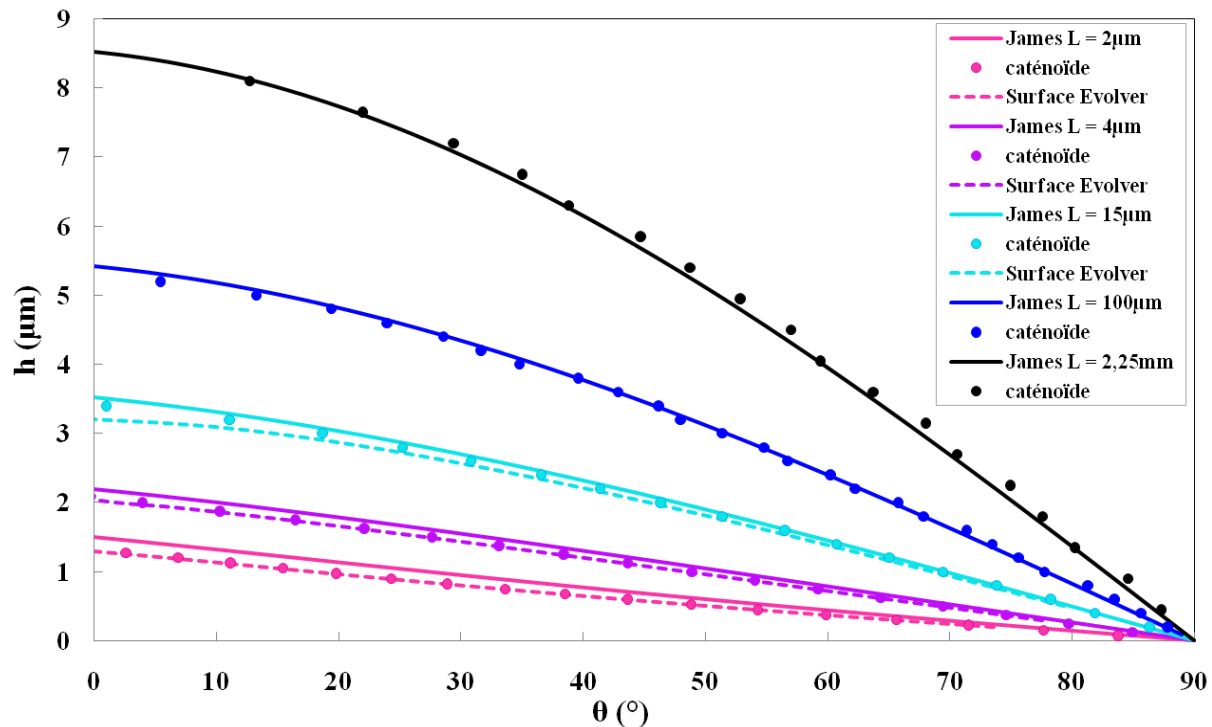


Figure 4.29 – comparaison de la formule de James modifiée (4-15), de la formule du caténoïde et des résultats donnés par Surface Evolver. Surface Evolver ne permet pas d'étudier des rapports de longueurs supérieurs à 15.

En conséquence, en reportant l'expression (4-15) dans les expressions de la raideur, nous pouvons proposer une expression générale de la raideur de ménisque (libre ou contraint) en remplaçant simplement  $\kappa^{-1}$  par  $L$ , la taille caractéristique du ménisque, dans les expressions (4-13) et (4-14). Les courbes  $k(\theta)$  sont reportées Figure 4.30 pour une large gamme de valeurs de  $L/R$  allant de 1 à 10000. On observe une augmentation très importante de la raideur lorsque  $L/R$  diminue qui montre l'importance des conditions aux limites sur l'élasticité des ménisques.

Afin de valider cette approche, nous avons étudié la raideur de ménisques de tailles finies tels que ceux obtenus avec NADIS. Nous voulons ainsi vérifier que les résultats de NADIS sont interprétables en prenant  $L = r_{surf}$ . Nous étudions ensuite le cas de ménisque non limités en taille en utilisant une pointe nanotube trempée dans un bain liquide. La mesure de  $k$  doit alors donner une estimation de  $L$ , la taille caractéristique sur laquelle le ménisque est déformé, valeur qui est difficilement accessible par d'autres méthodes (notamment optiques).

Nous exploitons d'abord les résultats expérimentaux obtenus lors du dépôt de liquide avec des pointes NADIS d'ouvertures larges (présentés au paragraphe 4.5.2.1). Ces données correspondent au cas d'un ménisque fini à pression constante dont nous connaissons les longueurs de coupe :  $R = r_{tip}$  et  $L = r_{surf}$ . Nous avons vu que la pression de Laplace (de 6300 Pa) n'a pas une grande influence sur le comportement du ménisque. Cette situation peut donc être assimilée au cas d'une pression nulle et ainsi être étudiée avec la formule de James remaniée. La constante de raideur est obtenue à partir des modélisations Surface Evolver (Figure 4.15 paragraphe 4.5.2.1), en dérivant la force en fonction de la hauteur. Comme précédemment l'angle de contact est calculé avec la force de tension. Ces points expérimentaux, représentés sur la Figure 4.30, montrent que le rapport  $k/\gamma$  dépend de l'angle de contact et peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10. La comparaison avec les valeurs calculées avec la formule de James donne un rapport de forme compris entre 1 et 1,4 (1,6 en réalité). Ce formalisme semble donc tout à fait correct d'autant plus que c'est aux plus faibles rapports de formes que la formule de James introduit les plus grandes déviations.

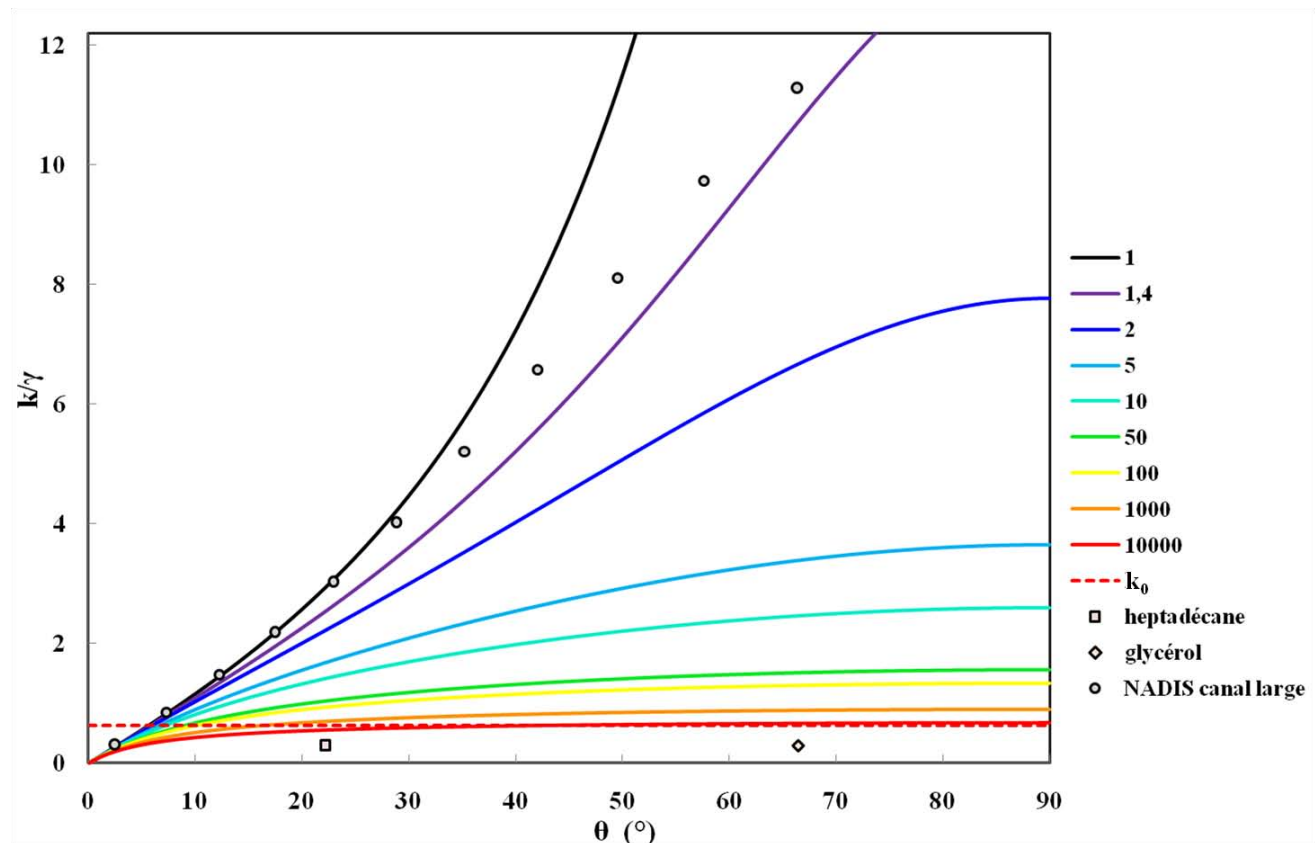
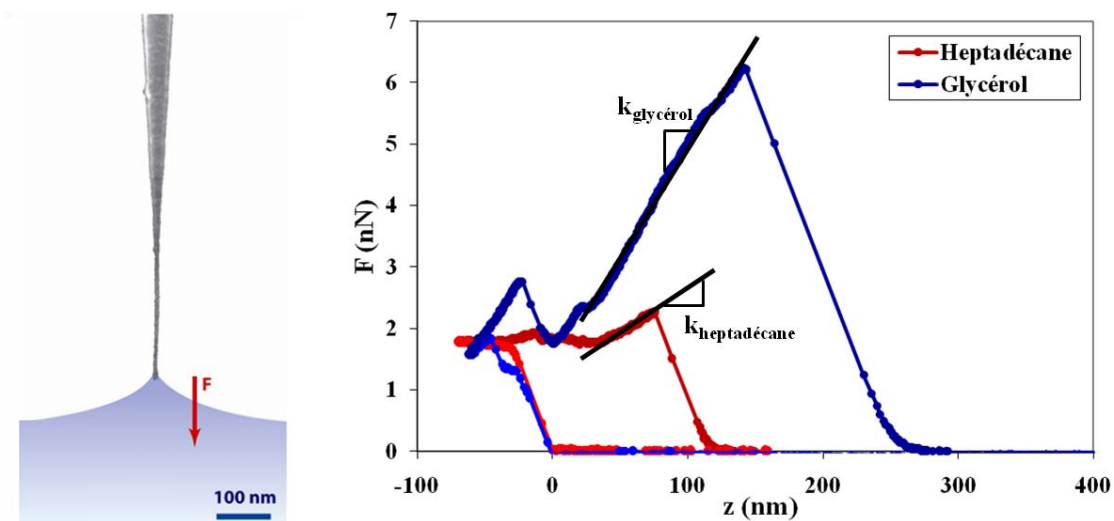


Figure 4.30 – Comparaison des résultats expérimentaux (points) avec les courbes données par la formule de James (traits pleins) et la valeur  $k_0$  (pointillés) pour un rapport  $L/R = 10000$ .

D'autres manipulations réalisées par Mathieu Delmas au CEMES ont permis de déterminer la raideur d'un ménisque formé lorsqu'un nanotube de carbone (de diamètre 20 nm) fixé à l'apex d'une pointe AFM est plongé dans un bain liquide (heptadécane et glycérol) [175]. Ce cas de figure correspond donc à un ménisque à pression nulle et non contraint. La raideur du ménisque peut être déterminée à partir de la force exercée par le ménisque à la fin du retrait lorsqu'il a atteint l'extrémité du nanotube (Figure 4.31 gauche) en dérivant la force (Figure 4.31 droite). Les mesures donnent  $k = 8 \pm 3$  mN/m pour l'heptadécane avec  $\theta = 22^\circ$  et  $k = 18 \pm 4$  mN/m pour le glycérol avec  $\theta = 66^\circ$ . On remarque que la raideur obtenue avec le glycérol ( $\gamma = 63$  mN/m) est supérieure à celle trouvée pour l'heptadécane ( $\gamma = 27,5$  mN/m). Dans les 2 cas le rapport  $k/\gamma$  vaut environ 0,3 validant le fait que  $k$  est proportionnel à  $\gamma$ . Ces valeurs sont comparées aux courbes analytiques obtenues avec la formule de James (Figure 4.30). Le facteur de forme trouvé est très élevé, impliquant une longueur de coupure importante. Une estimation précise de cette longueur est difficile en raison du fait qu'elle intervient dans un logarithme. Néanmoins, nous obtenons une valeur élevée compatible avec  $\kappa^{-1}$ .



**Figure 4.31 – Expériences réalisées avec les nanotubes de carbone. Image de gauche : schéma représentant la configuration dans laquelle la raideur est déterminée. Image de droite : évolution de la force exercée sur le nanotube en fonction de  $z$  la position de l'extrémité par rapport à la surface libre ( $d > 0$  signifie que l'extrémité est au dessus de la surface libre). Ici la convention de signe adoptée pour la force est l'inverse de toutes les courbes précédentes ( $F > 0$  représente une force attractive). Images adaptées de [175].**

Pour les ménisques non contraints, les expériences produisent une évolution de la force  $F(d)$  qui est linéaire (Figure 4.31 gauche) donnant une raideur constante. Ce comportement est retrouvé avec la formule proposée où pour les grandes longueurs de coupure, la raideur ne dépend pas de l'angle pour les angles de contact supérieurs à  $10^\circ$ . La raideur peut donc être approximée par une constante  $k_0$  :

$$k_0 = \frac{2\pi\gamma}{\ln\left(\frac{4L}{R}\right) - 0.577} \quad (4-16)$$

qui ne dépend que du rapport  $L/R$ . Cette constante est très proche de la valeur trouvée avec la formule générale, elle est représentée en pointillés sur la Figure 4.30 pour un rapport  $L/R = 10^4$ .

La raideur du nanoménisque dépend donc fortement des conditions aux limites. Ainsi, les raideurs normalisées  $k/\gamma$  observées avec NADIS sont beaucoup plus importantes (jusqu'à 40 fois) que celles obtenues avec des ménisques non contraints montrant l'influence des conditions aux limites. La formule proposée permet de bien décrire cet effet dans les situations à pression nulle pour des ménisques finis ou non contraints.

#### 4.6.2 Ménisques à volumes constants

Nous avons dans un premier temps étudié la raideur de ménisque à pression constante. Nous nous intéressons maintenant aux ménisques de tailles finies ayant une pression qui varie mais en nous limitant au cas où le volume est fixé. La composante de Laplace n'étant plus nulle, la raideur est constituée de ses 2 termes (équation (4-9)) :

$$k = \frac{dF}{dh} = \frac{dF_T}{dh} + \frac{dF_L}{dh} \quad (4-17)$$

$$k = -2\pi\gamma r_{ip} \sin\theta \frac{d\theta}{dh} + \pi\gamma r_{ip}^2 \frac{d\Delta p}{dh}$$

Cette situation ne peut plus être décrite par la formule de James. Ne disposant pas d'expression analytique, nous étudions cette situation numériquement avec Surface Evolver (programme modélisant un ménisque avec des rayons de contact constants sur la pointe et sur la surface déjà utilisé au paragraphe 4.5.2.2). La raideur est calculée en dérivant la force capillaire (totale) de la même façon que pour une pression constante. Nous obtenons la Figure 4.32 présentant la raideur de ménisques en fonction de l'angle pour différentes conditions aux limites et contraintes. A dimensions équivalentes, la raideur est environ 2 fois plus importante dans le cas d'un volume constant que d'une pression constante. Cette différence est due à la contribution de la composante de Laplace.



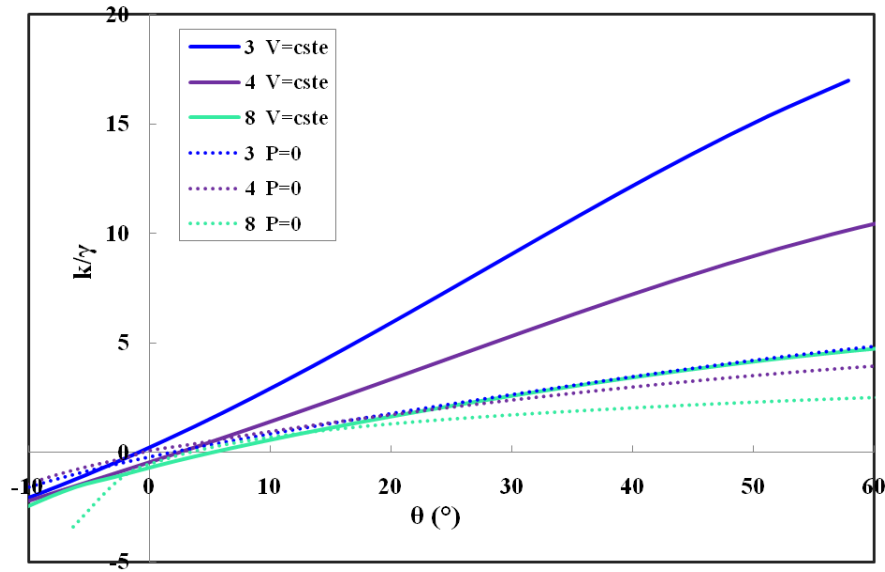


Figure 4.32 – Raideurs de ménisques de volumes constants pour différent rapport de forme. Pour toutes les courbes,  $R = 1 \mu\text{m}$ . Les courbes en traits pleins représente la raideur de ménisques à volumes constants et les pointillés de ménisques à pression nulle.

Ces conclusions sont retrouvées expérimentalement en analysant les courbes de force correspondant au dépôt de liquide avec NADIS avec un canal très étroit (Figure 4.33). Les deux composantes de la raideur sont représentées et ont des contributions comparables, confirmant que le terme de Laplace est à l'origine des grandes raideurs observées.

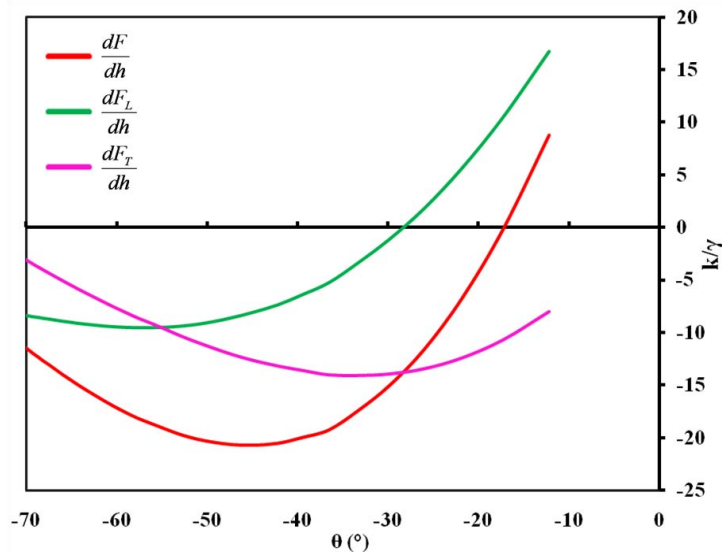


Figure 4.33 – Raideur du ménisque à volume constant formé lors du dépôt avec la pointe ayant un canal de 35 nm. Les différentes composantes de la raideur sont représentées.

### 4.6.3 Expériences complémentaires

Cette étude a donc montré que la raideur d'un ménisque dépend fortement de ses conditions aux limites et contraintes. L'élasticité du nanoménisque est donc un moyen d'étudier les longueurs caractéristiques qui restent mal connues malgré leur implication dans de nombreux phénomènes [172, 175-177].

Différentes expériences préliminaires ont été réalisées, cependant, d'autres manipulations restent à faire pour étudier plus systématiquement ces longueurs caractéristiques. Ainsi, il serait intéressant de mesurer des raideurs en plongeant un nanotube dans des gouttes (par exemple de liquide ionique) déposées avec NADIS dont nous avons vu qu'elles peuvent varier de 100 nm à quelques microns, ou à l'aide d'un microinjecteur pour de plus grandes tailles. Il est également envisagé de réaliser des puits gravés par FIB dans la surface et remplis de liquide pour estimer la raideur de ménisque à pression nulle et dont nous contrôlons la taille. Une autre voie consiste à étudier le ménisque en mode dynamique (FM-AFM). Dans ce dernier cas, l'oscillation de la pointe dans le liquide fait intervenir une nouvelle longueur caractéristique, donnée par l'extension latérale du champ de vitesse

autour de la pointe. Cette « épaisseur de peau », donnée par  $\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\rho\omega}}$  [178] est de l'ordre du micron

pour une fréquence typique de bras de levier d'AFM (300 kHz). Les mesures réalisées par l'équipe de Jean-Pierre Aimé à Bordeaux [172] donnent une raideur « dynamique » de  $k/\gamma = 1,2 \pm 0,2$  ce qui correspond à une valeur de  $L$  comprise entre 300 nm et 1  $\mu\text{m}$ , compatible avec la valeur de  $\delta$ . Des expériences complémentaires sont en cours sur ce point.

## 4.7 Conclusion

Le dépôt de gouttes avec NADIS permet donc de sonder les forces capillaires à l'échelle nanométrique. Cette méthode donne accès à une grande variété de situations expérimentales donnant des courbes de force très différentes. La diversité des situations à modéliser et la géométrie complexe du système nous ont conduits à une étude numérique du problème. Nous avons utilisé le logiciel Surface Evolver pour déterminer la forme d'équilibre du ménisque grâce à une minimisation de l'énergie et ensuite calculer la force exercée sur la pointe. Ce modèle nous a permis de simuler toutes

les situations expérimentales et d'obtenir des courbes de force en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette étude nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de transfert du liquide et en particulier d'étudier l'influence de la taille du canal et des propriétés de surface. Notre modèle ne considérant que des systèmes à l'équilibre, les forces visqueuses et le flux à travers le canal n'ont pas pu être décrits. Nous nous sommes donc limités à l'étude de cas extrêmes, c'est-à-dire un canal assez large pour maintenir une pression constante ou un canal très étroit permettant de considérer le volume du ménisque constant.

L'étude de la raideur de nanoménisques dans différentes situations expérimentales (limité ou non contraint) a donné accès à l'étude des longueurs de coupure qui restent mal définies malgré leur présence dans de nombreux phénomènes. Le dispositif NADIS et les pointes nanotubes de carbone constituent des méthodes prometteuses pour étudier ces problématiques.

## Chapitre 5. Dynamique d'étalement

Le mouillage d'un liquide sur une surface est un phénomène important pour de nombreux processus naturels ou industriels. Il a donc été largement étudié. Cependant, la dynamique de la ligne de contact n'est pas encore totalement comprise [176, 179-181]. La complexité de cette étude vient des échelles de longueur impliquées couvrant tout le domaine de taille allant du macroscopique jusqu'à l'échelle moléculaire. Différents modèles permettent de décrire les situations classiques telles que l'étalement d'une goutte sur une surface.

La dynamique d'étalement observée durant les dépôts avec NADIS se produit à des échelles et dans des conditions (contraintes) inhabituelles qui ont nécessité le développement d'un nouveau modèle pour analyser nos mesures. Les protocoles de dépôt et les résultats expérimentaux ayant déjà été présentés au chapitre 3, nous ne présentons ici que l'exploitation de ces manipulations. Les analyses sont essentiellement faites à partir des dépôts de complexes de ruthénium. En effet, ces solutions sont particulièrement intéressantes car leur forte concentration (16mM dans un mélange 10 :1 glycérol : eau (en volume)) nous garantit que les traces observées à l'AFM correspondent aux dépôts initiaux.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les principaux modèles de la dynamique de mouillage puis les résultats expérimentaux obtenus avec NADIS et enfin nous proposons un modèle permettant de les décrire.

### 5.1 Dynamique du mouillage

Le déplacement de la ligne de contact sur une surface peut être de deux natures : spontané ou forcé. Le premier cas correspond, par exemple, à une goutte déposée sur une surface qui se répand sous l'action des forces capillaires jusqu'à son état d'équilibre. Son angle de contact diminue alors de

180° (au moment du dépôt) à une valeur statique d'équilibre. Lors d'un mouillage forcé, la ligne de contact est mise en mouvement par une force extérieure. Dans les deux cas, l'étalement est caractérisé par l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps ou de la vitesse. Les mouvements forcés et spontanés des lignes de contact sont régis par les mêmes mécanismes et peuvent donc être décrits de la même façon [176, 179, 181].

L'étalement de liquide se fait sous l'action de la force capillaire à laquelle s'opposent des forces dissipatives. Différents types de dissipation peuvent être pris en compte [176, 181]. Ainsi, pour décrire la dynamique de mouillage d'une goutte sur une surface solide, principalement deux approches correspondant à deux sources de dissipation, ont été développées : une théorie hydrodynamique et une théorie de cinétique moléculaire.

### 5.1.1 Théorie hydrodynamique

La théorie hydrodynamique [176, 179, 182-186] considère la dissipation due aux forces visqueuses dans la zone proche de la ligne de contact. Elle s'applique à des systèmes de faibles nombres capillaires ( $Ca$ ) et de Reynolds ( $Re$ ). Nous nous plaçons également dans le cas où la gravité est négligeable. L'équation de Stokes donne la relation entre le champ de vitesse du liquide  $\vec{v}$  et le gradient de pression  $\vec{\nabla}p$  :

$$\vec{\nabla}p + \eta\Delta\vec{v} = \vec{0} \quad (5-1)$$

Dans l'approximation de lubrification, la vitesse du liquide est parallèle au substrat et ne dépend que de la coordonnée  $z$ . L'équation de Stokes devient alors :

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (5-2)$$

En intégrant cette équation, on obtient le champ de vitesse dans la goutte :

$$v_x(z) = -\frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} (z^2 - 2zh) = -\frac{3U}{2h^2} (z^2 - 2zh) \quad (5-3)$$

avec  $U$  la vitesse moyenne du liquide ( $U = \frac{1}{h} \int_0^h v_x(z) dz$ ). On trouve alors :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{3\eta U}{h^2} \quad (5-4)$$

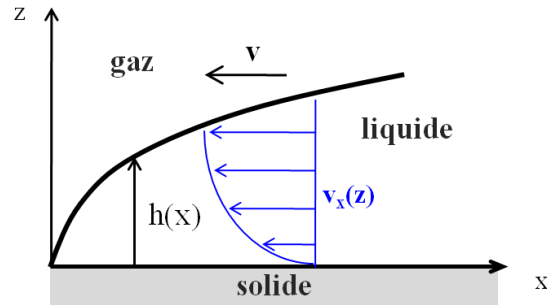


Figure 5.1- Schéma du système étudié.

Le gradient de la pression est composé de deux termes : un terme de gradient de pression capillaire qui s'écrit  $\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$  et un terme de pression hydrostatique  $\rho g h$  que nous négligeons. En introduisant le

nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$  l'équation devient :

$$-\frac{3Ca}{h^2} = \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \quad (5-5)$$

Deux approches différentes ont été proposées par Cox-Voinov et de Gennes pour résoudre cette équation non linéaire.

### 5.1.1.1 Approche de Cox-Voinov

Cette approche considère une interface courbe (i.e. des angles de contact macroscopiques  $\theta$  et microscopiques  $\theta_m$  différents) et résout le problème de façon analytique [182, 184, 185]. L'angle de contact dynamique  $\theta$  est considéré lentement variable (hypothèse en contradiction avec la singularité présente près de la ligne de contact), pour pouvoir utiliser la relation suivante pour l'intégration :

$$\frac{\partial \theta}{\partial h} = \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial h} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (5-6)$$

Ainsi, on obtient :

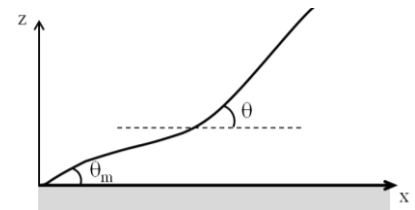


Figure 5.2 – schéma de l'interface considérée dans l'approche de Cox-Voinov

$$\frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = \theta \frac{\partial}{\partial h} \left( \theta \frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \approx \frac{\partial}{\partial h} \left( \theta^2 \frac{\partial \theta}{\partial h} \right) = -\frac{3Ca}{h^2} \quad (5-7)$$

en considérant que  $\theta$  est lentement variable (et même constant) pour l'introduire dans la dérivée. Il est maintenant facile d'intégrer deux fois cette expression.

La première intégration donne :  $\theta^2 \frac{\partial \theta}{\partial h} = -3Ca \int \frac{1}{h^2} dh = \frac{3Ca}{h}$ . Pour la deuxième intégration il est nécessaire d'introduire des longueurs de coupure,  $L$  à l'échelle macroscopique correspondant à l'angle  $\theta$  et  $l$  à l'échelle microscopique associé à l'angle  $\theta_m$ , qui définissent le domaine d'intégration :

$$\int_{\theta_m}^{\theta} \theta^2 \partial \theta = 3Ca \int_l^L \frac{1}{h} dh \quad (5-8)$$

Finalement, l'équation permettant de relier l'angle dynamique à la vitesse de la ligne de contact est :

$$\theta^3 - \theta_m^3 = 9Ca \ln(L/l) = \frac{9\eta U}{\gamma} \ln(L/l) \quad (5-9)$$

Cette relation a été utilisée pour décrire (avec succès) diverses situations expérimentales, par exemple le flot de liquide dans un capillaire [187] ou le démouillage d'un solide retiré d'un liquide [188].

### 5.1.1.2 Approche de de Gennes

Pour étudier la dynamique de mouillage, de Gennes [176] considère une interface droite (Figure 5.3) et donc des angles des contact macroscopiques et microscopiques égaux. Il définit le bilan d'énergie entre les forces capillaires à la ligne de contact et la dissipation des forces visqueuses.

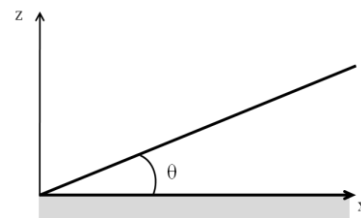


Figure 5.3 – schéma de l'interface considérée dans l'approche de de Gennes.

Comme nous l'avons montré précédemment, (équation (5-3)), le champ de vitesse est de la forme,

$$v_x(z) = -\frac{3U}{2h^2} (z^2 - 2zh) \text{ avec } U \text{ la vitesse moyennée sur la hauteur de liquide. Ainsi, la vitesse varie}$$

de 0 (en  $z = 0$ ) à  $1,5U$  à la interface (en  $z = h = x \tan \theta$ ). La vitesse à la surface est donc plus grande que la vitesse  $U$  de la ligne [189]. Le gradient de vitesse s'écrit donc :

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} \approx \frac{U}{x \tan \theta} \quad (5-10)$$

L'énergie dissipée par les phénomènes visqueux (par unité de longueur de la ligne dans la direction  $y$ ) est :

$$W_\eta = \int_0^\infty dx \int_0^h dz 3\eta \left( \frac{dv_x}{dz} \right)^2 \approx \int_0^\infty dx 3\eta \frac{U^2}{h^2} h = \frac{3\eta U^2}{\tan \theta} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \quad (5-11)$$

On retrouve une divergence qui oblige à introduire des longueurs de coupure,  $L$  aux grands  $x$  (taille de la goutte) et  $l$  aux petits  $x$  (taille moléculaire). On obtient donc :  $\int_l^L \frac{dx}{x} = \ln(L/l)$ .

L'énergie dissipée par les forces visqueuses s'écrit donc :

$$W_\eta = \frac{3\eta U^2}{\tan \theta} \ln(L/l) \quad (5-12)$$

Cette énergie s'équilibre avec le travail des forces capillaires  $W_c$  donné par :

$$W_c = \gamma(\cos \theta_e - \cos \theta)U \quad (5-13)$$

où  $\theta_e$  est l'angle d'équilibre.

L'équilibre entre ces deux travaux donne la relation :

$$\tan \theta (\cos \theta_e - \cos \theta) = \frac{3\eta U}{\gamma} \ln \frac{L}{l} \quad (5-14)$$

En considérant que  $\theta$  est petit, on obtient finalement la relation décrivant l'évolution de l'angle dynamique :

$$\theta(\theta^2 - \theta_e^2) = 6Ca \ln \frac{L}{l} \quad (5-15)$$

### 5.1.2 Théorie de cinétique moléculaire

Le deuxième modèle [190] utilisé pour étudier la dynamique de mouillage est basé sur la cinétique moléculaire des liquides d'Eyring [191]. Cette approche considère la dissipation due à l'attachement et au détachement de particules à la ligne de contact et ne tient pas compte de la dissipation visqueuse [179, 192-195]. Le mouvement statistique des particules est décrit par une fréquence de déplacement moléculaire non isotrope au niveau d'une ligne de contact en mouvement. La fréquence d'avancée d'une particule est donnée par :



$$K^+ = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_w^*}{Nk_B T} + \frac{w}{2nk_B T}\right) = K_0 \exp\left(\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad (5-16)$$

avec  $\Delta G_w^*$  l'énergie libre d'activation de mouillage,  $w$  le travail par unité de surface,  $n$  le nombre de sites par unité de surface du solide où ce travail est dissipé,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $h$  la constante de Planck et  $T$  la température. Cette fréquence est supérieure à celle de recul (pour une ligne de contact qui avance) dont l'expression est :

$$K^- = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_w^*}{Nk_B T} - \frac{w}{2nk_B T}\right) = K_0 \exp\left(-\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad (5-17)$$

La vitesse  $v$  de déplacement de la ligne est alors donnée par :

$$v = \lambda(K^+ - K^-) = 2K_0 \lambda \sinh\left(\frac{w}{2nk_B T}\right) \quad (5-18)$$

avec  $\lambda$  la longueur caractéristique du déplacement. Bien que cette théorie soit basée sur de la cinétique moléculaire, il semble que les sauts puissent avoir une longueur supérieure à l'échelle moléculaire [181, 196]. Ici, la force est la force capillaire, le travail surfacique  $w$  a donc la forme :  $w = \gamma(\cos\theta_e - \cos\theta)$  où  $\theta$  est l'angle dynamique et  $\theta_e$  l'angle d'équilibre. Lorsque  $w > 2nk_B T$ , l'expression de la vitesse se réduit à :

$$v = \frac{K_0 \lambda}{nk_B T} \gamma(\cos\theta_e - \cos\theta) \quad (5-19)$$

Ce modèle permet de décrire le comportement de la ligne de contact pour de nombreuses expériences et simulations [179, 181, 190, 197, 198].

L'application de cette expression à l'étalement d'une goutte sur un solide avec des angles de contact faibles donne [195]:

$$v = \frac{K_0 \lambda}{2nk_B T} \gamma(\theta_e^2 - \theta^2) \quad (5-20)$$

Cette approche ne prend en compte que la dissipation se produisant à la ligne de contact alors que le modèle hydrodynamique ne considère que la dissipation visqueuse.

### 5.1.3 Comparaison des différentes théories

Les théories hydrodynamiques et de cinétique moléculaire sont basées sur des approches très différentes des sources de dissipation [181]. La théorie hydrodynamique considère uniquement la dissipation visqueuse qui a lieu dans le coin du liquide sans tenir compte de la friction à la ligne de

contact. Les conditions aux limites appliquées définissent une vitesse nulle à l'interface solide-liquide (en  $z = 0$ ) et non nulle à la surface du liquide (en  $z = h$ ). Il apparaît donc une divergence des contraintes visqueuses près de la ligne de contact. Cette divergence devrait théoriquement empêcher tout déplacement de la ligne triple, mais ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. Par conséquent, cette singularité est éliminée en introduisant une longueur de glissement à l'échelle moléculaire ( $l$ ) à l'origine du terme  $\ln(L/l)$ . La théorie de dynamique moléculaire n'évalue que la dissipation se produisant à la ligne triple en négligeant la dissipation visqueuse.

Les équations obtenues avec les deux approches de la théorie hydrodynamique (équations (5-9) et (5-15)) se ressemblent beaucoup, les deux font intervenir un polynôme d'ordre 3 en  $\theta$  dépendant de  $Ca$ . En particulier, dans le cas du mouillage total,  $\theta_e = \theta_m = 0$ , les 2 expressions ne diffèrent que par les facteurs numériques (9 pour Cox-Voinov et 6 pour de Gennes). La principale différence entre ces modèles vient de la définition des angles de contact, Cox et Voinov considèrent des angles de contact différents aux échelles macroscopiques et microscopiques alors que de Gennes prend une interface droite. L'équation finale de la théorie de cinétique moléculaire donne une dépendance de l'angle en  $\theta^2$  par rapport à la vitesse et ne fait pas intervenir de longueurs de coupure.

Les variations de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire calculées avec ces différents modèles sont représentées sur la Figure 5.4. Sur cette figure, les courbes de Cox-Voinov et de de Gennes sont tracées en utilisant les mêmes paramètres et la courbe de la théorie de cinétique moléculaire est obtenue en choisissant le coefficient  $\frac{K_0 \lambda \gamma}{2n k_B T} = 8,3.10^{-4} m.s^{-1}$  permettant le meilleur

accord avec les 2 autres courbes (soit  $\frac{K_0 \lambda}{n} = K_0 \lambda^3 = 1.10^{-22} m^3.s^{-1}$  en prenant  $T = 20^\circ C$  et la tension de surface du glycérol  $\gamma = 0,063 N/m$ ). Pour les nombres capillaires positifs, i.e. pour une ligne de contact qui avance, ces modèles sont très proches. Une déviation apparaît entre les modèles pour les nombres capillaires négatifs, i.e. une ligne de contact qui recule, mais les 3 modèles prévoient l'existence d'une valeur critique du nombre capillaire  $Ca_c$  (et donc de la vitesse) en dessous de laquelle il n'existe plus de solution. Lorsque la ligne de contact recule avec une vitesse supérieure à  $Ca_c$  l'équation donnant l'angle de contact en fonction de la vitesse n'a plus de solution et la goutte laisse un film liquide. Cependant, la transition ne se produit pas aux mêmes angles et nombres capillaires pour les trois modèles. Le modèle de Gennes prévoit un angle de contact non nul à la transition correspondant mieux aux observations expérimentales [199].

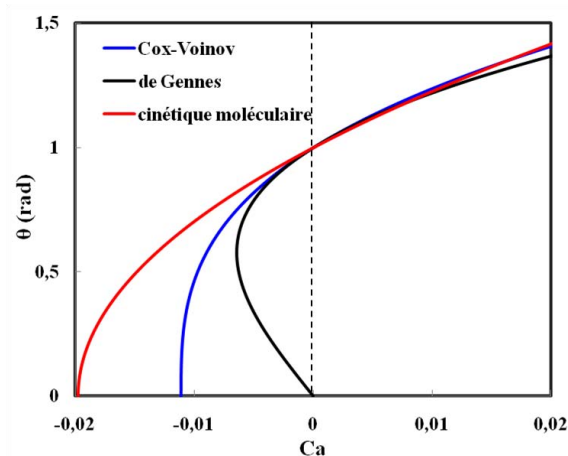


Figure 5.4 – Comparaison des approches de Cox-Voinov, de de Gennes et de cinétique moléculaire.

Courbes tracées en utilisant comme paramètres :  $\theta_m = 1$  rad,  $\ln(L/l) = 10$  et  $\frac{K_0 \lambda \gamma}{2n k_B T} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ .

Le choix du modèle dépend donc de la forme de dissipation dominante (visqueuse ou de friction). Généralement le modèle hydrodynamique s'applique pour des fluides visqueux ou pour décrire la dynamique aux temps longs où l'angle de contact est faible, tandis que la théorie de cinétique moléculaire décrit mieux les fluides peu ou pas visqueux comme l'hélium et les temps faibles de l'étalement de liquide, c'est à dire les angles élevés [200-202]. Cependant, en réalité, les deux sources de dissipations existent simultanément. Des modèles combinant les théories hydrodynamiques et de cinétique moléculaire ont donc été développés [179, 200, 202, 203]. Nous ne les présentons pas ici.

## 5.2 Dépôt de gouttes avec différents temps de contact

La dynamique de mouillage est étudiée en déposant des gouttes avec différents temps de contact de la pointe NADIS sur la surface avec l'AFM Picoforce (en faisant varier le paramètre *surface delay* voir chapitre 3). Cette manipulation est réalisée uniquement avec des pointes NADIS présentant des ouvertures larges (supérieures à 200 nm) pour s'assurer d'observer une dynamique. En effet, une étude précédente [78] a montré qu'aucune dynamique n'est observable avec des pointes ayant des canaux étroits (< 200 nm), l'état d'équilibre étant atteint trop rapidement.

L'analyse des dépôts obtenus avec une pointe NADIS ayant une ouverture de 760 nm est présentée Figure 5.6. Les 2 courbes correspondent aux résultats obtenus avec cette pointe lorsqu'elle est n'a pas été traitée chimiquement (modérément hydrophile) et après traitement au dodécane-thiol (hydrophobe). L'évolution du rayon des gouttes est représentée en fonction du temps total d'existence du ménisque. Ce temps est la somme du délai de surface et de la durée de l'adhésion  $t_a$  observée sur la courbe de force.  $t_a$  représente le temps entre le saut au contact de la pointe et la rupture du ménisque, il est déterminé comme illustré sur la Figure 5.5. Il est nécessaire d'additionner ces 2 termes car le délai de surface n'est pas représenté sur la courbe de force. La Figure 5.6 montre que le rayon augmente en fonction du temps de contact pour les temps courts (inférieurs à environ 2 s) puis qu'il converge vers une valeur constante. Lorsque la pointe est hydrophobe, la taille des dépôts est inférieure à celle obtenue lorsque la pointe est hydrophile.

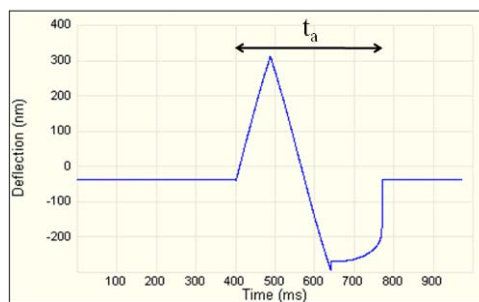


Figure 5.5 – mesure de la durée de l'adhésion. Courbe de la déflexion en fonction du temps enregistrée lors du dépôt.

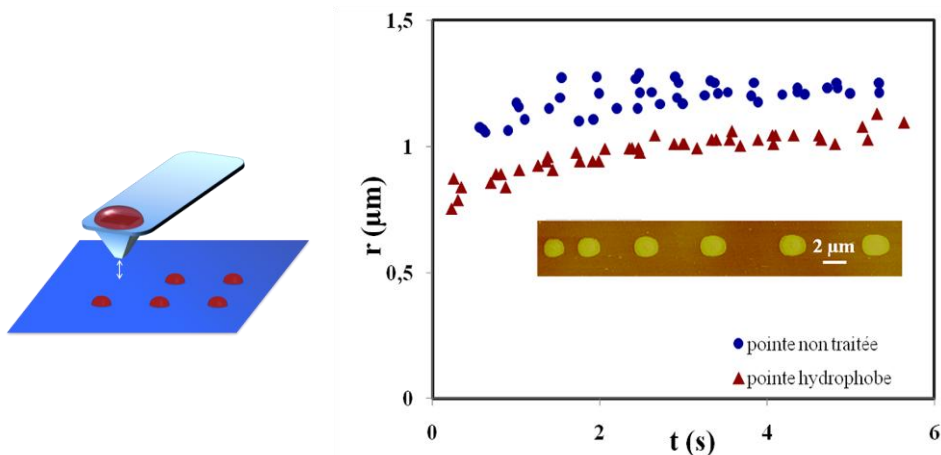


Figure 5.6 – schéma représentant le dépôt de gouttes avec NADIS et courbe représentant l'évolution du rayon de la goutte en fonction du temps de contact. Dépôts de complexes de ruthénium réalisés sur une surface APTES avec une pointe avec une ouverture de 760 nm présentant différentes propriétés de surface, ronds bleus : sans traitement, triangles rouges : pointe hydrophobe. En insert : image AFM des dépôts correspondant, les délais de surface variant de 0 à 2,5 s avec un pas de 0,5 s.

Ces expérimentations montrent une évolution de la taille des gouttes en fonction du temps. Cependant, ce dispositif ne permet d'observer l'évolution de la taille des gouttes que sur un ordre de grandeur de temps. La faible variation du rayon sur cet intervalle de temps ne permet pas de définir une loi caractéristique. Le même problème avait été observé lorsque l'évolution du rayon avait été étudiée en réalisant plusieurs dépôts successifs au même endroit ou en faisant varier le temps de

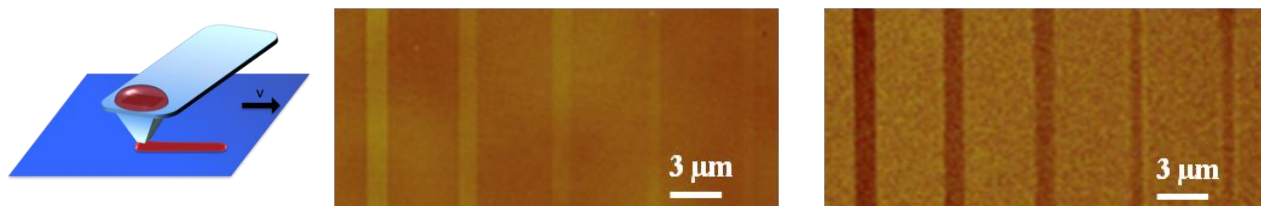
contact puis en déduisant la taille des gouttes des courbes de force (à partir de la hauteur du saut au contact) [78]. Pour accéder à des temps plus courts, nous étudions la dynamique de mouillage en déposant des lignes avec différentes vitesses.

### 5.3 Dépôt de lignes

Le dépôt de lignes est réalisé avec l'AFM D3000 et la table de nanositionnement selon le protocole présenté au paragraphe 2.4.2.3. Nous présentons ici l'exploitation des dépôts de lignes réalisés avec des pointes ayant des ouvertures larges (pour la même raison qu'au paragraphe 5.2). Nous avons effectué des expériences sur différents types de substrats avec différentes pointes, ayant différentes tailles d'ouvertures et différentes propriétés de surface pour étudier l'influence de ces paramètres sur la dynamique de mouillage.

#### 5.3.1 Evolution de la largeur des lignes en fonction de la vitesse

La Figure 5.7 présente des images AFM de topographie et de phase de lignes déposées avec des vitesses augmentant de la gauche vers la droite. On remarque que même pour de grandes longueurs (> à plusieurs dizaines de micromètres), ces lignes ont une largeur bien définie et constante. Ceci permet de faire des mesures très précises de la taille des lignes grâce à la résolution de l'imagerie AFM. Pour les lignes les plus fines qui sont difficilement visibles en topographie, les mesures sont faites sur l'image de phase qui est, en général, plus contrastée.



**Figure 5.7 – Schéma du dépôt de lignes avec NADIS et images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) de lignes de ruthénium déposées avec une vitesse augmentant de la gauche vers la droite (5 µm/s, 10 µm/s, 20 µm/s, 50 µm/s et 70 µm/s).**

A partir des images AFM, nous avons tracé l'évolution de la largeur  $w$  des lignes en fonction de la vitesse  $v$  pour trois pointes NADIS (ayant des canaux de diamètres différents, 760 nm, 400 nm et

220 nm) (Figure 5.8). Nous pouvons ainsi observer l'évolution de la taille des lignes sur 4 ordres de grandeur en vitesse. Nous voyons que la largeur dépend bien de la vitesse. Elle commence par décroître lorsque la vitesse augmente puis converge vers une valeur constante proche de la largeur du canal. Nous déduisons de ces courbes que pour des vitesses de dépôt élevées, le liquide n'a pas le temps de s'étaler sur la surface et qu'il reste donc confiné à l'apex de la pointe. La valeur vers laquelle converge la largeur des lignes pour les vitesses élevées est donc la largeur de la partie mouillée de la pointe ( $2r_0$ ). Tandis que si la vitesse est réduite, le liquide se répand donnant des lignes dont la largeur est supérieure à celle du canal.

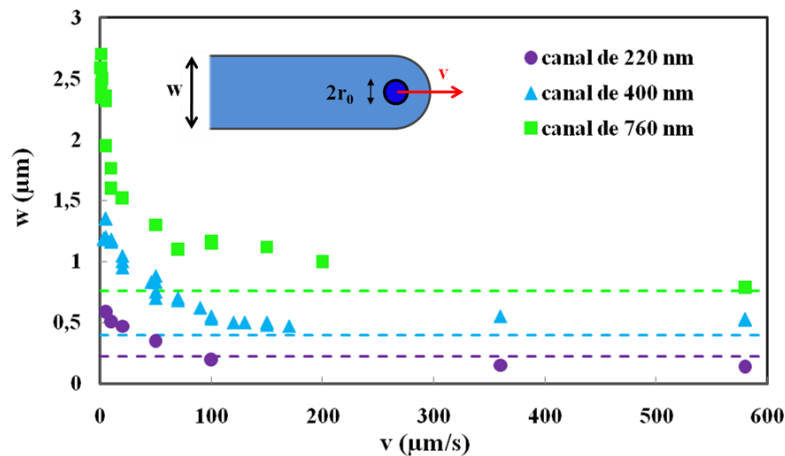


Figure 5.8 – Evolution de la largeur des lignes en fonction de la vitesse pour 3 pointes NADIS avec des ouvertures de 220 nm (ronds violets), 400 nm (triangles bleus) et 760 nm (carrés verts), les diamètres des différentes pointes sont représentés en lignes pointillées. En insert, schéma des paramètres du dépôt où  $r_0$  est le rayon de la partie mouillée de la pointe.

### 5.3.2 Dynamique temporelle

Pour obtenir la dynamique temporelle d'étalement des lignes, nous définissons le temps comme le rapport de la largeur sur la vitesse,  $t = w/v$ . Ce temps correspond au temps pendant lequel un point de la surface est en contact avec la goutte piégée sous la pointe. En utilisant cette expression du temps, nous calculons l'évolution temporelle de la largeur pour les expérimentations de la Figure 5.8. Le tracé logarithmique de la largeur en fonction du temps (Figure 5.9) montre 3 régimes différents. Aux temps courts on retrouve le plateau observé aux vitesses élevées (Figure 5.8). Aux temps longs, une autre saturation qui n'était pas visible sur la Figure 5.8, apparaît. Elle correspond à la valeur d'équilibre mise en évidence sur les courbes  $r(t)$  (Figure 5.6). Les courbes obtenues pour les 3

pointes présentent les mêmes caractéristiques malgré des décalages dus à la différence de taille des pointes utilisées.

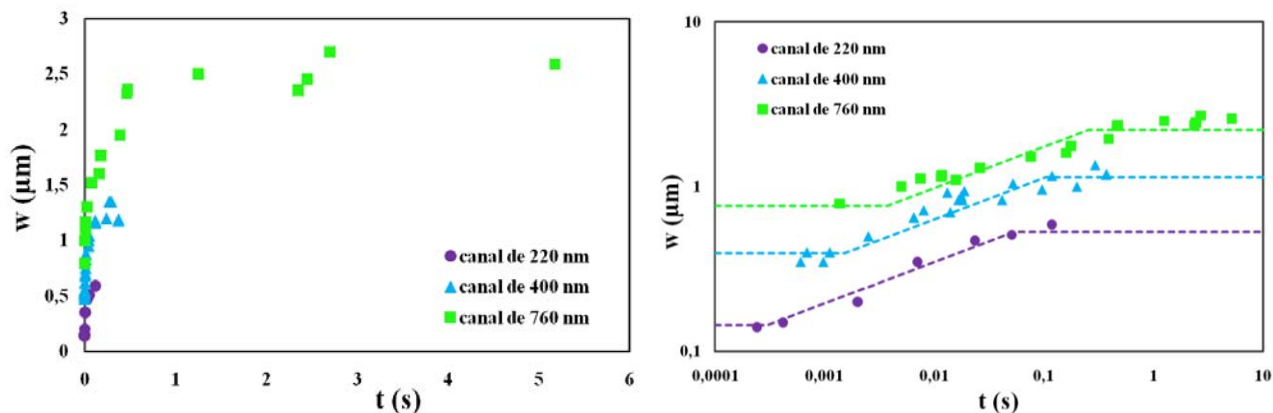


Figure 5.9 – Courbes en échelle décimale et logarithmique de la largeur en fonction du temps correspondant aux mêmes expérimentations que la Figure 5.8.

Pour valider expérimentalement la relation utilisée pour calculer le temps ( $t = w/v$ ), nous avons déposé des lignes dans les mêmes conditions (même pointe, mêmes traitements de surface et même solution) que les gouttes faites avec des temps de contact différents (paragraphe 5.2). L'évolution temporelle de la taille de ces lignes a été calculée en utilisant la relation précédente et comparée aux résultats obtenus par le dépôt de gouttes avec des temps différents.

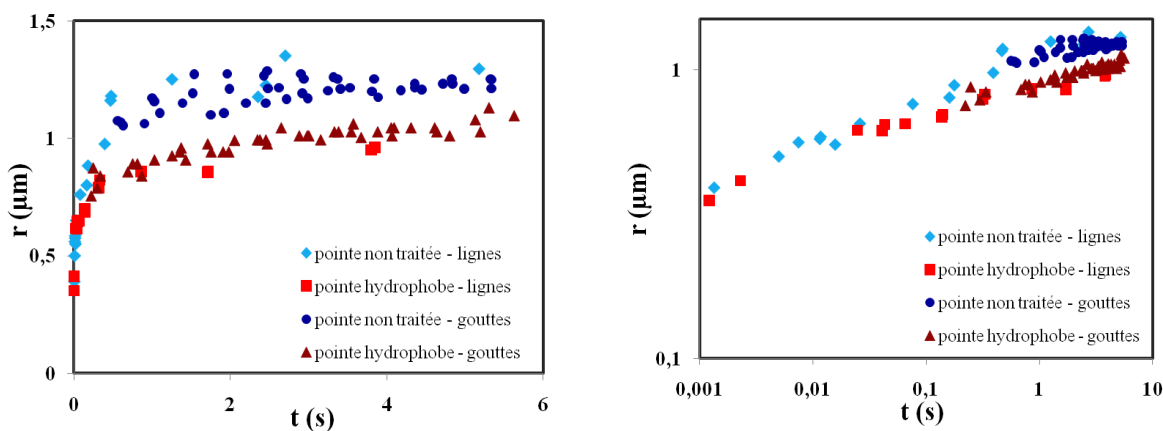


Figure 5.10 – Courbes en échelles décimale (gauche) et logarithmique (droite) présentant la comparaison de l'évolution de la taille des lignes et des spots en fonction du temps.

La Figure 5.10 montre que l'évolution du rayon des spots est en très bon accord avec la dynamique déduite des lignes ( $r(t) = r(w/v)$ ) sur le domaine de temps accessible par les 2 méthodes. De plus, la

courbe en échelle logarithmique montre clairement que le dépôt de lignes nous donne accès à une gamme de temps s'étalant sur 4 ordres de grandeur jusqu'à des temps de l'ordre de la milliseconde.

Cette conversion en temps est également confirmée dans différentes situations pour lesquelles on dispose de formules analytiques à la fois pour  $r(t)$  et  $w(v)$ . Il s'agit par exemple de la dynamique d'un fluide visqueux déposé sur un fluide en mouvement [204] ou du dépôt de lignes avec dip pen [56]. Dans les 2 cas, la largeur obtenue avec une source fixe est proportionnelle à  $t^{1/2}$  alors que pour une source mobile elle est inversement proportionnelle à la vitesse [204]. Si nous effectuons le même changement de variable  $t = w/v$  nous obtenons :

$$w \propto \frac{1}{v} \quad (5-21)$$

$$w \propto \frac{t}{w} \quad (5-22)$$

$$w^2 \propto t \quad (5-23)$$

$$w \propto t^{1/2} \quad (5-24)$$

On retrouve donc une équivalence entre ces 2 expressions qui valide le changement de variable que nous avons utilisé.

Le dépôt se faisant à partir du trou de la pointe, i.e. autour de la partie mouillée (qui mesure  $2r_0$ ), nous avons tracé l'évolution de  $r-r_0(t)$ . Cela nous permet de comparer nos résultats expérimentaux à un modèle proposé pour interpréter ces expériences.

La valeur de  $r_0$  est obtenue sur les courbes  $w(v)$  où  $2r_0$  est la limite de la taille des lignes aux grandes vitesses. L'incertitude sur la valeur de  $r_0$ , estimée à  $\pm 50$  nm, constitue la principale incertitude sur les valeurs de  $r-r_0$  car, les lignes étant très bien définies, l'erreur sur la valeur de  $r$  est négligeable. Comme observé sur la Figure 5.11, l'incertitude devient importante pour les temps courts ( $< 100$  ms). Comme il n'est pas possible de déterminer  $r_0$  pour les dépôts de gouttes (pas de mesures aux temps très courts), nous considérons que les valeurs de  $r_0$  sont les mêmes pour les lignes et pour les gouttes lorsque nous déposons avec la même pointe. La Figure 5.11 présente les courbes  $r-r_0(t)$  obtenues pour les expérimentations précédentes (Figure 5.10), où  $r_0 = 380$  nm pour la pointe hydrophobe (taille du canal) et  $r_0 = 390$  nm pour la pointe sans traitement. Nous trouvons une évolution de  $r-r_0$  en  $t^{0,25 \pm 0,07}$  aux temps courts suivie d'une saturation aux temps longs. Les courbes correspondant aux différents traitements de la pointe présentent la même allure mais l'étalement est plus faible dans le cas de la pointe hydrophobe.



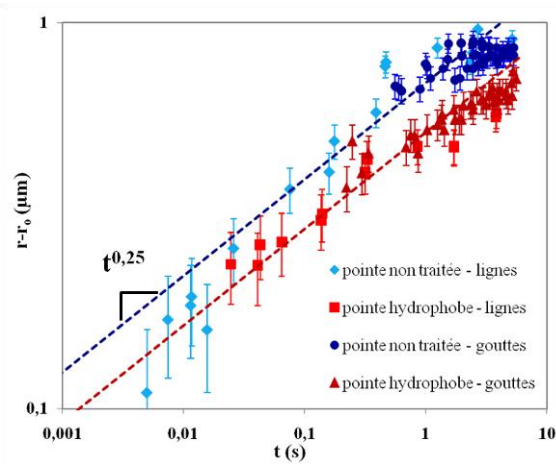


Figure 5.11 – courbes en échelle logarithmique de  $r-r_0(t)$  pour la même pointe (canal de 760 nm de diamètre) traitée différemment. Les courbes en pointillées représentent les fonctions  $at^{1/4}$

Nous retrouvons la même loi de puissance pour les dépôts réalisés en faisant varier la taille du canal (Figure 5.12). La saturation aux temps longs est cependant plus difficilement observable à cause d'un manque de données expérimentales. Pour ces résultats, nous avons trouvé  $r_0 = 390$  nm pour la pointe dont l'ouverture mesure 760 nm (de diamètre),  $r_0 = 200$  nm pour celle de 400 nm et  $r_0 = 70$  nm pour celle de 220 nm. Pour la dernière pointe la valeur de  $r_0$  est inférieure à la taille du canal.

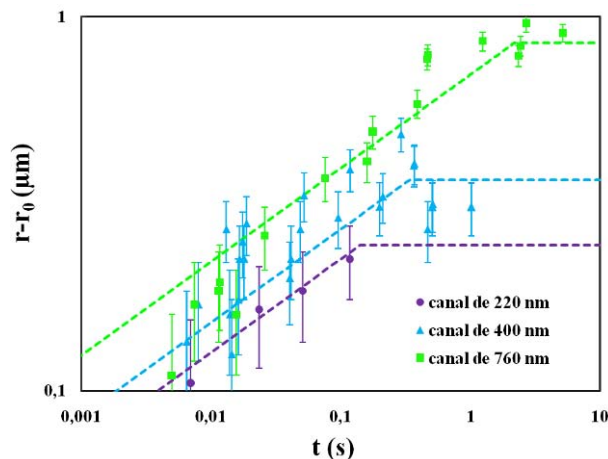


Figure 5.12 – courbes en échelle logarithmique de  $r-r_0(t)$  pour 3 points NADIS avec des ouvertures de 220 nm (ronds violets), 400 nm (triangles bleus) et 760 nm (carrés verts) (mêmes expériences que la Figure 5.8).

Les figures précédentes résument l'influence des propriétés de la pointe sur la taille des dépôts (taille du canal et mouillabilité). Nous avons également étudié l'effet des propriétés de mouillage du substrat en réalisant des dépôts avec la même pointe (canal de 310 nm) sur du silicium fonctionnalisé APTES (mouillabilité intermédiaire  $\theta_{av} \approx 50^\circ$ ) et FDTS (hydrophobe  $\theta_{av} \approx 90^\circ$ ). Des expériences ont

également été faites sur des surfaces hydrophiles mais les résultats sont moins reproductibles. La valeur de  $r_0$  est  $r_0 = 155$  nm pour les 2 courbes ce qui est cohérent avec le fait que la même pointe a été utilisée pour les 2 dépôts. La Figure 5.13 montre que pour des temps courts, la dynamique est la même pour les 2 types de surfaces. Dans le cas de la surface APTES on retrouve une loi en  $t^{0,25}$ . En revanche, la saturation se produit plus tôt lorsque la surface est hydrophobe où l'équilibre est atteint quasiment immédiatement occultant ainsi le régime aux temps courts.

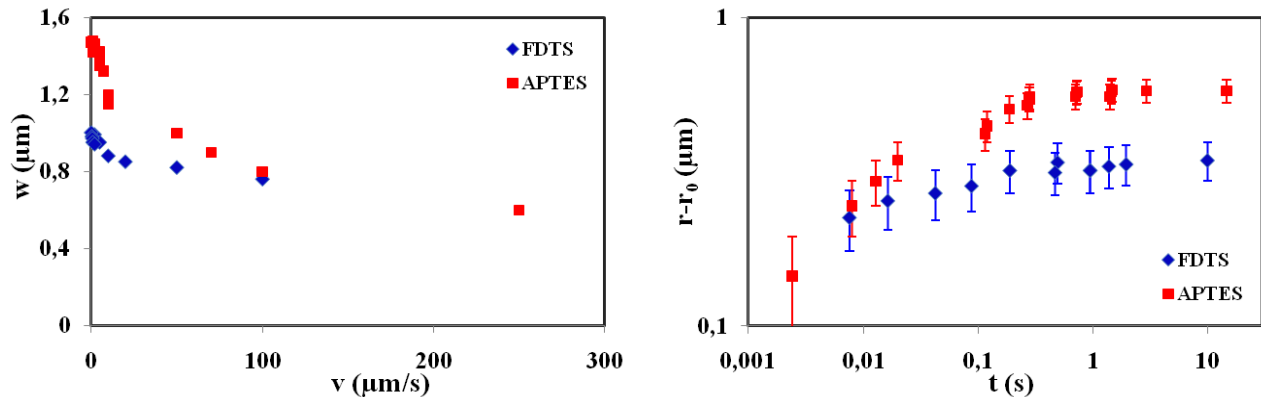


Figure 5.13 – courbes  $w(v)$  en échelle décimale et  $u(t)$  en échelle logarithmique présentant l'influence de l'angle de contact sur le substrat. Dépôts réalisés avec une pointe NADIS hydrophobe ayant un canal de 310 nm.

L'ensemble de ces résultats montre que la méthode NADIS et notamment le dépôt de lignes, permet d'étudier l'étalement de liquide à des échelles sub-micrométriques et sur une grande gamme de temps allant jusqu'à la microseconde. Il s'agit de conditions inhabituelles qui ne sont pas accessibles par d'autres méthodes expérimentales. Ainsi, nous avons observé que, dans les différentes situations expérimentales étudiées, l'évolution de la taille des lignes suit toujours une loi de puissance en  $t^{0,25 \pm 0,07}$  aux temps courts, régime qui n'a pas été décrit auparavant. Le préfacteur de cette loi dépend des propriétés de la pointe (taille du trou et mouillabilité) alors que les propriétés de surface du substrat ( $\theta_{surf}$ ) n'influencent que la saturation observée aux temps longs.

La loi de puissance  $t^{0,25}$  observée avec NADIS est différente de celle observée avec la lithographie dip pen qui est en  $t^{1/2}$  et ne présente pas de saturation [56, 205]. Ceci confirme que, pour NADIS, la largeur des lignes n'est pas liée à un phénomène de diffusion moléculaire. Nous avons vérifié par des expériences complémentaires qu'il s'agit bien d'un phénomène d'étalement de liquide.

### 5.3.3 Mécanisme de formation des lignes

Nous étudions l'origine des lignes afin de vérifier que l'évolution de leur taille représente bien la dynamique d'étalement du liquide sur la surface. Nous avons en particulier cherché à savoir si du liquide est laissé sur la surface après le passage de la pointe et également vérifier que nous ne faisons pas que déplacer une goutte de liquide non alimentée.

#### 5.3.3.1 Création d'un film mince

Nous avons étudié les caractéristiques du film liquide laissé sur la surface en reproduisant le dispositif de dépôt à l'échelle macroscopique et en déposant des nanoparticules de polystyrène.

Pour observer le déroulement des dépôts, nous reproduisons le dispositif de dépôt de lignes à l'échelle macroscopique. Ce système comprend une micropipette reliée à un micro-injecteur et montée sur un goniomètre. Le substrat est déplacé à vitesse contrôlée (par une platine Microcontrôle) lorsque le ménisque est créé entre lui et la pipette (dont l'extrémité supérieure est laissée à la pression atmosphérique). Ce montage permet d'observer latéralement le déroulement du dépôt (Figure 5.14) et confirme la création d'un film liquide laissé à l'arrière du ménisque. Ainsi, après le passage de la pointe, il ne reste qu'un film mince de liquide sur la surface (Figure 5.14). Le liquide ne s'étale donc sur la surface que sous la pointe dans la zone du ménisque. Ceci est donc en accord avec notre conversion vitesse/temps. Nous pouvons également suivre l'évolution du dépôt de dessus. Ainsi, nous avons observé que lors d'un dépôt de glycérol pur, le film créé se déstabilise et que la ligne se brise en gouttes. Ce n'est pas le cas avec les molécules qui ont une forte affinité avec la surface et donnent un angle de reculée très faible.

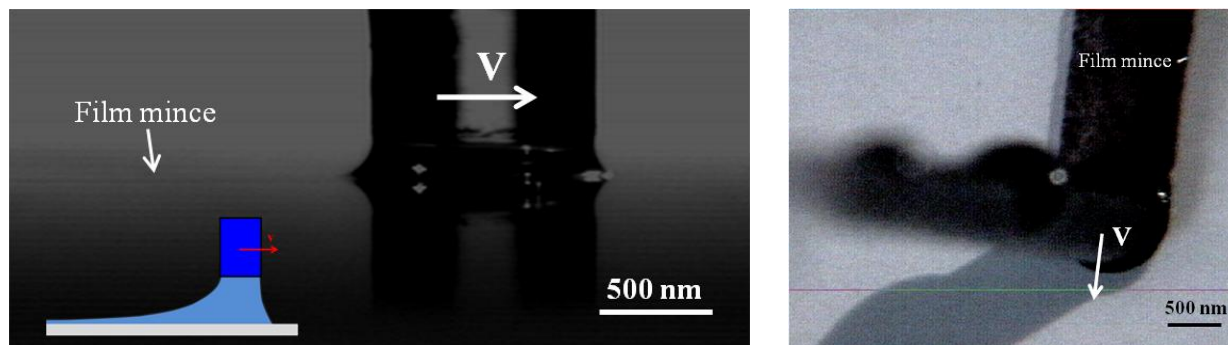


Figure 5.14 – Forme du ménisque lors du dépôt avec le dispositif macroscopique. Images de microscopie optique du profil du ménisque (gauche) et d'une vue de dessus (droite).

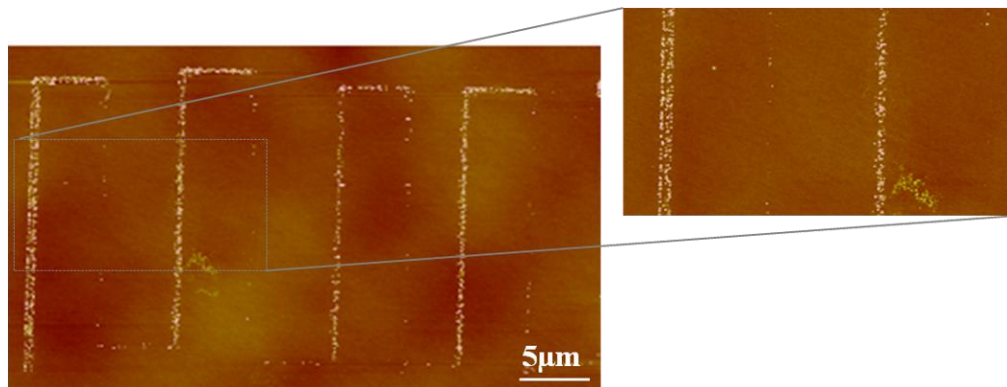
La comparaison entre les expériences macroscopiques et NADIS reste qualitative. En effet, avec le capillaire les conditions imposées au ménisque sont très différentes. La pression dans le ménisque n'est pas bien connue : la gravité non négligeable et l'écoulement de Poiseuille dans le capillaire relativement long peuvent jouer un rôle prépondérant.

Les lignes observées sont donc dues à l'apparition d'un film mince n'évoluant plus après le passage de la pointe. La création de ce film implique que les vitesses utilisées sont supérieures à la vitesse limite  $v_m$ . Dans nos conditions (vitesse de dépôt de NADIS entre 0,1 et 580  $\mu\text{m/s}$ ) cela signifie que  $v_m \leq 0,1 \mu\text{m.s}^{-1}$  (cf paragraphe 5.1.3). Si nous utilisons la théorie de de Gennes [206] (qui paraît la plus proche des expériences pour ce phénomène), nous déduisons que

$$\frac{\gamma}{9\sqrt{3}\eta \ln(L/l)} \theta_r^3 \leq 0,1 \mu\text{m.s}^{-1} \quad (5-25)$$

où  $\theta_r$  est l'angle de reculée. Ainsi, nous trouvons  $\theta_r \leq 0,06 \text{ rad} = 3,6^\circ$ . Comme expliqué précédemment, les molécules de ruthénium peuvent avoir un rôle important dans cet angle de reculée très faible.

Pour obtenir plus d'informations sur le film laissé par la goutte nous avons déposé avec NADIS des lignes de nanoparticules de polystyrène de 25 nm diluées dans du glycérol. Les images AFM des lignes créées montrent que les nanoparticules ne sont pas réparties de manière homogène mais plutôt sous forme de 2 lignes (Figure 5.15).



**Figure 5.15 – Images AFM de lignes de nanoparticules de polystyrène de 25 nm déposées avec une pointe NADIS de 400 nm de diamètre. Les vitesses utilisées sont, de la gauche vers la droite : 0,5  $\mu\text{m/s}$  ; 70  $\mu\text{m/s}$  ; 1  $\mu\text{m/s}$  ; 120  $\mu\text{m/s}$  ; 2  $\mu\text{m/s}$  ; 153  $\mu\text{m/s}$  ; 1  $\mu\text{m/s}$  et 190  $\mu\text{m/s}$ .**

De plus, sur les images AFM de phase, on observe une trace (traits bleus) plus large que les dépôts observés en topographie (traits blancs) (Figure 5.16). Ceci indique que le dépôt de liquide était plus large que la zone sur laquelle on observe les nanoparticules.

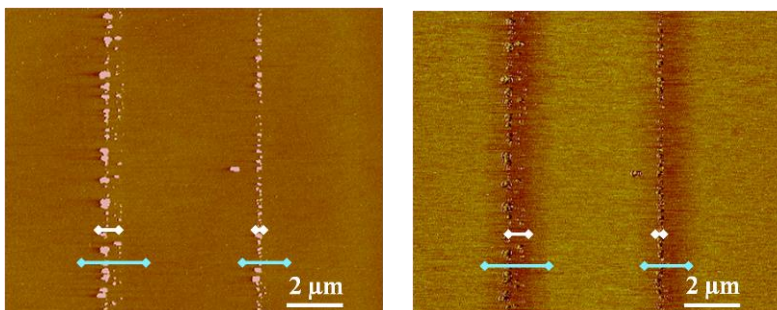


Figure 5.16 – Images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) de lignes de nanoparticules déposées avec une pointe NADIS ayant un canal de 400 nm. Les vitesses utilisées sont : 0,5 et 1  $\mu\text{m/s}$  (de gauche à droite).

L'origine de cet effet peut s'interpréter en considérant que les nanoparticules (de 25 nm de diamètre) ne peuvent pas aller jusqu'à la ligne de contact du liquide (à cause de la géométrie du coin) contrairement aux complexes de ruthénium (Figure 5.17). Nous avons reporté Figure 5.17, les tailles des lignes de nanoparticules et de ruthénium déposées avec la même pointe. On observe un décalage  $\Delta w$  constant entre les largeurs à l'équilibre observées avec les complexes de ruthénium et les nanoparticules. Ce décalage permet d'estimer l'angle de contact dans le film.

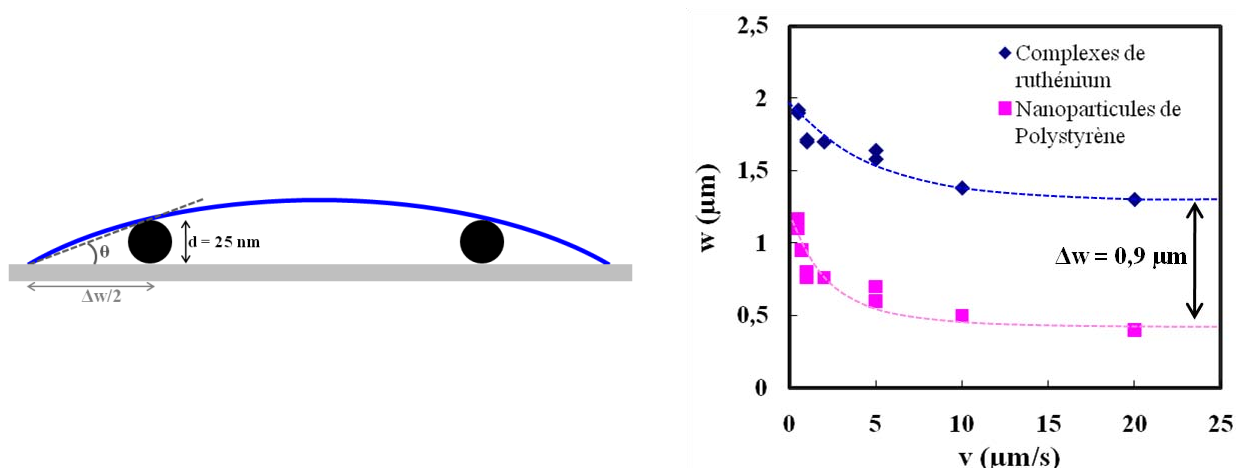


Figure 5.17 – Schéma des paramètres permettant de calculer l'angle de contact (gauche). A droite, courbes représentant la largeur des lignes obtenues avec des complexes de ruthénium et les nanoparticules de polystyrène de 25 nm.

Si nous considérons une interface droite, l'angle de contact est donné par :

$$\theta \approx \arctan\left(\frac{2d}{\Delta w}\right) \approx 0,055 \text{ rad} = 3,1^\circ \quad (5-26)$$

On obtient donc un angle de contact très faible confirmant la présence d'un film mince laissé par la goutte.

### 5.3.3.2 Alimentation du ménisque

Pour confirmer que le ménisque présent entre la pointe et la surface est alimenté en liquide, nous créons une ligne en déplaçant avec une pointe AFM standard une goutte de liquide (non alimentée) déposée sur une surface. Pour cela, des gouttes micrométriques de solution de complexes de ruthénium sont déposées sur une surface avec une pointe NADIS montée sur le montage 2 pointes. Nous y introduisons ensuite l'apex d'une pointe OMCL-RC standard (non percée) et nous déplaçons le substrat avec la table de nanopositionnement pour créer une ligne. Dans ces conditions, la ligne créée résulte du déplacement d'une goutte dont le volume est constant. Nous comparons ces résultats aux lignes écrites avec une pointe NADIS pour voir si leurs formes sont identiques. Une image AFM d'une ligne produite avec cette méthode est présentée Figure 5.18. On peut voir que la largeur et l'épaisseur de cette ligne ne restent pas constantes et que la trace s'estompe rapidement. Les lignes créées par NADIS sont au contraire très régulières et bien définies. Durant le dépôt de lignes avec NADIS, le ménisque reliant la pointe et la surface est donc alimenté en liquide à travers le canal.

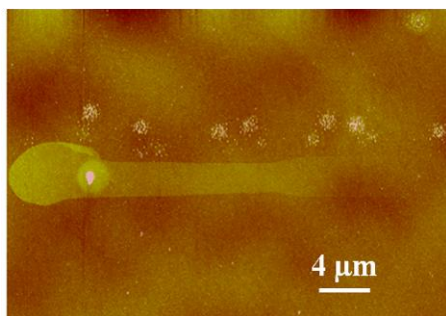


Figure 5.18 – image AFM d'une goutte non alimentée déplacée par une pointe AFM.

Ces différentes expériences permettent donc de conclure que les lignes sont dues à 2 phénomènes distincts : l'étalement de la goutte liquide sous la pointe et la formation d'un film mince. L'évolution de la largeur est due au fait que le ménisque a plus ou moins le temps de s'étaler sur la surface. Cette largeur n'évolue plus après le passage de la pointe car le ménisque ne laisse qu'un film mince dont la largeur reflète la taille de la goutte (Figure 5.19). Il est toutefois important de noter que dans le cas de NADIS la différence entre le ménisque et le film est moins évidente que dans le cas macroscopique (Figure 5.14). La différence de hauteur entre le ménisque et le film est probablement beaucoup moins importante.

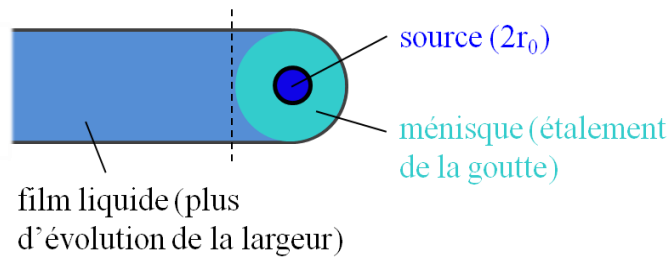


Figure 5.19 – Mécanisme de formation des lignes.

En résumé, le dépôt de lignes à partir d'une pointe en mouvement permet de caractériser l'étalement du liquide sur la surface à partir d'une source  $2r_0$ . Nous avons mis en évidence un régime original en  $t^{0,25}$  s'étendant sur plusieurs ordres de grandeur en temps suivi par une saturation. Dans la suite nous décrivons un modèle développé pour interpréter les résultats expérimentaux. Il considère l'étalement d'une goutte à partir d'une source de taille  $2r_0$ .

## 5.4 Modèle théorique

Pour décrire nos manipulations, nous nous basons sur la théorie hydrodynamique. En effet, cette théorie est mieux adaptée pour la description de l'étalement de fluides visqueux. Or les dépôts sont faits avec du glycérol, liquide relativement visqueux (1500 cP). De plus, les paramètres intervenant dans cette théorie étant macroscopiques, il est possible d'évaluer leur valeur. La théorie de cinétique moléculaire, en revanche, utilise des coefficients microscopiques ( $K_0$ ,  $\lambda$ ,  $n$ ) qui sont impossibles à estimer expérimentalement. La description continue de la matière donnée par l'hydrodynamique et, par conséquent, les équations de Navier-Stokes restent valables jusqu'à des dimensions de l'ordre du nanomètre [163, 207] et sont donc applicables à NADIS. L'étalement de liquide dans le cas de NADIS se déroule à faible nombre capillaire, faible nombre de Reynolds et gravité négligeable. Les équations de Cox-Voinov (5-9) et de de Gennes (5-15) sont donc applicables pour décrire nos expériences.

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord le cas classique de l'étalement d'une goutte d'angle de contact nul et de volume constant sur un substrat. Puis, nous proposons un nouveau modèle pour décrire la dynamique d'étalement dans les conditions originales de NADIS.

### 5.4.1 Etalement à volume constant

Le modèle de Cox-Voinov peut être appliqué pour décrire l'étalement dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, suivant les cas, différentes lois reliant le rayon de la goutte ( $r$ ) à l'angle dynamique ( $\theta$ ) peuvent être utilisées. La situation la plus fréquemment étudiée est l'étalement de petites gouttes de liquide (taille inférieure à la longueur capillaire) à volume constant sur une surface plane. La loi de Tanner décrit le comportement de telles gouttes dans le cas d'un mouillage total ( $\theta_m$  nul) [183, 208]. Dans ces conditions, l'équation (5-9) se réduit à :

$$\theta^3 = 9Ca \ln(L/l) \quad (5-27)$$

Le rayon de la goutte est relié à l'angle dynamique par la relation :  $\theta \propto \frac{4V}{\pi r^3}$ , donnant l'expression générale :

$$r(t) = \left[ \frac{10\gamma}{9\eta \ln(L/l)} \left( \frac{4V}{\pi} \right)^3 \right]^{1/10} t^{1/10} \quad (5-28)$$

L'évolution du rayon est donc donnée par  $r(t) \propto t^n$  avec  $n = 1/10$ . Cette loi a été confirmée expérimentalement [183, 209, 210]. Cependant elle n'est valable que pour de petites gouttes car l'exposant change lorsque la gravité commence à intervenir [181, 186, 209].

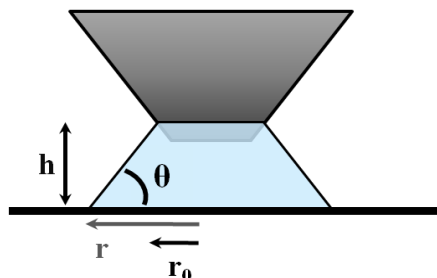
Cette loi de puissance ne correspond pas à celle obtenue expérimentalement avec NADIS. En effet, ce modèle est développé pour analyser la dynamique de mouillage dans le cas de gouttes ayant un volume fixe. Or, dans le cas de NADIS, le ménisque est alimenté en liquide, le volume ne reste donc pas constant.

### 5.4.2 Modèle d'étalement à pression constante

Les conditions originales de NADIS nous obligent à développer un nouveau modèle pour analyser nos résultats. Au chapitre 4, nous avons conclu de l'analyse des courbes de force que lors des dépôts réalisés avec des pointes ayant de grandes ouvertures ( $> 200$  nm), la pression est maintenue constante dans le ménisque. Comme les lignes ont été créées avec des pointes avec des trous larges, nous faisons l'hypothèse que le réservoir impose une pression constante dans le ménisque, égale à tout instant à la pression de Laplace du réservoir. Cette conjecture définit une nouvelle expression reliant  $r$  et  $\theta$ . Pour cela, nous faisons plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, nous travaillons à 2 dimensions et nous considérons un ménisque à pression nulle (nous discuterons de la



validité de cette hypothèse dans le paragraphe 5.5.5). Cette situation correspond à une interface liquide rectiligne comme illustré sur la Figure 5.20.



**Figure 5.20** – Schéma de la configuration décrite par notre modèle.  $r_0$  est le rayon de la zone mouillée sur la pointe,  $r$  est le rayon sur la surface,  $h$  est la hauteur du ménisque et  $\theta$  l'angle de contact.

La relation reliant le rayon et l'angle de contact est :

$$\tan \theta \approx \theta = \frac{h}{r - r_0} = \frac{h}{u} \quad (5-29)$$

où  $r_0$  est le rayon du ménisque sur la pointe (considéré constant),  $u = r - r_0$  et  $h$  est la hauteur du ménisque. En insérant cette relation dans l'équation de Cox- Voinov, on obtient :

$$\left(\frac{h}{u}\right)^3 - \theta_m^3 = 9Ca \ln(L/l) = \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{dr}{dt} \quad \text{or} \quad \frac{dr}{dt} = \frac{du}{dt} \quad (5-30)$$

$$\left(\frac{h}{u}\right)^3 - \theta_m^3 = \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{du}{dt} \quad (5-31)$$

Cette équation différentielle fixe l'évolution de la taille des lignes dans le temps et la relie à l'angle microscopique  $\theta_m$ .

Le modèle de de Gennes donne une relation ressemblante :

$$\left(\frac{h}{u}\right) \left( \left(\frac{h}{u}\right)^2 - \theta_e^2 \right) = 6Ca \ln(L/l) = \frac{6\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{du}{dt} \quad (5-32)$$

### 5.4.3 Résolution de l'équation

Les 2 approches se ressemblant beaucoup, nous avons choisi d'approfondir uniquement celle de Cox-Voinov mais, nous montrerons dans la suite une comparaison des résultats donnés par ces 2 équations.

### 5.4.3.1 Résolution analytique en mouillage total

L'équation (5-32) est une équation non linéaire qui peut être résolue analytiquement si l'angle microscopique  $\theta_m$  est nul. L'équation se simplifie alors et devient :

$$\left(\frac{h}{u}\right)^3 = \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{du}{dt} \quad (5-33)$$

$$dt = \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} u^3 du \quad (5-34)$$

Nous avons maintenant une équation linéaire qui peut être intégrée en prenant comme conditions initiales  $u(t=0) = 0$ . On obtient alors :

$$u = r - r_0 = at^{1/4} \quad \text{avec } a = \left(\frac{4h^3\gamma}{9\eta \ln(L/l)}\right)^{1/4} \quad (5-35)$$

On trouve une loi de puissance en  $t^{1/4}$  en accord avec les observations expérimentales aux temps courts. La Figure 5.11 présente la comparaison de résultats expérimentaux et des courbes obtenues avec l'expression (5-35). Pour tracer les courbes théoriques, la valeur de  $r_0$  est obtenue à partir des courbes expérimentales  $r(v)$ , dont  $r_0$  est l'asymptote horizontale aux vitesses élevées (pour la pointe non traitée,  $r_0 = 390$  nm et quand la pointe est hydrophobe  $r_0 = 380$  nm), la pointe est donc très peu mouillée. La hauteur du ménisque n'est pas connue, nous l'utilisons donc comme paramètre ajustable. Nous avons ajusté le préfacteur  $a$  pour avoir le meilleur accord avec les données expérimentales. Pour la pointe non traitée le coefficient  $a$  est :  $a_1 = 0,7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/4}$  correspondant à  $h_1 = 56$  nm et pour la pointe hydrophobe :  $a_2 = 0,52 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/4}$  correspondant à  $h_2 = 38$  nm. La partie de la pointe mouillée par le liquide est donc plus petite lorsqu'elle est hydrophobe.

Les courbes expérimentales et calculées sont en bon accord pour les temps faibles, cependant la fonction  $at^{1/4}$  ne sature pas aux temps longs.

### 5.4.3.2 Résolution numérique

Lorsque  $\theta_m$  est non nul, nous résolvons numériquement l'équation (5-31) avec Matlab. Pour cela, l'équation est mise sous la forme :

$$dt = \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{u^3}{h^3 - \theta_m^3 u^3} du \quad (5-36)$$

$$t = \int_0^{u(t)} \frac{9\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{u^3}{h^3 - \theta_m^3 u^3} du \quad (5-37)$$

Pour faire cette intégration, nous effectuons une itération sur les valeurs de  $u$ , et nous calculons avec la fonction *quadl* (fonction d'intégration) la valeur du temps associée à chaque valeur de  $u$  (programme en annexe 3).

La Figure 5.21 présente l'évolution de  $u(t)$  en utilisant les caractéristiques du glycérol, viscosité  $\eta = 1,5$  Pa.s et tension de surface  $\gamma = 0,063$  N/m et en fixant  $h = 34$   $\mu\text{m}$  et  $\theta_m = 0,35$  rad =  $20^\circ$ . Cette courbe illustre le comportement de la solution  $u(t)$  de l'équation (5-37) mais n'a pas été tracée pour correspondre aux résultats expérimentaux (les valeurs de  $h$  et  $\theta_m$  étant choisies arbitrairement).

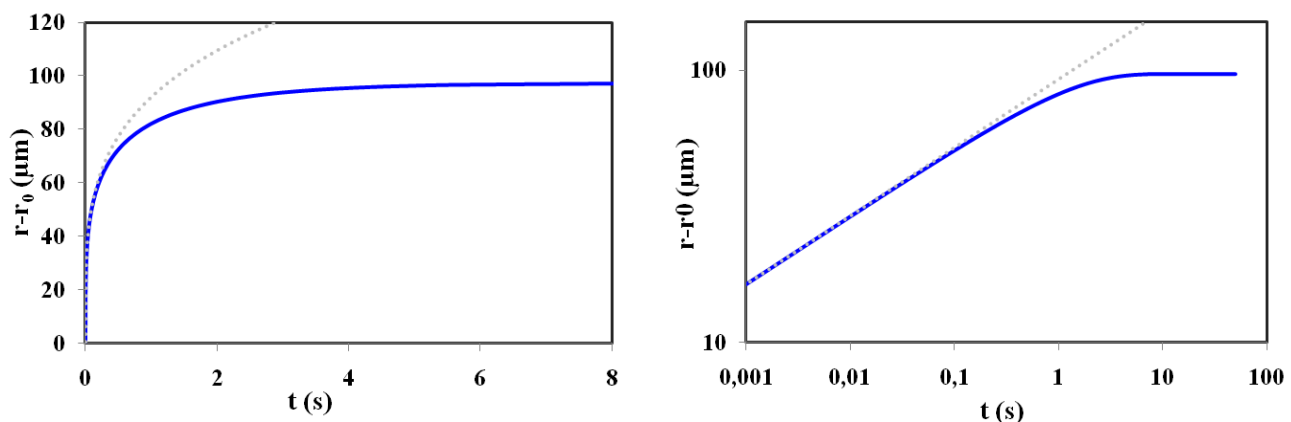


Figure 5.21 – En bleu : courbes obtenues avec Matlab en résolvant l'équation (5-37), les paramètres utilisés sont :  $h = 34$   $\mu\text{m}$ ,  $\theta_m = 35$  rad =  $20^\circ$ ,  $\eta = \eta_{\text{glycérol}} = 1,5$  Pa.s,  $\gamma = \gamma_{\text{glycérol}} = 0,063$  N/m et  $\ln(L/l) = 10$ . Courbe grise en pointillés : courbe obtenue avec l'équation  $u = at^{1/4}$  en calculant la valeur de  $a$  avec l'expression (5-35).

Cette courbe présente les mêmes caractéristiques que la courbe expérimentale, une évolution en  $t^{1/4}$  pour les temps courts (comme le montre la courbe en pointillés gris qui représente la fonction  $at^{1/4}$ ) et une saturation aux temps longs. Il existe donc 2 régimes asymptotiques, un aux temps courts en  $t^{1/4}$  et une asymptote horizontale aux temps longs.

Aux temps courts, le terme  $\theta_m^3$  est négligeable et l'équation se résume donc à l'expression décrivant le mouillage total (5-33) dont la solution est :

$$u(t) = \left( \frac{4h^3 \gamma}{9\eta \ln(L/l)} \right)^{1/4} t^{1/4} \quad (5-35)$$

Aux temps courts, la courbe  $u(t)$  a donc une asymptote en  $t^{1/4}$  dont le coefficient multiplicateur est  $a = \left( \frac{4h^3\gamma}{9\eta \ln(L/l)} \right)^{1/4}$ . Ainsi, aux temps courts, les dynamiques d'étalement en mouillage partiel et en mouillage total sont confondues.

Aux temps longs, lorsque l'équilibre est atteint  $\frac{h}{u} = \theta = \theta_m$  et donc  $\frac{du}{dt} = 0$ . L'asymptote horizontale qui définit la valeur finale de  $u$  est donc donnée par  $u = \frac{h}{\theta_m}$ .

A partir de l'expression des 2 régimes asymptotiques, nous pouvons déterminer le temps  $\tau$  de début du régime stationnaire (Figure 5.22). Il s'agit du temps caractéristique d'étalement du liquide.

$$\frac{h}{\theta_m} = \left( \frac{4h^3\gamma}{9\eta \ln(L/l)} \right)^{1/4} \tau^{1/4} \quad (5-38)$$

$$\tau = \frac{h}{\theta_m^4} \frac{9\eta \ln(L/l)}{4\gamma} = \frac{h}{\theta_m^4} \beta \quad (5-39)$$

Le temps  $\tau$  est donc proportionnel à  $h$ , ce qui signifie que la saturation se produit plus tard pour une pointe hydrophile (plus mouillée) que pour une pointe hydrophobe. Il dépend également de  $\theta_m$  montrant que l'angle de contact microscopique a une grande influence non seulement sur l'état final du système, mais également sur le temps mis pour atteindre l'équilibre.

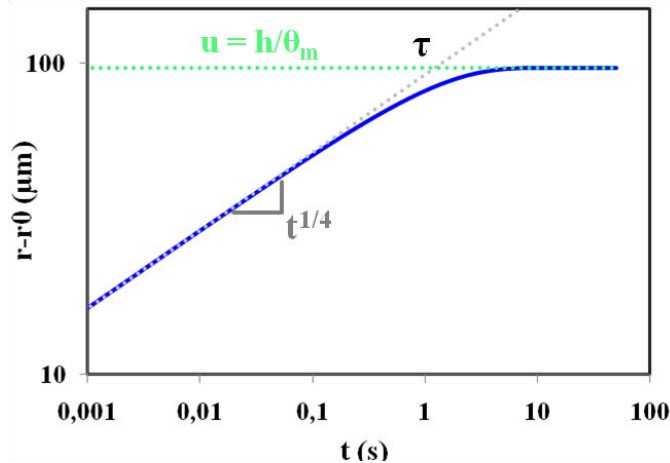


Figure 5.22 – Régimes asymptotiques de  $u(t)$

La solution  $u(t)$  trouvée avec le modèle présente donc une loi de puissance en  $t^{1/4}$ . En effectuant le même changement de variables que pour les données expérimentales nous pouvons déduire la relation  $u(v)$ . Ainsi :

$$\begin{aligned}
 u &\propto t^{1/4} \\
 u &\propto \left(\frac{w}{v}\right)^{1/4} \\
 u^{3/4} &\propto v^{-1/4} \\
 u &\propto v^{-1/3}
 \end{aligned} \tag{5-40}$$

De même pour l'angle dynamique :

$$\begin{aligned}
 u &\propto t^{1/4} \\
 \text{or } \theta &= \frac{h}{u} \\
 \text{donc } \theta &\propto t^{-1/4}
 \end{aligned} \tag{5-41}$$

Ainsi, le modèle donne une dynamique qui ne dépend que des propriétés de la pointe ( $h$ ) aux temps courts. Les propriétés de la surface interviennent uniquement dans le régime de saturation. Les propriétés de la solution numérique sont donc en accord qualitatif avec les observations expérimentales. Nous pouvons donc maintenant l'appliquer pour décrire plus quantitativement nos expériences.

## 5.5 Interprétation des résultats expérimentaux

Nous disposons de données expérimentales permettant d'observer l'influence des propriétés des différents éléments (pointe et substrat). Nous vérifions donc que le modèle décrit dans la section précédente permet de reproduire ces variations en employant des paramètres raisonnables.

### **5.5.1 Influence des propriétés de la pointe**

Nous avons testé dans un premier temps l'influence des propriétés de la pointe. Dans le modèle, celles-ci interviennent uniquement au travers du paramètre  $h$  qui définit la hauteur du ménisque et donc la géométrie et la mouillabilité de la pointe. La Figure 5.23 montre qu'une augmentation de  $h$

entraîne l'augmentation des préfacteurs  $a$  des asymptotes  $at^{1/4}$  aux temps courts et des valeurs finales de  $u$  aux temps longs. On observe également que lorsque  $h$  augmente, le temps  $\tau$  augmente.

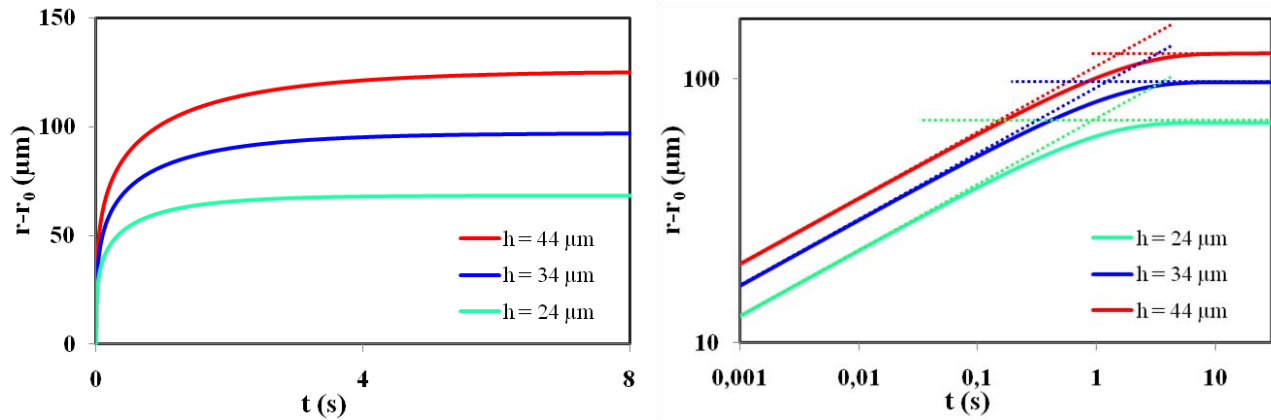
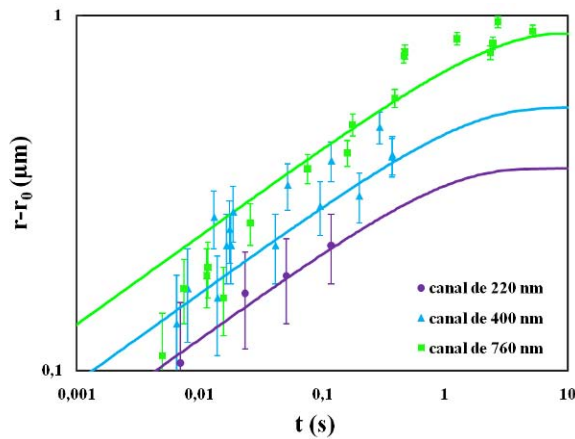


Figure 5.23 – Courbes théoriques. Influence de la hauteur du ménisque. Courbes  $u(t)$  obtenues pour trois  $h$  différents,  $h = 24 \mu\text{m}$ ,  $h = 34 \mu\text{m}$ ,  $h = 44 \mu\text{m}$ , les autres paramètres restant inchangés,  $\theta_m = 0,35 \text{ rad} = 20^\circ$ ,  $\ln(L/l) = 10$ ,  $\eta = 1,5 \text{ Pa.s}$ ,  $\gamma = 0,063 \text{ N/m}$ .

### 5.5.1.1 Influence de la taille du canal

Nous comparons d'abord la courbe théorique et les résultats expérimentaux déjà présentés sur la Figure 5.9 (dépôt de complexes de ruthénium avec 3 points différents sur un substrat traité APTES). Nous rappelons que pour pouvoir tracer  $r-r_0(t)$  nous avons déterminé  $r_0$  sur les courbes  $w(v)$  ( $r_0 = 390 \text{ nm}$  pour le canal de  $760 \text{ nm}$  (de diamètre),  $r_0 = 200 \text{ nm}$  pour celui de  $400 \text{ nm}$  et  $r_0 = 70 \text{ nm}$  pour celui de  $220 \text{ nm}$ ). La valeur de  $r_0$  déduite des courbes correspond donc bien au rayon du canal sauf pour la dernière pointe où est  $r_0$  inférieur à la taille du trou. Cependant ceci peut s'expliquer par une asymétrie de la pointe.

La Figure 5.24 montre que le modèle décrit bien les mesures expérimentales. Afin d'être cohérents avec le fait que le substrat est le même dans les 3 cas nous avons ajusté les 3 courbes en utilisant le même angle de contact  $\theta_m = 0,062 \text{ rad}$  et la même valeur de  $\ln(L/l) = 10$ . Nous avons fait varier uniquement la hauteur du ménisque ( $h$ ) pour tenir compte des différences de géométries des apex des pointes. Les valeurs utilisées sont  $h = 23 \text{ nm}$  pour la pointe de  $220 \text{ nm}$ ,  $h = 29 \text{ nm}$  pour la pointe de  $400 \text{ nm}$  et  $h = 56 \text{ nm}$  pour celle de  $760 \text{ nm}$ . Le modèle décrit bien l'ensemble des résultats en faisant varier le seul paramètre  $h$  dont les valeurs sont cohérentes avec la géométrie des pointes.



**Figure 5.24 – Modélisation des résultats expérimentaux. Courbes en échelle logarithmique avec les incertitudes. Les points présentent les données expérimentales et les courbes en traits pleins le modèle.**

### 5.5.1.2 Influence des propriétés de surface de la pointe

Une autre manière d'étudier l'influence de  $h$  expérimentalement consiste à comparer des dépôts faits sur le même substrat avec une même pointe ayant subi des traitements de surface différents. Les courbes expérimentales déjà présentées Figure 5.11 ont été ajustées par le modèle en faisant seulement varier le paramètre  $h$ . Le substrat étant le même que dans le cas précédent (Figure 5.24), nous avons gardé les mêmes valeurs :  $\theta_m = 0,062$  rad et  $\ln(L/l) = 10$ . Un très bon accord entre le modèle et les expériences est encore trouvé en utilisant  $h = 56$  nm et  $h = 40$  nm. Il faut également rappeler que nous avons fixé  $r_0 = 390$  nm pour la pointe non traitée et  $r_0 = 380$  nm pour la pointe hydrophobe. Les évolutions de  $h$  et  $r_0$  sont liées puisque le ménisque suit la forme de la pyramide. Les coefficients que nous avons employés respectent bien la relation  $\Delta r_0 = \Delta h \tan \alpha$  ( $\alpha$  demi-angle au sommet de la pointe).

Aux temps très courts ( $t < 10$  ms) on observe une déviation entre le modèle et les mesures expérimentales dans le cas de la pointe hydrophile. Cet écart est limité et apparaît dans une région où les barres d'erreur sont relativement importantes.

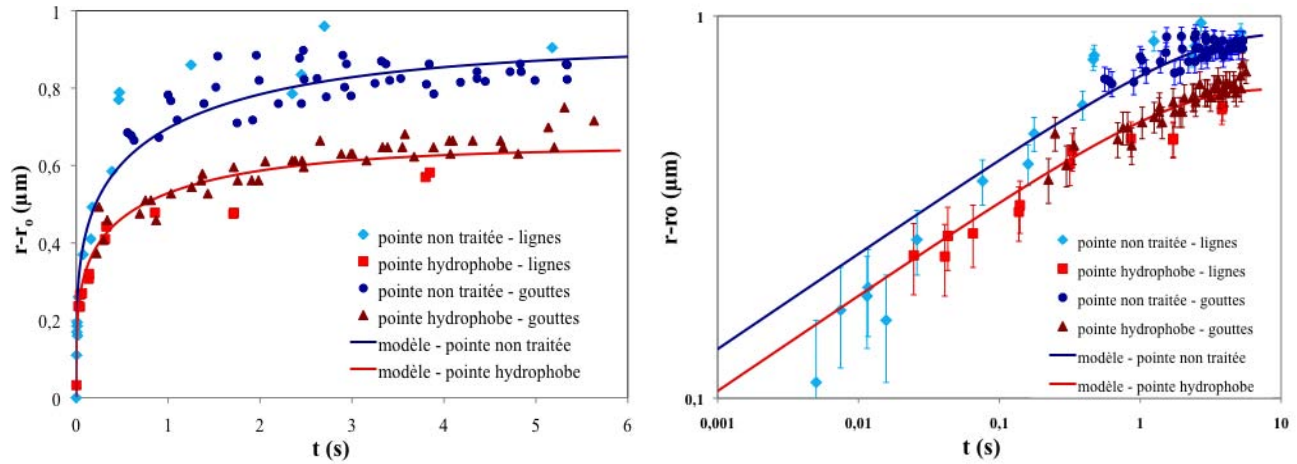


Figure 5.25 – Comparaison du modèle et des courbes expérimentales pour des dépôts de lignes et de gouttes réalisés avec la même pointe sans traitement chimique de surface et hydrophobe (canal de 760 nm).

### 5.5.2 Influence des propriétés de surface du substrat

L'influence des propriétés de surface du substrat intervient dans le modèle au travers de l'angle de contact microscopique. La Figure 5.26 présente des exemples de courbes  $u(t)$  obtenues pour différentes valeurs de  $\theta_m$ . Lorsque  $\theta_m$  augmente, l'équilibre est atteint plus tôt ( $\tau$  diminue) entraînant une diminution de la valeur finale de  $r-r_0$ . D'autre part, pour les temps courts, les 3 courbes sont confondues comme déjà évoqué à partir de l'étude des régimes asymptotiques (équation (5-33)). Les propriétés du substrat interviennent donc uniquement dans la valeur finale de  $u$ , qui est d'autant plus vite atteinte ( $\tau$  plus petit) que  $\theta_m$  est grand.

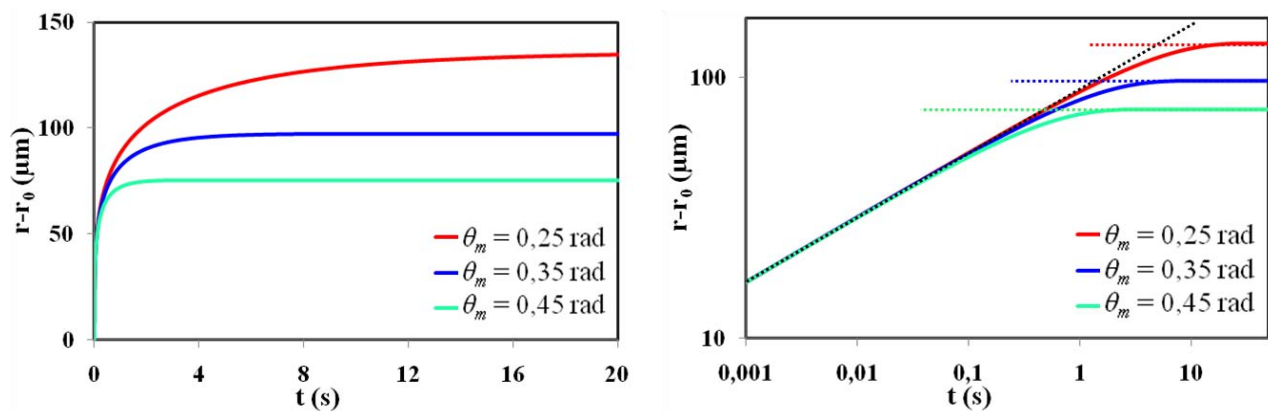


Figure 5.26 – Influence de l'angle de contact microscopique. Courbes  $u(t)$  obtenues pour trois  $\theta_m$  différents,  $\theta_m = 0,25 \text{ rad} = 14^\circ$ ,  $\theta_m = 0,35 \text{ rad} = 20^\circ$ ,  $\theta_m = 0,45 \text{ rad} = 25^\circ$  les autres paramètres restant inchangés,  $h = 34 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\ln(L/l) = 10$ ,  $\eta = 1,5 \text{ Pas}$ ,  $\gamma = 0,063 \text{ N/m}$ .



Pour confronter ces conclusions aux expériences, nous avons modélisé les résultats obtenus lors du dépôt de lignes sur des substrats de mouillabilités différentes (déjà présentés Figure 5.13). Rappelons que ces manipulations ont été faites avec la même pointe (canal de 310 nm) ayant les mêmes propriétés de surface. Les courbes  $r-r_0(t)$  ont été obtenues en prenant  $r_0 = 155$  nm. Les courbes modélisées ont été tracées en utilisant les mêmes coefficients ( $h = 52$  nm et  $\ln(L/l) = 10$ ) sauf pour l'angle d'équilibre. Pour la surface hydrophobe (FDTS) nous avons fixé,  $\theta_m = 0,154$  rad =  $9^\circ$  et pour la surface APTES  $\theta_m = 0,09$  rad =  $5,2^\circ$  (légèrement supérieur à l'angle employé pour décrire les autres expériences sur substrat APTES). La Figure 5.26 montre un très bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales. Comme attendu, l'angle de contact sur la surface hydrophobe est supérieur à celui de la surface APTES, mais il reste cependant toujours faible par rapport aux mesures macroscopiques.

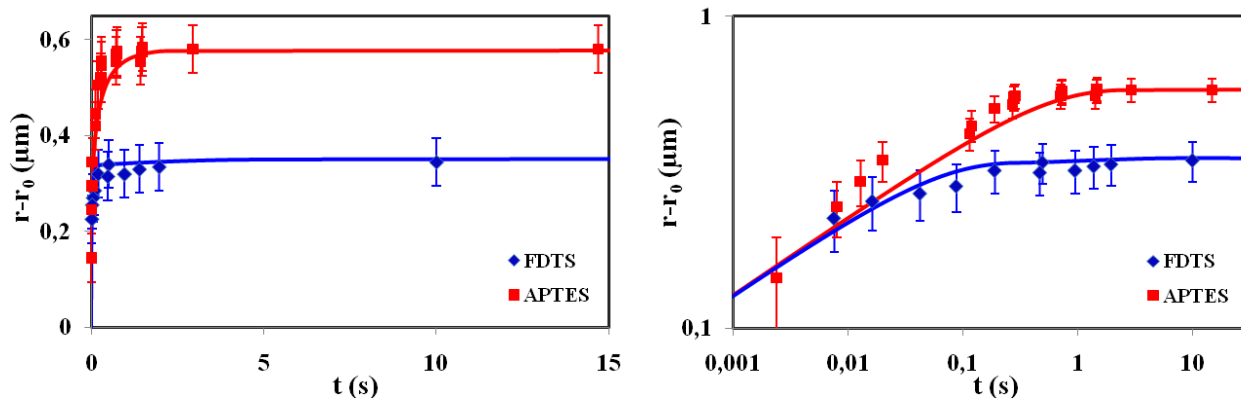


Figure 5.27 – Influence des propriétés de surface du substrat sur la dynamique de mouillage. Dépôts de lignes dans les mêmes conditions (même solution, même pointe (canal de 310 nm) sans traitement) mais sur des substrats différents (APTES et FDTS).

### 5.5.3 Influence du paramètre $\ln(L/l)$

Le paramètre  $\ln(L/l)$  définit les longueurs macroscopiques  $L$  (taille de la goutte) et microscopiques  $l$  de coupure. Elles ont été introduites pour supprimer la divergence des contraintes visqueuses au niveau de la ligne de contact. Ces longueurs de coupure interviennent dans de nombreux modèles décrivant le comportement d'un fluide mais restent toujours très mal définies [181]. Leur valeur dépend des échelles intervenant durant le mouillage.  $\ln(L/l)$  est donc considéré comme un paramètre ajustable. Pour modéliser nos expérimentations nous l'avons fixé à 10 comme fréquemment trouvé dans la littérature. La Figure 5.28 présente l'influence de ce paramètre sur l'évolution de  $u(t)$ .

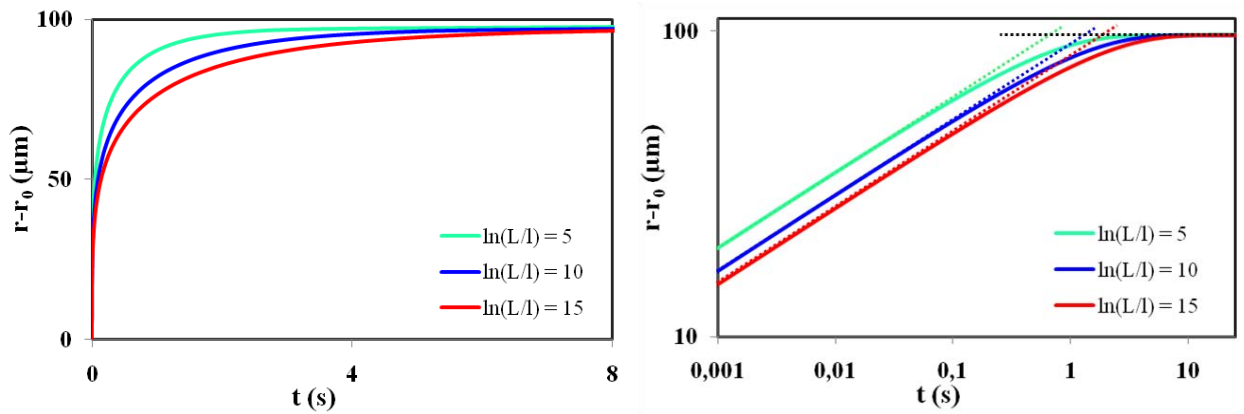


Figure 5.28 – Influence des longueurs de coupe.

La valeur finale de  $u$  ne dépend pas de  $\ln(L/l)$ , seule la dynamique aux temps courts est décalée. Lorsque ce paramètre est augmenté, le préfacteur  $a$  de l'asymptote  $at^{1/4}$  diminue et donc le temps de saturation  $\tau$  augmente. Aucuns résultats expérimentaux ne correspondent à la variation de ce paramètre, nous ne pouvons donc pas faire de comparaison.

Les longueurs de coupures interviennent dans la formule uniquement à travers un terme logarithmique, aussi leur influence est faible. Pour NADIS, d'après la géométrie du système, on s'attendrait plutôt à  $\ln(L/l) \approx 7$  (en prenant  $L$  de l'ordre du micromètre et  $l$  du nanomètre). Dans le modèle nous avons choisi d'utiliser la valeur la plus retrouvée dans la littérature,  $\ln(L/l) = 10$ , correspondant à  $L = 22000 l$ .

Le modèle développé donne donc des courbes  $u(t)$  en accord avec les observations expérimentales. Nous voulons donc vérifier les hypothèses que nous avons faites pour l'obtenir.

#### 5.5.4 Discussion des paramètres

Les différents paramètres apparaissant dans l'expression gouvernant la dynamique d'étalement sont : le rayon du ménisque sur la pointe  $r_0$ , l'angle microscopique  $\theta_m$ , la hauteur du ménisque  $h$ , la tension de surface de la solution  $\gamma$  et sa viscosité  $\eta$ . Nous discutons la validité des valeurs de ces coefficients utilisées pour décrire les résultats expérimentaux.

### 5.5.4.1 Propriétés de la solution

La solution utilisée pour analyser la dynamique d'étalement est une solution de complexes de ruthénium (concentration de 16 mM) dans un mélange de glycérol et d'eau (10 : 1 en volume). Dans le modèle, les propriétés de la solution interviennent à travers la viscosité et la tension de surface. Nous avons utilisé pour ces paramètres les valeurs correspondant au glycérol pur alors que la présence d'eau et de ruthénium ont certainement des conséquences sur les propriétés de la solution. Nous avons choisi de garder la viscosité du glycérol car nous ne connaissons pas la quantité exacte d'eau dans la solution. En effet, l'eau présente dans le mélange s'évapore très rapidement mais dans un même temps, l'humidité de l'air entraîne une hydratation du glycérol. Ainsi, l'ajout d'eau dans le glycérol entraîne certainement une diminution de la viscosité de la solution [211, 212] qui n'est pas quantifiable. En résumé, la viscosité réelle de la solution est certainement inférieure à celle du glycérol, cependant comme nous ne connaissons pas sa valeur exacte nous gardons celle du glycérol pur.

De même, nous avons utilisé la tension de surface du glycérol pur. Cette approximation est moins gênante car la tension de surface de l'eau (73 mN/m) est proche de celle du glycérol (63 mN/m).

### 5.5.4.2 Taille du ménisque

Le ménisque présent entre la pointe et la surface est de taille nanométrique,  $r_0$  et  $h$  ne sont donc pas mesurables. Cependant,  $r_0$  n'est pas un paramètre ajustable. En effet,  $r_0$  est le rayon du ménisque aux temps très courts ou aux vitesses très élevées (interface rectiligne). Sa valeur est donc déterminée à partir des courbes expérimentales de  $w(v)$ . Dans la plupart des cas, la valeur de  $r_0$  est trouvée égale ou légèrement supérieure au rayon du canal montrant que la pointe est très peu mouillée. En effet les pointes utilisées ne sont pas hydrophiles. Pour la pointe dont le canal mesure 220 nm de diamètre, nous avons trouvé  $r_0 = 70$  nm, soit  $r_0$  inférieur au rayon de l'ouverture. Nous attribuons cette valeur de  $r_0$  à la forme irrégulière de l'extrémité de la pointe (Figure 5.29). En raison d'un défaut de centrage du canal, une des arêtes est proéminente. Le ménisque peut alors être confiné autour de cette seule arête et avoir une taille inférieure au diamètre du canal.

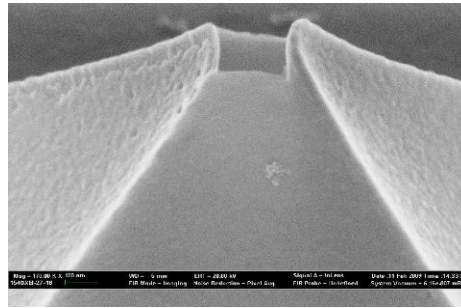


Figure 5.29 – Image MEB de la pointe ayant un canal de 220 nm.

Une fois que  $r_0$  est déterminé, une estimation de la hauteur peut être faite. En effet, une valeur de  $r_0$  très proche de la taille du canal implique que la pointe est très peu mouillée et donc que  $h$  est petit ( $< 100$  nm). Les dépôts sont faits en mode contact avec l'apex de la pointe qui touche la surface.  $h$  est donc la hauteur de la partie mouillée de la pointe. Les évolutions de  $h$  sont donc liées à la géométrie précise de la pointe et à  $r_0$ .

Les dépôts ont été réalisés avec des pointes soit hydrophobes (traitées au dodécane-thiol), soit de mouillabilité intermédiaire (sans traitement). Ceci explique donc que les valeurs de  $h$  employées soient faibles (inférieures à 56 nm). De plus, nous trouvons bien que  $h$  diminue lorsque la pointe est traitée hydrophobe.

Ainsi,  $r_0$  peut être déterminé (avec une incertitude d'environ 50 nm) sur les courbes  $w(v)$  et même si la valeur exacte de  $h$  n'est pas mesurable expérimentalement, les valeurs déduites des modélisations sont compatibles avec la géométrie des pointes.

### 5.5.4.3 Angle de contact microscopique

Le couple substrat/solution intervient dans la formule (5-31) par l'intermédiaire de l'angle d'équilibre microscopique  $\theta_m$ . La détermination de  $\theta_m$  est très difficile en raison de la courbure de l'interface près de la ligne de contact. On utilise donc en général l'angle de contact macroscopique. La valeur de cet angle détermine le régime d'équilibre du système (Figure 5.30).

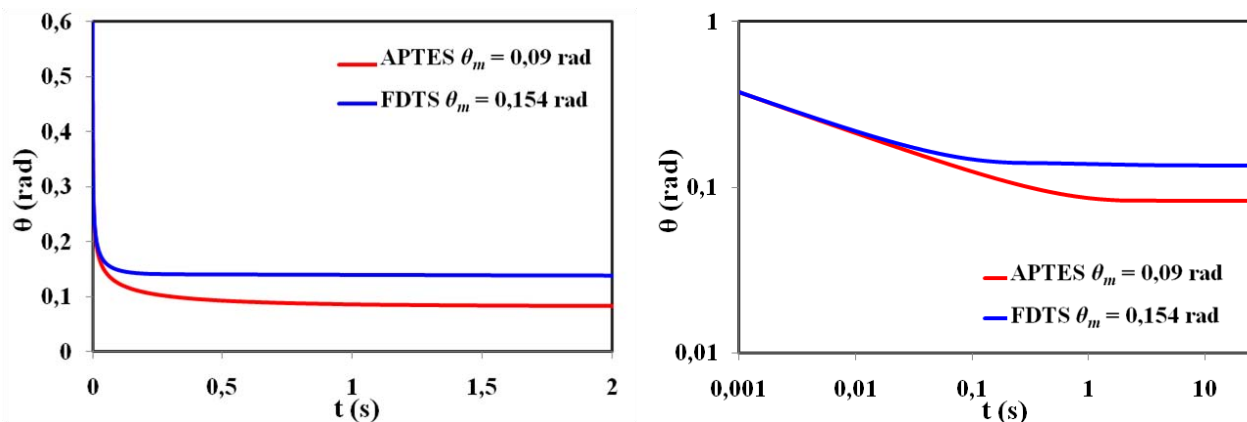


Figure 5.30 – Evolution de l’angle de contact en fonction du temps pour 2 valeurs de  $\theta_m$  différentes. Courbes en échelles décimales et logarithmiques obtenues avec le modèle utilisé pour les résultats expérimentaux de la Figure 5.27. L’équilibre est atteint lorsque  $\theta = h/u = \theta_m$ .

La mesure macroscopique de l’angle de contact de la solution donne un angle de contact d’avancée d’environ  $50^\circ$  sur une surface APTES et de  $90^\circ$  sur une surface FDTS. Dans le modèle les angles  $\theta_m$  utilisés pour décrire les expériences sont de  $0,062 \text{ rad} = 3,55^\circ$  et  $0,09 \text{ rad} = 5,2^\circ$  pour l’APTES et  $0,154 \text{ rad} \approx 9^\circ$  pour le FDTS. Ces valeurs sont donc très inférieures aux mesures macroscopiques. Pour expliquer cette différence, plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Tout d’abord, les valeurs des angles macroscopiques apparents et microscopiques peuvent être différentes (courbure de l’interface). Ceci n’a jamais été reporté mais pourrait jouer un rôle important aux échelles auxquelles nous travaillons. La seconde hypothèse est que les complexes de ruthénium modifient le comportement de la ligne de contact et donc l’angle de contact. Ceci est vérifié expérimentalement sur les angles de reculée, mais rien n’indique que les complexes changent l’angle d’avancée qui est celui intervenant dans le modèle. Enfin, l’incertitude sur les valeurs de la viscosité peut également introduire des erreurs importantes sur la détermination de  $\theta_m$ . Néanmoins il est important de noter que la valeur de  $\theta_m$  déduite des ajustements coïncide avec la valeur d’angle de contact du film laissé après le passage de la pointe déterminée à partir des dépôts de nanoparticules (paragraphe 5.3.3.1).

Il serait important de vérifier expérimentalement ces hypothèses mais ce n’est pas une chose facile. Des expériences de dépôt de liquides ioniques effectuées in situ dans un microscope électronique pourraient apporter beaucoup de réponses. Il s’agit toutefois de manipulations très difficiles et longues qui n’ont pas pu être effectuées durant cette thèse.

### 5.5.5 Hypothèses du modèle

Pour développer le modèle nous avons fait différentes hypothèses que nous reprenons maintenant pour apporter une justification.

#### 5.5.5.1 Hypothèse de pression constante

Dans le modèle, nous avons supposé que la pression du ménisque est constante. Cette hypothèse découle d'expériences montrant que le ménisque est alimenté en liquide et des conclusions du chapitre 4. En effet, nous avons montré que le transfert de liquide réalisé avec un canal large ( $> 200$  nm) se fait à pression constante (définie par la pression de Laplace du réservoir). Les dépôts de lignes étant réalisés avec des ouvertures larges, nous avons considéré que ces résultats étaient également applicables ici. Cette hypothèse suppose que l'écoulement dans le canal est rapide et ne constitue pas le mécanisme limitant conduisant à une réduction de largeur lorsque la vitesse augmente. Nous avons évalué cette hypothèse en considérant un écoulement de Poiseuille dans le canal. Ainsi, le débit  $Q$  est donné par la relation :

$$Q = \frac{\pi r_0^4}{8\eta L} \Delta p \quad (5-42)$$

où  $r_0$  est le rayon du canal,  $L$  sa longueur,  $\eta$  la viscosité du fluide et  $\Delta p$  la pression. En considérant que l'épaisseur du film créé est la hauteur  $h$  du ménisque, nous pouvons calculer le débit nécessaire (fortement surestimé) :

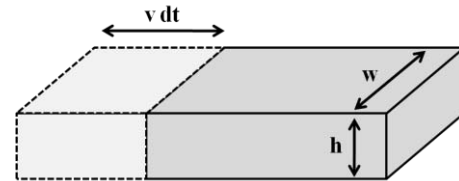


Figure 5.31- Schéma du volume considéré pour calculer le débit.

$$Q = hwv = \frac{hw^2}{t} = \frac{\pi r_0^4}{8\eta L} \Delta p \quad (5-43)$$

Ainsi, la largeur de la ligne créée par un débit de Poiseuille est :

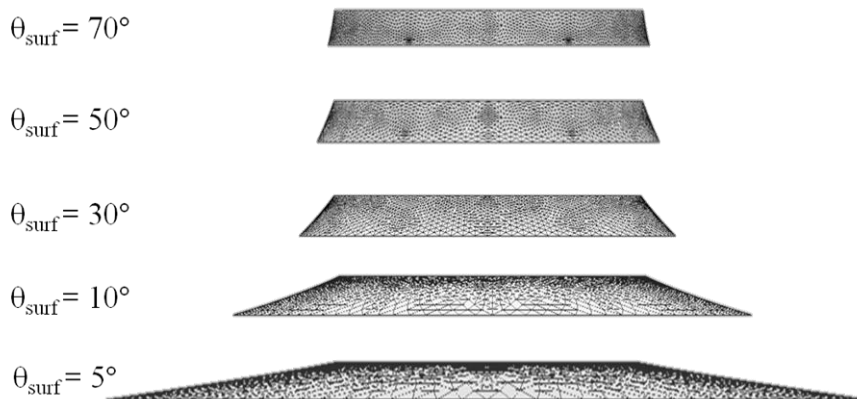
$$w = \sqrt{\frac{\pi r_0^4 \Delta p}{8\eta L h} t} \quad (5-44)$$

Cette relation ne correspond pas à la loi de puissance observée. D'autre part, les largeurs de lignes obtenues en appliquant les paramètres du modèle ( $h$ ,  $r_0$  et  $\Delta p$ ) sont supérieures aux largeurs mesurées avec au minimum un ordre de grandeur d'écart. L'écoulement à travers le canal n'est donc pas

limitant et l'hypothèse d'un étalement à pression constante dans le ménisque semble donc valable. Un autre argument en faveur de notre hypothèse est la valeur constante de la largeur à grande vitesse qui n'est pas compatible avec un flux limité dans le canal.

### 5.5.5.2 Relation $r(\theta)$

Pour développer notre modèle nous avons considéré un ménisque à 2D ayant une pression de Laplace nulle. Cela implique une interface liquide-gaz rectiligne. Pour vérifier cette hypothèse, nous modélisons précisément la forme du ménisque en 3D avec Surface Evolver. La forme du ménisque est obtenue avec un programme dans lequel nous imposons un rayon de contact sur la pointe ( $r_0$ ) et un angle de contact sur la surface. Nous calculons pour une même hauteur de ménisque ( $h$ ), le rayon de contact sur la surface ( $r$ ) associé à différents angles de contact ( $\theta$ ) en gardant une pression constante. La Figure 5.32 présente les profils obtenus avec une pression de Laplace de 6300 Pa (pression de Laplace du réservoir). Dans nos hypothèses, ces profils correspondraient à ceux obtenus durant un dépôt donné. On observe que les sections de l'interface sont quasiment rectilignes en accord avec notre hypothèse.



**Figure 5.32 – profils de ménisques de glycérol calculés avec Surface Evolver en imposant un rayon de contact  $r_{ip} = r_0$  et un angle sur la surface  $\theta_{surf} = \theta$ . Les paramètres utilisés sont :  $r_0 = 380$  nm,  $h = 56$  nm et  $\Delta p = 6300$  Pa.**

L'hypothèse de l'interface rectiligne à 2D signifie que nous considérons une pression nulle dans le modèle. Or nous avons estimé dans le chapitre 4 que cette pression est de 6300 Pa. Nous complétons donc l'observation des profils par une comparaison des résultats obtenus pour une pression nulle et une pression de 6300 Pa. Les courbes correspondantes, présentant l'évolution de  $u$  en fonction de  $\theta$  pour une hauteur fixée, sont données Figure 5.33. Les 2 courbes sont quasiment semblables, il y a seulement une différence pour les angles faibles (inférieurs à  $7^\circ$ ).

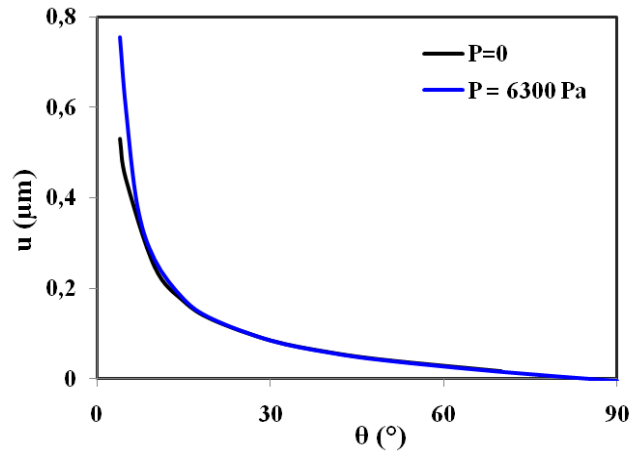


Figure 5.33 – Comparaison de l'évolution de la taille en fonction de  $\theta$  pour une pression nulle et une pression de 6300 Pa. Les paramètres utilisés sont :  $r_{ip} = r_0 = 380$  nm,  $h = 56$  nm.

Cette différence de pression a donc une faible influence sur l'étalement du liquide, ce qui valide notre approximation d'une pression nulle dans le ménisque. Nous avons également approximé, dans l'hypothèse d'une interface rectiligne, la relation  $\theta = \text{atan}(h/u)$  par  $\theta = h/u$ . Les courbes de  $u(\theta)$  obtenue à partir de Surface Evolver et des relations  $\theta = h/u$  et  $\theta = \text{atan}(h/u)$  sont reportées Figure 5.34.

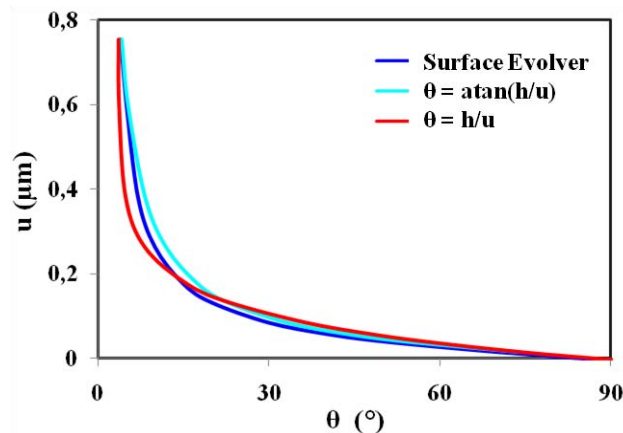


Figure 5.34 – Comparaison des courbes  $u(\theta)$  obtenues directement avec Surface Evolver, avec  $\theta = \text{atan}(h/u)$  et  $\theta = h/u$ .

L'erreur relative de la courbe  $\theta = \text{atan}(h/u)$  par rapport à la courbe Surface Evolver est inférieure à 20 %. L'erreur de la courbe  $\theta = h/u$  est supérieure (55 % pour un angle de 70°). Cependant, en introduisant les différentes formes de  $u(\theta)$  dans la résolution numérique afin de déterminer les lois  $u(t)$  correspondantes, nous obtenons des courbes ne différant qu'aux temps courts avec une différence inférieure à 5 % pour les temps supérieurs à 50 ms (Figure 5.35). La dynamique de



mouillage aux temps longs et en particulier la valeur finale de  $u$  restent les mêmes. Simplement, pour  $\theta = \text{atan}(h/u)$ ,  $at^{1/4}$  n'est plus une asymptote aux temps très courts (inférieurs à 10 ms). L'expression  $\theta = \text{atan}(h/u)$  décrit donc mieux le profil de l'interface, cependant, les erreurs restent minimes et l'expression  $\theta = h/u$  nous a permis de définir simplement des régimes asymptotiques.

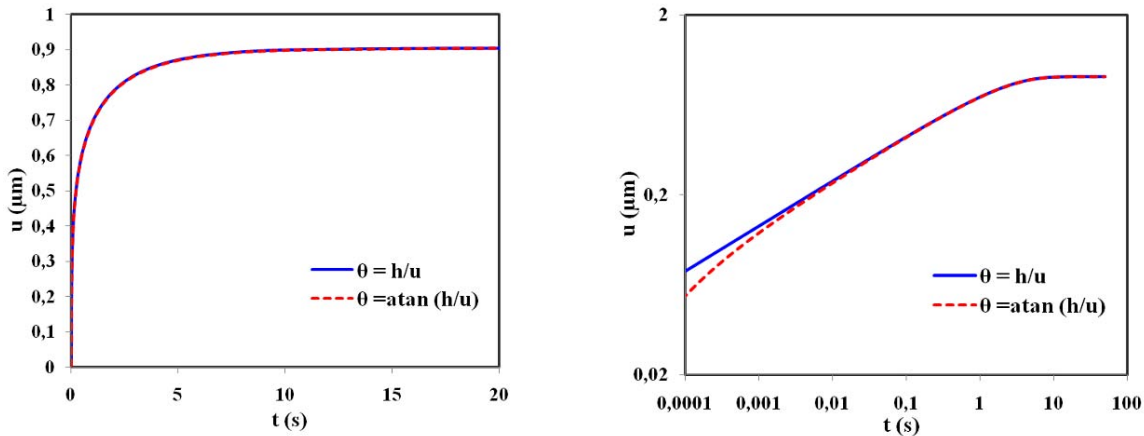


Figure 5.35 – Comparaison des courbes  $u(t)$  obtenues en utilisant  $\theta = \text{atan}(h/u)$  et  $\theta = h/u$ .

### 5.5.5.3 Théorie de la dynamique de mouillage

Nous avons privilégié la théorie hydrodynamique et en particulier l'équation de Cox-Voinov pour décrire nos résultats expérimentaux.

Les équations régissant la dynamique de mouillage de Cox-Voinov et de de Gennes sont très semblables (en  $\theta^3$ ), nous avons donc supposé que les différences entre ces modèles seraient minimes. La résolution numériquement de l'équation découlant de la théorie de de Gennes est très proche de celle provenant de Cox-Voinov et peut donc être faite pour comparer les résultats. L'équation générale appliquée à NADIS devient :

$$\left(\frac{h}{u}\right)\left(\left(\frac{h}{u}\right)^2 - \theta_e^2\right) = \frac{6\eta \ln(L/l)}{\gamma} \frac{du}{dt} \tag{5-32}$$

La Figure 5.36 présente la comparaison des dynamiques déduites de modèles de Cox-Voinov et de de Gennes. Les différences sont négligeables que ce soit pour les temps courts ou longs. On peut donc utiliser les théories de Cox-Voinov ou de de Gennes indifféremment pour modéliser nos mesures expérimentales.

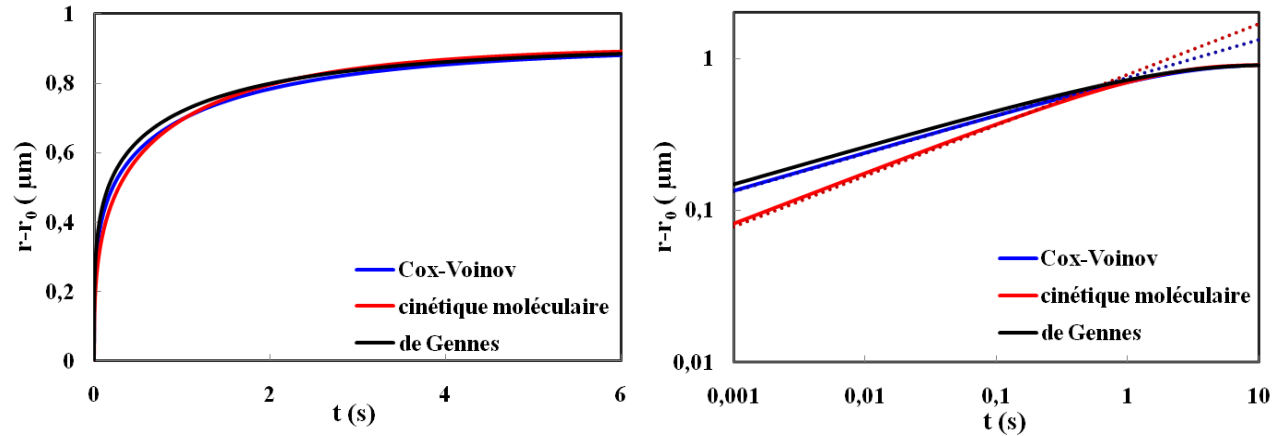


Figure 5.36 – comparaison des équations de Cox-Voinov, de de Gennes et de cinétique moléculaire. Les courbes de Cox-Voinov et de de Gennes ont été tracées avec les mêmes coefficients (coefficients utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux) et la courbe de cinétique moléculaire en calculant le coefficient pour avoir le meilleur accord avec les autres modèles.

Nous avons écarté la théorie de cinétique moléculaire, cependant, comme pour la théorie de de Gennes nous pouvons résoudre numériquement l'équation découlant de ce modèle pour comparer le résultat obtenu. L'équation générale régissant la dynamique d'étalement appliquée à notre situation est :

$$\frac{du}{dt} = \frac{K_0 \lambda}{2nk_B T} \gamma \left( \theta_e^2 - \left( \frac{h}{u} \right)^2 \right) \quad (5-45)$$

La courbe obtenue à partir de cette formule est également représentée sur la Figure 5.36. Pour tracer cette courbe nous avons considéré le coefficient  $\frac{K_0 \lambda}{nk_B T}$  comme un paramètre ajustable. Pour que

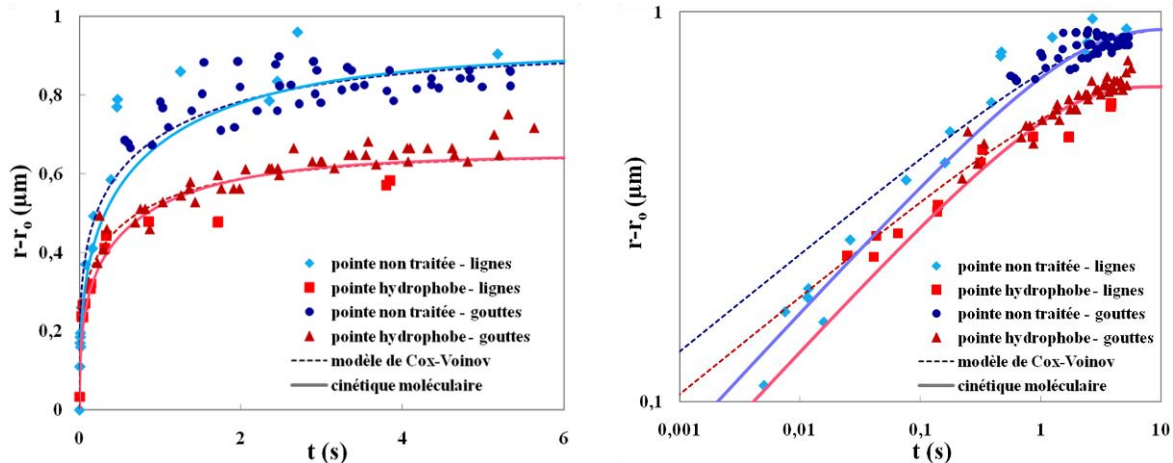
l'accord avec les autres modèles soit bon, nous avons fixé  $\frac{K_0 \lambda}{nk_B T} \gamma = 1,2 \cdot 10^{-4} m.s^{-1}$ . Aux temps longs,

ce modèle donne des valeurs très proches de celles des 2 autres modèles. En revanche, aux temps courts la loi de puissance est différente,  $r-r_0 \propto t^{1/3}$ . Cette loi de puissance pourrait convenir aux temps courts pour décrire nos expériences puisque nous avons évalué l'exposant  $1/4$  avec une incertitude de  $\pm 0,07$ . La Figure 5.37 présente les courbes précédentes des modèles de Cox-Voinov et de la cinétique moléculaire comparées aux résultats expérimentaux. Les courbes de cinétique moléculaires sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Aux temps courts, pour la pointe hydrophile, la courbe de cinétique moléculaire semble même mieux décrire les expériences.

Cependant, cette courbe a été obtenue en considérant  $\frac{K_0 \lambda}{nk_B T} \gamma$  comme un paramètre ajustable. Il

semble que les valeurs employées soient raisonnables, en effet l'étude de la dynamique d'étalement d'un mélange de glycérol (90%) et d'eau a donné  $K_0 = 0,3539$  MHz et  $\lambda = 0,6414$  nm [213]. Ainsi,

$$\frac{K_0 \lambda^3}{k_B T} \gamma = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1} \text{ soit une différence de } 10 \text{ par rapport à notre coefficient.}$$



**Figure 5.37 – Modèle de cinétique moléculaire. Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle. Les spots représentent les résultats expérimentaux, les courbes en traits pleins le modèle de cinétique moléculaire et celles en pointillés le modèle de Cox-Voinov.**

Les hypothèses que nous avons faites pour développer notre modèle semblent donc justifiées. L'influence de la pression sur la forme du ménisque est négligeable et permet donc de considérer une pression nulle. De plus, à 3D, le profil du ménisque montre une interface rectiligne. La relation  $\theta = h/u$  est donc adéquate. En ce qui concerne le choix de la théorie de base pour notre modèle, étant donné les barres d'erreur, les différents modèles permettent de décrire les expériences. Cependant, nous avons privilégié l'approche hydrodynamique dont les paramètres sont plus facilement mesurables expérimentalement que ceux de la théorie de cinétique moléculaire.

## 5.6 Conclusion

Le dépôt de lignes avec NADIS nous a permis d'étudier la dynamique de mouillage dans des conditions originales. En effet, l'étalement du ménisque se fait à pression constante, à des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde et à des dimensions sub-micrométriques. Ces conditions étant inédites, nous avons développé un nouveau modèle basé sur la théorie hydrodynamique. Les approximations simplificatrices que nous avons faites (et vérifiées), nous ont permis d'obtenir une

équation simple décrivant l'évolution de la taille du ménisque en fonction du temps et de l'angle microscopique. Les courbes déduites de ce modèle présentent un très bon accord avec l'ensemble des données expérimentales et reproduisent très bien l'influence des différents paramètres avec toutefois un décalage entre les valeurs d'angles de contact déduites du modèle et les valeurs macroscopiques. Cette étude pourrait être généralisée au cas de l'écriture avec un stylo à encre qui ne semble pas avoir fait l'objet d'études à l'échelle macroscopique. Les matériaux poreux (tels que le papier) couramment utilisés peuvent néanmoins complètement modifier la dynamique.



# Conclusion

Cette thèse apporte une contribution à l'exploitation expérimentale et théorique de la méthode de nanolithographie NADIS. Nous nous sommes efforcés de montrer l'originalité et l'intérêt de cette méthode en développant différentes applications et études.

Les précédents travaux réalisés sur ce dispositif s'étaient essentiellement concentrés sur l'étude des performances en termes de taille à partir d'un système modèle, en faisant varier les différents paramètres expérimentaux. Nous avons étendu ces analyses à d'autres matériaux dans le cadre de différentes applications visant à prouver les performances expérimentales de NADIS. Les exemples présentés sont tous justifiés par la démonstration d'aspects différents de cette technique.

Dans un premier temps, le dépôt de solutions de complexes de ruthénium fortement concentrées nous a permis de visualiser les dimensions des gouttes créées. Ainsi, l'optimisation des paramètres de dépôt a permis d'atteindre une résolution ultime de 45 nm qui se rapproche des dimensions obtenues avec dip pen. L'intégration d'une table de nanopositionnement à l'AFM D3000 et le développement de logiciels de pilotage permettent de contrôler précisément le positionnement des dépôts et de créer une grande diversité de formes (spots, lignes...). Ces dépôts ont également donné lieu par la suite à des interprétations théoriques.

L'utilisation directe de solutions liquides laisse une grande liberté quant au choix du matériau utilisé ouvrant ainsi la voie à des applications nombreuses et variées. En effet, l'indépendance du dépôt vis-à-vis du soluté a été démontrée en utilisant des objets plus volumineux (protéines et nanoparticules). Nous avons ainsi pu déposer 4 types de protéines sur des surfaces traitées différemment en employant le même protocole. Quelle que soit la protéine utilisée, les mêmes dimensions ont été obtenues prouvant que la taille des spots ne dépend pas du soluté. Une étude par fluorescence de l'activité biologique des biomolécules immobilisées a été réalisée et a montré qu'au moins une des

protéines n'a pas été dénaturée. Cette conservation de l'activité biologique peut donc donner lieu à des applications en biologie.

Le dépôt de nanoparticules a lui rendu possible la visualisation du nombre d'objets par dépôt et ainsi d'adapter les conditions expérimentales (concentration de la solution et caractéristiques de la pointe) pour atteindre le dépôt d'objet unique. Plusieurs réseaux complets d'une ou deux nanoparticules par spot ont été obtenus prouvant la reproductibilité de l'immobilisation d'une particule unique. Cependant, les conditions précises du dépôt restent à étudier et il serait également intéressant d'utiliser de plus petites particules pour exploiter les effets nouveaux spécifiques à ces dimensions.

Au-delà de l'immobilisation de nano-objets sur des surfaces, NADIS est également un outil très performant pour manipuler de faibles volumes de liquide (jusqu'à l'attolitre). En utilisant du liquide ionique, nous avons pu nous affranchir du phénomène d'évaporation pour imager à l'AFM l'interface liquide. Ces observations rendent possible des études systématiques de la tension de ligne et de la structure proche de la ligne de contact qui restent mal comprises. De plus, dans le but d'améliorer la résolution d'imagerie, des pointes comportant un nanotube de carbone à leur apex développées au CEMES pourraient être utilisées. Les dépôts de liquide ionique avec NADIS ont également été utilisés pour connecter des nanocanaux biologiques (virus du tabac) dans le but d'initier un flux à l'intérieur du tube. L'expérience préliminaire présentée a permis de montrer la faisabilité du dépôt des 2 gouttes aux extrémités de nanocanaux démontrant ainsi la précision nanométrique de positionnement accessible avec NADIS (environ 50 nm). Aucun écoulement n'a cependant pu être observé à cause de la taille trop importante des gouttes créées. Cette méthode de dépôt permet donc de réaliser des connexions microfluidiques en s'affranchissant des étapes complexes de lithographie habituellement nécessaires pour passer de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique et permet ainsi d'éviter d'endommager les objets fragiles tels que des nanocanaux biologiques.

Enfin, des résultats très exploratoires obtenus en cherchant à créer des lignes de polymères ont mis en évidence la limitation des formes réalisables liées à l'utilisation de liquide. Ces expériences donnent accès à l'instabilité de Rayleigh-Plateau à l'échelle sub-micrométrique et offrent donc la possibilité d'analyses plus poussées pour étudier l'effet des forces à longue portée.

Ce large éventail d'applications prouve le caractère polyvalent de NADIS et ouvre la voie à la réalisation de dispositifs plus complexes. Cependant, la maîtrise totale de cette technique passe par la compréhension du processus de dépôt. Dans la suite, nous nous sommes donc concentrés sur

l'exploitation des résultats expérimentaux pour analyser les mécanismes de dépôt. Il s'agit d'un processus complexe qui comprend le transfert de liquide à travers le canal et son étalement sur la surface.

L'étude des courbes de force de retrait enregistrées lors du dépôt de gouttes nous a donné des informations sur les mécanismes de transfert de liquide. En effet, l'allure des forces exercées sur la pointe par le pont liquide varie fortement en fonction des conditions expérimentales (taille du canal et propriétés de surface de la pointe et du substrat). Leur modélisation prenant en compte différentes conditions aux limites (rayons ou angles de contact constants) et contraintes (volume ou pression constant) a été réalisée avec le logiciel Surface Evolver par une méthode énergétique. Les principales situations ont été reproduites quantitativement et 2 régimes distincts ont été mis en évidence. Pour les canaux très étroits (35 nm), le volume du ménisque reste constant tout au long du retrait de la pointe alors que pour une ouverture large, le ménisque est alimenté en liquide à travers le canal permettant ainsi de maintenir une pression constante. Une étude approfondie des effets des conditions aux limites et contraintes sur la force capillaire exercée par le ménisque a pu être effectuée grâce à ce seul système en faisant varier les différents paramètres expérimentaux (propriétés de surface et taille du canal). Les courbes de force dont l'allure diffère fortement selon les situations, constituent donc un contrôle en temps réel du dépôt permettant d'adapter les paramètres expérimentaux (espacement, temps de contact).

Ces courbes de force ont également été exploitées pour proposer une description des propriétés mécaniques d'un nanoménisque. Cette étude a mis en évidence l'importance des conditions aux limites et des contraintes sur la valeur de la raideur du ménisque. La formule proposée permet de décrire les ménisques de tailles finies ou non contraints. La question récurrente des longueurs de coupure à introduire dans les modèles de mouillage a ainsi été abordée. Cette problématique est très complexe car elle nécessite une description allant de l'échelle nanométrique au macroscopique. NADIS et les pointes nanotubes représentent un moyen unique d'étudier en détail ces problématiques. Dans la suite, il est également envisageable d'utiliser ces systèmes pour faire des études en dynamique (en mode oscillant) et d'observer directement le ménisque au microscope électronique en transmission avec du liquide ionique.

Finalement, NADIS nous a donné accès à la dynamique de mouillage à l'échelle sub-micrométrique et pour des temps de l'ordre de la milliseconde. Nos expériences ont permis d'observer une dynamique d'étalement originale, se déroulant à pression constante. Le modèle proposé reproduit



bien les résultats expérimentaux et en particuliers les différents régimes : la loi de puissance en  $t^{1/4}$  aux temps courts et la saturation aux temps longs. L'influence des différents paramètres a également été retrouvée quantitativement. Les résultats obtenus avec le modèle proposé permettent d'envisager son application à l'échelle macroscopique pour décrire le processus d'écriture.

Ces analyses ont donc montré que NADIS est un outil unique pour étudier les forces capillaires et le mouillage à l'échelle sub-micrométrique qui ouvre de larges perspectives car il s'agit d'un régime difficilement accessible par d'autres méthodes.

# Annexe 1. Programme Surface Evolver

Programme Surface Evolver utilisé pour modéliser un ménisque à pression constante entre une pointe conique et une surface plane. Sur la pointe, un angle de contact constant est imposé tandis que le rayon de la ligne de contact est fixé sur le substrat.

```
// pointe_cone.fe
// Liquid between conical tip and a surface
// This file uses explicit facets on the sphere
// to define volume and contact tension, instead
// of edge integrals.

// physical constants,
parameter S_TENSION= 1 // liquid surface tension
parameter SOLDER_DENSITY= 1 //
gravity_constant 0 //
parameter tip_contact_angle = 30 // contact angle on tip
parameter r_surf = 0.5 // radius of lower pad
parameter surf_contact_angle = 16 // contact angle on surface
parameter height = 0.3 // height of upper pad
parameter tip_height = 0.6 // height of tip
parameter z0 = 0.01 // distance between surface and tip
parameter incr_z = 0.01 // variation oh height

parameter cone_angle = 38.3 // half angle of the cone

#define r_tip tip_height*tan(cone_angle*pi/180)
#define WALLT -S_TENSION*cos(surf_contact_angle*pi/180)
#define tip_tension -S_TENSION*cos(tip_contact_angle*pi/180)

constraint 1
formula: z = 0

constraint 2 // for contact angle on the surface
formula: x^2 + y^2 = r_surf^2

constraint 3 // contact facets on cone
formula: x^2 + y^2 - (z -z0)^2*tan(cone_angle*pi/180)^2 = 0
```

```
constraint 30 // contact facets on cone
formula: x^2 + y^2 - (z -z0)^2*tan(cone_angle*pi/180)^2 = 0
```

```
constraint 4 // for display of the tip
formula: x^2 + y^2 - (z -z0)^2*tan(cone_angle*pi/180)^2 = 0
```

## Vertices

```
//vertices of the low pad
1  r_surf*cos(0*pi/3)  r_surf*sin(0*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
2  r_surf*cos(1*pi/3)  r_surf*sin(1*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
3  r_surf*cos(2*pi/3)  r_surf*sin(2*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
4  r_surf*cos(3*pi/3)  r_surf*sin(3*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
5  r_surf*cos(4*pi/3)  r_surf*sin(4*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
6  r_surf*cos(5*pi/3)  r_surf*sin(5*pi/3)  0  constraints 1,2 fixed
// vertices of the up pad
7  r_surf*cos(0*pi/3)  r_surf*sin(0*pi/3)  height  constraint 30
8  r_surf*cos(1*pi/3)  r_surf*sin(1*pi/3)  height  constraint 30
9  r_surf*cos(2*pi/3)  r_surf*sin(2*pi/3)  height  constraint 30
10 r_surf*cos(3*pi/3)  r_surf*sin(3*pi/3)  height  constraint 30
11 r_surf*cos(4*pi/3)  r_surf*sin(4*pi/3)  height  constraint 30
12 r_surf*cos(5*pi/3)  r_surf*sin(5*pi/3)  height  constraint 30
//the center of low pad
13 0 0 z0  fixed
//to show the lower half sphere
14 r_tip*cos(0*pi/3)  r_tip*sin(0*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
15 r_tip*cos(1*pi/3)  r_tip*sin(1*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
16 r_tip*cos(2*pi/3)  r_tip*sin(2*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
17 r_tip*cos(3*pi/3)  r_tip*sin(3*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
18 r_tip*cos(4*pi/3)  r_tip*sin(4*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
19 r_tip*cos(5*pi/3)  r_tip*sin(5*pi/3)  tip_height+z0  constraint 4 fixed
20 0 0 0  tip_height+z0  constraint 4 fixed
//the surface
21 -1.2*r_surf  -1.2*r_surf  0  fixed
22 1.2*r_surf  -1.2*r_surf  0  fixed
23 1.2*r_surf  1.2*r_surf  0  fixed
24 -1.2*r_surf  1.2*r_surf  0  fixed
```

## Edges

```
//the edges of the lower pad
1  1 2  constraints 1,2
2  2 3  constraints 1,2
3  3 4  constraints 1,2
4  4 5  constraints 1,2
5  5 6  constraints 1,2
6  6 1  constraints 1,2
//outside edges of the upper pad
7  7 8  constraint 30
8  8 9  constraint 30
9  9 10 constraint 30
10 10 11 constraint 30
11 11 12 constraint 30
12 12 7  constraint 30
//the vertical edges
13 1 7
14 2 8
15 3 9
```

```

16  4  10
17  5  11
18  6  12
31  7 13  constraint 3 fixed
32  8 13  constraint 3 fixed
33  9 13  constraint 3 fixed
34 10 13  constraint 3 fixed
35 11 13  constraint 3 fixed
36 12 13  constraint 3 fixed
//to show the tip
37 14 15  constraint 4 fixed
38 15 16  constraint 4 fixed
39 16 17  constraint 4 fixed
40 17 18  constraint 4 fixed
41 18 19  constraint 4 fixed
42 19 14  constraint 4 fixed
43 14 20  constraint 4 fixed
44 15 20  constraint 4 fixed
45 16 20  constraint 4 fixed
46 17 20  constraint 4 fixed
47 18 20  constraint 4 fixed
48 19 20  constraint 4 fixed
//to show the surface
49 21 22  constraint 1  fixed no_refine
50 22 23  constraint 1  fixed no_refine
51 23 24  constraint 1  fixed no_refine
52 24 21  constraint 1  fixed no_refine

Faces
// defined by oriented edge loops to have outward normal
// the vertical faces
1  1 14 -7 -13 tension S_TENSION
2  2 15 -8 -14 tension S_TENSION
3  3 16 -9 -15 tension S_TENSION
4  4 17 -10 -16 tension S_TENSION
5  5 18 -11 -17 tension S_TENSION
6  6 13 -12 -18 tension S_TENSION
//the faces associated with constraint on tip
13  7 32 -31  constraint 3 fixed tension tip_tension // for tip contact angle
14  8 33 -32  constraint 3 fixed tension tip_tension
15  9 34 -33  constraint 3 fixed tension tip_tension
16 10 35 -34  constraint 3 fixed tension tip_tension
17 11 36 -35  constraint 3 fixed tension tip_tension
18 12 31 -36  constraint 3 fixed tension tip_tension
//to show the tip
19  37 44 -43  constraint 4 color red tension 0  fixed
20  38 45 -44  constraint 4 color red tension 0  fixed
21  39 46 -45  constraint 4 color red tension 0  fixed
22  40 47 -46  constraint 4 color red tension 0  fixed
23  41 48 -47  constraint 4 color red tension 0  fixed
24  42 43 -48  constraint 4 color red tension 0  fixed

//to show the surface
25  49 50 51 52  constraints 1 no_refine color green tension 0 fixed

Bodies // defined by oriented face list
1  1 2 3 4 5 6  13 14 15 16 17 18  pressure 0.1

read

```

```

hessian_normal
unfix vertex where id>=7 and id<=12 // were fixed by being on fixed edges
//t .01 // get rid of some stuff

// to set contact tension to proper value for given angle
angle := 90 // set this angle in degrees
settension := { set facet tension (-S_TENSION*cos(angle*pi/180)) where
                 on_constraint 3;
               }
// to set contact tension to proper value for given angle
angle := 90 // set this angle in degrees
settension := { set facet tension (-S_TENSION*cos(angle*pi/180)) where
                 on_constraint 30;
               }
// do this to stop red sphere refining
fixred := { set facet no_refine where color == lightgray;
            set edge ee no_refine where max(ee.facet,color==lightgray) == 1;
          }

// For high enough contact angles, the bulge is unstable to bulging to
// one side. Use this to detect instability. If there are negative
// eigenvalues, use "saddle" to move off saddle point.
detect := { convert_to_quantities; // since gravity involved
            eigenprobe 0; // see if any negative eigenvalues
          }

// Commands to change chip position smoothly.
read "change_am.cmd"

// Commands to calculate forces, using the change commands.
read "force.cmd"

// A script to evolve to completion at each refinement, and print
// energy and force info to different files
script := { g10; u; V; V;
            r; u; V; V; V; V; V;
            g5; u; V; V;
            r; u; V; V;
            g 22;
            g 12;
            r; g300; calc_zf; printf "%g %17.15g %17.15g\n",z0, zforce,
body[1].volume >> "force.out";
printf "%17.15g\n",zforce >> "zforce.out";
printf "%g\n",z0>> "z0.out";
foreach vertex where id==1 do printf "%g %f %f %f\n",id,x,y,z >> "rsur.out";
foreach vertex where id==7 do printf "%g %f %f %f\n",id,x,y,z >> "rtip.out";}

}
// Increment z0 et optimize
incr := {{new_z0 := z0 + incr_z; change_z0;
         g5;
         g200; u; V; V; u; V; V; u; V; V; V; V;
         hessian; hessian; calc_zf; printf "%g %17.15g %17.15g\n",z0, zforce,
body[1].volume >> "force.out";
printf "%17.15g\n",zforce >> "zforce.out";
printf "%g\n",z0>> "z0.out";

```

```
{foreach vertex where id==1 do printf "%g %f %f %f\n",id,x,y,z >> "rsur.out";
foreach vertex where id==7 do printf "%g %f %f %f\n",id,x,y,z >> "rtip.out";}

} 200;
}
```

### Script du calcul de la force capillaire exercée par le ménisque lorsque la pression est constante.

```
// force.cmd

// Force calculations. Using the principle of virtual work, the force
// on the chip in each direction is calculated as the negative derivative of
// the energy with respect to that direction. Central differences are
// used for greater accuracy. It is assumed that forces are calculated
// at an equilibrium, so the surface does not have to be re-evolved
// after each perturbation. Instead, the pressure can be used to
// compensate for the volume change, since pressure is the Lagrange
// multiplier for the volume constraint. The surface is left in its
// original position after each calculation.
// Note: To check these force calculations, you can do a perturbation
// by hand with evolution.

// This file should be read in after change_simple.cmd or change_hairy.cmd

calc_zf := { f_dz := z0/1000; // small shift
             new_z0 := z0 + f_dz; change_z0;
             energy_hi := total_energy - body[1].pressure*(body[1].volume-
body[1].target);
             new_z0 := z0 - 2*f_dz; change_z0;
             energy_lo := total_energy - body[1].pressure*(body[1].volume-
body[1].target);
             zforce := -(energy_hi - energy_lo)/(2*f_dz);
             new_z0 := z0 + f_dz; change_z0;
             printf "zforce: %17.15g\n",zforce;
```

### Script de la commande permettant de changer la hauteur du ménisque

```
// change_am.cmd

// Some commands to move the chip in all three directions.
// For solder vertices, these commands linearly interpolate
// the motion in z between the pad and the chip.
// Note: It is important to check that these move commands do
// exactly what you want, especially on surfaces that you don't
// normally see, else the force calculations will be wrong.
// Doing "show facets where color == white" or
// "show facets where color != white" before testing the moves will
// let you see inside.

new_z0 := z0
change_z0 := {hauteur:=vertex[12].z; change_dz := new_z0 - z0; old_z0 := z0;
              z0 := new_z0;
```

```
        set vertex z z+change_dz where on_constraint 4;
        set vertex z z+change_dz where on_constraint 3;
        set vertex z z+change_dz*z/hauteur where not fixed;
    recalc;
    }
```

### Script du calcul de la force capillaire exercée par le ménisque lorsque le volume est constant.

```
// force.cmd

// Force calculations. Using the principle of virtual work, the force
// on the chip in each direction is calculated as the negative derivative of
// the energy with respect to that direction. Central differences are
// used for greater accuracy. It is assumed that forces are calculated
// at an equilibrium, so the surface does not have to be re-evolved
// after each perturbation. Instead, the pressure can be used to
// compensate for the volume change, since pressure is the Lagrange
// multiplier for the volume constraint. The surface is left in its
// original position after each calculation.
// Note: To check these force calculations, you can do a perturbation
// by hand with evolution.

// This file should be read in after change_simple.cmd or change_hairy.cmd

calc_zf := { volume_reel := body[1].volume ;
    f_dz := 0.001; // small shift
    new_z0 := z0 + f_dz; change_z0;
    energy_hi := total_energy
    new_z0 := z0 - 2*f_dz; change_z0;
    energy_lo := total_energy
    zforce := -(energy_hi - energy_lo)/(2*f_dz);
    new_z0 := z0 + f_dz; change_z0;
    printf "zforce: %17.15g\n",zforce;
}

}
```

## Annexe 2. Calcul de la force capillaire associée à un caténoïde

```
Ztmax=1.5;
N=200;    %%%%% nombre de points dans les boucles
for ma=1:N/10;    %%%% boucle sur Zt pour augmenter la hauteur de la ligne de contact
Zt=10*Ztmax*(ma)/N    %%%% Rayon de contact sur la surface
rel(ma)=Zt;

R_surf=1;

for i=1:N;    %%%% boucle pour calculer R_tip=f(C)
C=1*(i)/N;
R_tip = C*cosh(rel(ma)/C-acosh(R_surf/C));

v(i) = C;    %%%%%% création d'une matrice des valeurs de C
w=v.';    %%%%%% transposée de la matrice précédente pour avoir une matrice verticale
y(i)=R_tip; %%%%%% création d'une matrice des valeurs de C
j=y.';    %%%%%% transposée de la matrice précédente pour avoir une matrice verticale

hold on
plot(C, R_tip, 'om')
xlabel('C')
ylabel('Rtip')
end
```



```

%%save cfile w -ascii
%%save rfile j -ascii

R_seuil=1;
flag=0;
for k=1:N;
    a=y(k);
    if ((a<R_seuil) & (flag==0)) %%%%recherche la première valeur de C permettant d'obtenir
R_seuil=R_tip voulu
        pp=v(k);
        flag=1;
    end
    if ((a>R_seuil) & (flag==1)) %%%%recherche la deuxième valeur de C permettant d'obtenir
R_seuil=R_tip voulu
        dd=v(k);
        flag=2;
    end
    if flag==2 break;
end
end

z0=dd*acosh(R_surf/dd); %%%% calcul de z0 à partir de la valeur de C trouvée

for l=1:N; %%%% boucle pour calculer le profil
    z=Zt*(l)/N;
    q=dd*cosh((z-z0)/dd); %%%% calcul de q=rayon à partir de z

    s(l) = q;
    e=s.';

    g(l) = z;
    h=g.';

```

```

hold on
plot(e, h, '*b') %%% tracé du profil, z en fonction de r

xlabel('r')
ylabel('z')
AXIS([0 R_surf+0.5 0 R_surf+0.5])

end

thetatip=(atan((e(N)-e(N-1))/(h(N)-h(N-1)))*-180/pi); %%% angle de contact sur la fibre
thetasurf=(atan((h(2)-h(1))/(e(2)-e(1)))*-180/pi); %%% angle de contact sur la surface

thetatipa(ma)=thetatip;
end

hauteur=rel.' %%% matrice des différentes hauteurs du ménisque
angle=thetatipa.' %%% matrice des angles de contact sur la pointe correspondants

```



## Annexe 3. Résolution numérique de l'équation de dynamique de mouillage

Programme de définition de la fonction à intégrer :

```
function y = myfun(x)
h=0.000000056;
thetam=0.062;
y = (2142.8* (x).^3 )./(h^3-thetam^3*(x).^3);
```

Programme d'intégration :

```
N=200;
for i=1:N          %%% itération sur u = r-r0
j=0.00000089*(i)/N; %%% définition d'un pas pour l'itération sur u, j est la matrice horizontale de u
Q = quadl(@myfun,0,j); %%% intégration
q(i)=Q;          %%% q(i) est le vecteur horizontal des temps
w = q.';         %%% w est la transposée de q et donc le vecteur vertical des temps
v(i)=j;         %%% v(i) est le vecteur horizontal des u
m=v.';          %%% m est la transposée de v et donc e vecteur vertical des u
hold on
plot(Q,j, 'or') %%% tracé de u(t)

end
save tfile w -ascii %%% création d'un fichier contenant les valeurs du temps
save jfile m -ascii %%% création d'un fichier contenant les valeurs de u
```



# Bibliographie

1. Meister, A., et al., *Nanoscale dispensing of liquids through cantilevered probes*. Microelectronic Engineering, 2003. **67-8**: p. 644-650.
2. Blawas, A.S. and W.M. Reichert, *Protein patterning*. Biomaterials, 1998. **19**(7-9): p. 595-609.
3. Menard, E., et al., *Micro- and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems*. Chemical Reviews, 2007. **107**(4): p. 1117-1160.
4. Hon, K.K.B., L. Li, and I.M. Hutchings, *Direct writing technology-Advances and developments*. Cirp Annals-Manufacturing Technology, 2008. **57**(2): p. 601-620.
5. Hammond, P.T., *Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1999. **4**(6): p. 430-442.
6. Kotov, N.A., I. Dekany, and J.H. Fendler, *Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(35): p. 13065-13069.
7. Liu, Y.J., A.B. Wang, and R.O. Claus, *Layer-by-layer electrostatic self-assembly of nanoscale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles and polyimide precursor on silicon and silica surfaces*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(16): p. 2265-2267.
8. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chemical Reviews, 1996. **96**(4): p. 1533-1554.
9. Onclin, S., B.J. Ravoo, and D.N. Reinhoudt, *Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(39): p. 6282-6304.
10. Ferretti, S., et al., *Self-assembled monolayers: a versatile tool for the formulation of bio-surfaces*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2000. **19**(9): p. 530-540.
11. Miura, Y.F., et al., *Wettabilities of self-assembled monolayers generated from CF<sub>3</sub>-terminated alkanethiols on gold*. Langmuir, 1998. **14**(20): p. 5821-5825.
12. Prevo, B.G. and O.D. Velev, *Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions*. Langmuir, 2004. **20**(6): p. 2099-2107.
13. Schaffert, R.M. and C.D. Oughton, *Xerophaphy : a new principle of photography and graphic reproduction*. Journal of the optical society of America, 1948. **38**(12): p. 991-998.
14. Mesquida, P. and A. Stemmer, *Maskless nanofabrication using the electrostatic attachment of gold particles to electrically patterned surfaces*. Microelectronic Engineering, 2002. **61-2**: p. 671-674.
15. Mesquida, P. and A. Stemmer, *Guiding self-assembly with the tip of an atomic force microscope*. Scanning, 2002. **24**(3): p. 117-120.
16. Jacobs, H.O. and G.M. Whitesides, *Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets*. Science, 2001. **291**(5509): p. 1763-1766.

17. Jacobs, H.O., S.A. Campbell, and M.G. Steward, *Approaching nanoxerography: The use of electrostatic forces to position nanoparticles with 100 nm scale resolution*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(21): p. 1553-1557.
18. Fudouzi, H., M. Kobayashi, and N. Shinya, *Assembly of microsized colloidal particles on electrostatic regions patterned through ion beam irradiation*. *Langmuir*, 2002. **18**(20): p. 7648-7652.
19. Naujoks, N. and A. Stemmer, *Micro- and nanoxerography in liquids - controlling pattern definition*. *Microelectronic Engineering*, 2005. **78-79**: p. 331-337.
20. Seemann, L., A. Stemmer, and N. Naujoks, *Local surface charges direct the deposition of carbon nanotubes and fullerenes into nanoscale patterns*. *Nano Letters*, 2007. **7**: p. 3007-3012.
21. Naujoks, N. and A. Stemmer, *Using local surface charges for the fabrication of protein patterns*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004. **249**(1-3): p. 69-72.
22. Ressler, L., et al., *How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles*. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, 2009. **8**(4): p. 487-491.
23. Seemann, L., A. Stemmer, and N. Naujoks, *Selective deposition of functionalized nano-objects by nanoxerography*. *Microelectronic Engineering*, 2007. **84**(5-8): p. 1423-1426.
24. Aizenberg, J., P.V. Braun, and P. Wiltzius, *Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces*. *Physical Review Letters*, 2000. **84**(13): p. 2997-3000.
25. Maury, P., et al., *Directed assembly of nanoparticles onto polymer-imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography*. *Advanced Materials*, 2005. **17**(22): p. 2718-2723.
26. Maury, P., et al., *Patterned self-assembled monolayers on silicon oxide prepared by nanoimprint lithography and their applications in nanofabrication*. *Advanced Functional Materials*, 2005. **15**(3): p. 451-457.
27. Falconnet, D., et al., *A novel approach to produce protein nanopatterns by combining nanoimprint lithography and molecular self-assembly*. *Nano Letters*, 2004. **4**(10): p. 1909-1914.
28. Stamou, D., et al., *Self-assembled microarrays of attoliter molecular vessels*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003. **42**(45): p. 5580-5583.
29. Fustin, C.A., et al., *Site-selective growth of colloidal crystals with photonic properties on chemically patterned surfaces*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(12): p. 1025-+.
30. Fustin, C.A., et al., *Parameters influencing the templated growth of colloidal crystals on chemically patterned surfaces*. *Langmuir*, 2004. **20**(21): p. 9114-9123.
31. Kraus, T., et al., *Nanoparticle printing with single-particle resolution*. *Nature Nanotechnology*, 2007. **2**: p. 570-576.
32. Malaquin, L., et al., *Controlled particle placement through convective and capillary assembly*. *Langmuir*, 2007. **23**: p. 11513-11521.
33. Cerf, A., et al., *Ordered arrays of single DNA molecules by a combination of capillary assembly, molecular combing and soft-lithography*. *Microelectronic Engineering*, 2009. **86**(4-6): p. 1419-1423.
34. Fan, F.Q. and K.J. Stebe, *Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity*. *Langmuir*, 2004. **20**(8): p. 3062-3067.
35. Kralchevsky, P.A. and N.D. Denkov, *Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001. **6**(4): p. 383-401.

36. Bhardwaj, R., et al., *Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram*. Langmuir, 2010. **26**(11): p. 7833-7842.
37. Deegan, R.D., et al., *Contact line deposits in an evaporating drop*. Physical Review E, 2000. **62**(1): p. 756-765.
38. Ressler, L., et al., *Combining Convective/Capillary Deposition and AFM Oxidation Lithography for Close-Packed Directed Assembly of Colloids*. Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13254-13257.
39. Yin, Y.D., et al., *Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(36): p. 8718-8729.
40. Meister, A., *Nanoscale dispensing of single ultrasmall droplets*. 2004, Université de Basel (Suisse).
41. de Gans, B.J., P.C. Duineveld, and U.S. Schubert, *Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments*. Advanced Materials, 2004. **16**(3): p. 203-213.
42. Calvert, P., *Inkjet printing for materials and devices*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3299-3305.
43. Hager, D.B. and N.J. Dovichi, *Behavior of Microscopic Liquid Droplets near a Strong Electrostatic-Field - Droplet Electrospray*. Analytical Chemistry, 1994. **66**(9): p. 1593-1594.
44. Rodolfa, K.T., et al., *Two-component graded deposition of biomolecules with a double-barreled nanopipette*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(42): p. 7014-7019.
45. Rodolfa, K.T., et al., *Nanoscale pipetting for controlled chemistry in small arrayed water droplets using a double-barrel pipet*. Nano Letters, 2006. **6**(2): p. 252-257.
46. Belaubre, P., et al., *Fabrication of biological microarrays using microcantilevers*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(18): p. 3122-3124.
47. Leichle, T., et al., *Liquid loading of silicon-based cantilevers using electrowetting actuation for microspotting applications*. Sensors and Actuators a-Physical, 2006. **132**(2): p. 590-596.
48. Xu, J.T., et al., *Microfabricated quill-type surface patterning tools for the creation of biological micro/nano arrays*. Biomedical Microdevices, 2004. **6**(2): p. 117-123.
49. Valsesia, A., et al., *Deposition of nanobead hexagonal crystals using silicon microcantilevers*. Small, 2006. **2**(12): p. 1444-1447.
50. Leichle, T., et al., *Copper electrodeposition localized in picoliter droplets using microcantilever arrays*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(25): p. 254108 - 254108-3.
51. Jaschke, M. and H.J. Butt, *Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope*. Langmuir, 1995. **11**(4): p. 1061-1064.
52. Hong, S.H., J. Zhu, and C.A. Mirkin, *A new tool for studying the in situ growth processes for self-assembled monolayers under ambient conditions*. Langmuir, 1999. **15**(23): p. 7897-7900.
53. Piner, R.D., et al., *"Dip-pen" nanolithography*. Science, 1999. **283**(5402): p. 661-663.
54. Basnar, B. and I. Willner, *Dip-Pen-Nanolithographic Patterning of Metallic, Semiconductor, and Metal Oxide Nanostructures on Surfaces*. Small, 2009. **5**(1): p. 28-44.
55. Weeks, B.L. and J.J. DeYoreo, *Dynamic meniscus growth at a scanning probe tip in contact with a gold substrate*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(21): p. 10231-10233.
56. Weeks, B.L., et al., *Effect of dissolution kinetics on feature size in dip-pen nanolithography*. Physical Review Letters, 2002. **88**(25).
57. Rozhok, S., R. Piner, and C.A. Mirkin, *Dip-pen nanolithography: What controls ink transport?* Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 751-757.
58. Sheehan, P.E. and L.J. Whitman, *Thiol diffusion and the role of humidity in "dip pen nanolithography"*. Physical Review Letters, 2002. **88**(15): p. 156104.



59. Hong, S.H., J. Zhu, and C.A. Mirkin, *Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter*. *Science*, 1999. **286**(5439): p. 523-525.
60. Wu, C.C., et al., *Strategies for Patterning Biomolecules with Dip-Pen Nanolithography*. *Small*, 2011. **7**(8): p. 989-1002.
61. Ginger, D.S., H. Zhang, and C.A. Mirkin, *The evolution of dip-pen nanolithography*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004. **43**(1): p. 30-45.
62. Liu, X.G., et al., *Arrays of magnetic nanoparticles patterned via "dip-pen" nanolithography*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(3): p. 231-234.
63. Lee, K.B., J.H. Lim, and C.A. Mirkin, *Protein nanostructures formed via direct-write dip-pen nanolithography*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(19): p. 5588-5589.
64. Lim, J.H., et al., *Direct-write dip-pen nanolithography of proteins on modified silicon oxide surfaces*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003. **42**(20): p. 2309-2312.
65. Demers, L.M., et al., *Direct patterning of modified oligonucleotides on metals and insulators by dip-pen nanolithography*. *Science*, 2002. **296**(5574): p. 1836-1838.
66. Ben Ali, M., et al., *Atomic force microscope tip nanoprinting of gold nanoclusters*. *Langmuir*, 2002. **18**(3): p. 872-876.
67. Wang, W.M., et al., *Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography*. *ACS Nano*, 2008. **2**(10): p. 2135-2142.
68. Salaita, K., Y. Wang, and C.A. Mirkin, *Applications of dip-pen nanolithography*. *Nature Nanotechnology*, 2007. **2**(3): p. 145-155.
69. Lenhart, S., et al., *Massively parallel dip-pen nanolithography of heterogeneous supported phospholipid multilayer patterns*. *Small*, 2007. **3**(1): p. 71-75.
70. Mirkin, C.A., *The power of the pen: Development of massively parallel dip-pen nanolithography*. *ACS Nano*, 2007. **1**(2): p. 79-83.
71. Salaita, K., et al., *Massively parallel dip-pen nanolithography with 55000-pen two-dimensional arrays*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006. **45**(43): p. 7220-7223.
72. Deladi, S., et al., *Micromachined fountain pen for atomic force microscope-based nanopatterning*. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**(22): p. 5361-5363.
73. Wu, B., et al., *Direct deposition and assembly of gold colloidal particles using a nanofountain probe*. *Langmuir*, 2007. **23**(17): p. 9120-9123.
74. Loh, O., et al., *Nanofountain-Probe-Based High-Resolution Patterning and Single-Cell Injection of Functionalized Nanodiamonds*. *Small*, 2009. **5**(14): p. 1667-1674.
75. Kim, K.-H., et al., *Direct delivery and submicrometer Patterning of DNA by a nanofountain probe*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(2): p. 330-334.
76. Kim, K.H., N. Moldovan, and H.D. Espinosa, *A nanofountain probe with sub-100 nm molecular writing resolution*. *Small*, 2005. **1**(6): p. 632-635.
77. Loh, O., et al., *Nanofountain-Probe-Based High-Resolution Patterning and Single-Cell Injection of Functionalized Nanodiamonds*. *Small*, 2009. **5**(14): p. 1667-1674.
78. Fang, A.P., E. Dujardin, and T. Ondarçuhu, *Control of droplet size in liquid nanodispensing*. *Nano Letters*, 2006. **6**(10): p. 2368-2374.
79. Meister, A., et al., *Nanodispenser for attoliter volume deposition using atomic force microscopy probes modified by focused-ion-beam milling*. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**(25): p. 6260-6262.
80. Arcamone, J., et al., *Evaporation of femtoliter sessile droplets monitored with nanomechanical mass sensors*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007. **111**: p. 13020-13027.
81. Meister, A., et al., *Nanoscale dispensing in liquid environment of streptavidin on a biotin-functionalized surface using hollow atomic force microscopy probes*. *Microelectronic Engineering*, 2009. **86**(4-6): p. 1481-1484.

82. Meister, A., et al., *FluidFM: Combining Atomic Force Microscopy and Nanofluidics in a Universal Liquid Delivery System for Single Cell Applications and Beyond*. Nano Letters, 2009. **9**(6): p. 2501-2507.
83. Dorig, P., et al., *Force-controlled spatial manipulation of viable mammalian cells and microorganisms by means of FluidFM technology*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(2).
84. Kaisei, K., et al., *Nanoscale liquid droplet deposition using the ultrasmall aperture on a dynamic mode AFM tip*. Nanotechnology, 2011. **22**(17).
85. de Gennes, P.G., F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles perles et ondes*. Paris, Belin ed. 2002. 255.
86. Zisman, W.A., *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964. p. 389.
87. Dujardin, E., et al., *Self-assembled switches based on electroactuated multiwalled nanotubes*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(19).
88. Schreiber, F., *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Progress in Surface Science, 2000. **65**(5-8): p. 151-256.
89. Kometani, R., et al., *Performance of nanomanipulator fabricated on glass capillary by focused-ion-beam chemical vapor deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2005. **23**(1): p. 298-301.
90. Ondarcuhu, T., et al., *A metallic microcantilever electric contact probe array incorporated in an atomic force microscope*. Review of Scientific Instruments, 2000. **71**(5): p. 2087-2093.
91. Viala, C. and C. Coudret, *An expeditious route to cis-Ru(bpy)(2)Cl-2 (bpy=2,2 '-bipyridine) using carbohydrates as reducers*. Inorganica Chimica Acta, 2006. **359**(3): p. 984-989.
92. Zhang, K.C., M.R. Diehl, and D.A. Tirrell, *Artificial polypeptide scaffold for protein immobilization*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(29): p. 10136-10137.
93. Blum, C., et al., *Multimode microscopy: spectral and lifetime imaging*. Journal of the Royal Society Interface, 2009. **6**: p. S35-S43.
94. Wu, C.C., et al., *Protein Immobilization on Ni(II) Ion Patterns Prepared by Microcontact Printing and Dip-Pen Nanolithography*. ACS Nano, 2010. **4**(2): p. 1083-1091.
95. Ward, W.W. and S.H. Bokman, *Reversible Denaturation of Aequorea Green-Fluorescent Protein - Physical Separation and Characterization of the Renatured Protein*. Biochemistry, 1982. **21**(19): p. 4535-4540.
96. Lee, K.B., et al., *Protein nanoarrays generated by dip-pen nanolithography*. Science, 2002. **295**(5560): p. 1702-1705.
97. Christman, K.L., V.D. Enriquez-Rios, and H.D. Maynard, *Nanopatterning proteins and peptides*. Soft Matter, 2006. **2**(11): p. 928-939.
98. Lee, S.W., et al., *Biologically active protein nanoarrays generated using parallel dip-pen nanolithography*. Advanced Materials, 2006. **18**(9): p. 1133-1136.
99. MacBeath, G. and S.L. Schreiber, *Printing proteins as microarrays for high-throughput function determination*. Science, 2000. **289**(5485): p. 1760-1763.
100. Renault, J.P., et al., *Fabricating arrays of single protein molecules on glass using microcontact printing*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 703-711.
101. Wilson, D.L., et al., *Surface organization and nanopatterning of collagen by dip-pen nanolithography*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001. **98**(24): p. 13660-13664.
102. Gadella, T.W.J., T.M. Jovin, and R.M. Clegg, *Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (Flim) - Spatial-Resolution of Microstructures on the Nanosecond Time-Scale*. Biophysical Chemistry, 1993. **48**(2): p. 221-239.
103. Jonkheijm, P., et al., *Chemical Strategies for Generating Protein Biochips*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(50): p. 9618-9647.

104. Maury, P., et al., *Creating nanopatterns of his-tagged proteins on surfaces by nanoimprint lithography using specific NiNTA-Histidine interactions*. *Small*, 2007. **3**: p. 1584-1592.
105. Escalante, M., et al., *FRET Pair Printing of Fluorescent Proteins*. *Langmuir*, 2009. **25**(12): p. 7019-7024.
106. Becker, W., et al., *Picosecond fluorescence lifetime microscopy by TCSPC imaging*. *Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences*, 2001. **2**(19): p. 414-419.
107. Chorvat, D. and A. Chorvatova, *Spectrally resolved time-correlated single photon counting: a novel approach for characterization of endogenous fluorescence in isolated cardiac myocytes*. *European Biophysics Journal with Biophysics Letters*, 2006. **36**(1): p. 73-83.
108. Suhling, K., P.M.W. French, and D. Phillips, *Time-resolved fluorescence microscopy*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2005. **4**(1): p. 13-22.
109. Glotzer, S.C. and M.J. Solomon, *Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures*. *Nature Materials*, 2007. **6**: p. 557-562.
110. Dupont, J., R.F. de Souza, and P.A.Z. Suarez, *Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis*. *Chemical Reviews*, 2002. **102**(10): p. 3667-3691.
111. Checco, A., P. Guenoun, and J. Daillant, *Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature*. *Physical Review Letters*, 2003. **91**(18).
112. Tamayo, J. and R. Garcia, *Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy*. *Langmuir*, 1996. **12**(18): p. 4430-4435.
113. Herminghaus, S., A. Fery, and D. Reim, *Imaging of droplets of aqueous solutions by tapping-mode scanning force microscopy*. *Ultramicroscopy*, 1997. **69**(3): p. 211-217.
114. Pompe, T., A. Fery, and S. Herminghaus, *Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy*. *Langmuir*, 1998. **14**(10): p. 2585-2588.
115. Luna, M., J. Colchero, and A.M. Baro, *Study of water droplets and films on graphite by noncontact scanning force microscopy*. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999. **103**(44): p. 9576-9581.
116. Checco, A., et al., *Nanoscale wettability of self-assembled monolayers investigated by noncontact atomic force microscopy*. *Langmuir*, 2006. **22**(1): p. 116-126.
117. Mendez-Vilas, A., A. Belen Jodar-Reyes, and M. Luisa Gonzalez-Martin, *Ultrasmall Liquid Droplets on Solid Surfaces: Production, Imaging, and Relevance for Current Wetting Research*. *Small*, 2009. **5**(12): p. 1366-1390.
118. Haneveld, J., et al., *Capillary filling of sub-10 nm nanochannels*. *Journal of Applied Physics*, 2008. **104**(1): p. 014309.
119. Nam, S.-W., et al., *Sub-10-nm Nanochannels by Self-Sealing and Self-Limiting Atomic Layer Deposition*. *Nano Letters*, 2010. **10**(9): p. 3324-3329.
120. Goldberger, J., R. Fan, and P.D. Yang, *Inorganic nanotubes: A novel platform for nanofluidics*. *Accounts of Chemical Research*, 2006. **39**(4): p. 239-248.
121. Holt, J.K., et al., *Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes*. *Science*, 2006. **312**(5776): p. 1034-1037.
122. Bittner, A.M., *Biomolecular rods and tubes in nanotechnology*. *Naturwissenschaften*, 2005. **92**: p. 51-64.
123. Bittner, A.M., F. Heber, and J. Hamaekers, *Biomolecules as soft matter surfaces*. *Surface Science*, 2009. **603**(10-12): p. 1922-1925.
124. Knez, M., et al., *Spatially selective nucleation of metal clusters on the tobacco mosaic virus*. *Advanced Functional Materials*, 2004. **14**(2): p. 116-124.
125. Knez, M., et al., *Binding the tobacco mosaic virus to inorganic surfaces*. *Langmuir*, 2004. **20**(2): p. 441-447.
126. Singh, G., et al., *Electrospinning of diphenylalanine nanotubes*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(12): p. 2332-+.

127. Huby, N., et al., *Design of organic 3D microresonators with microfluidics coupled to thin-film processes for photonic applications*. Optics Communications. **283**(11): p. 2451-2456.
128. Sekimoto, K., R. Oguma, and K. Kawasaki, *Morphological stability analysis of partial wetting*. Annals of Physics, 1987. **176**(2): p. 359-392.
129. Diez, J.A., A.G. Gonzalez, and L. Kondic, *On the breakup of fluid rivulets*. Physics of Fluids, 2009. **21**(8): p. 082105.
130. Fowlkes, J.D., et al., *Self-Assembly versus Directed Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2478-2485.
131. Park, J., et al., *Anisotropic rupture of polymer strips driven by Rayleigh instability*. Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(21): p. 214710.
132. Albert, R., et al., *Maximum angle of stability in wet and dry spherical granular media*. Physical Review E, 1997. **56**(6): p. R6271-R6274.
133. Bocquet, L., et al., *Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation*. Nature, 1998. **396**(6713): p. 735-737.
134. Fournier, Z., et al., *Mechanical properties of wet granular materials*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2005. **17**: p. S477-S502.
135. Butt, H.J., *Capillary forces: Influence of roughness and heterogeneity*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 4715-4721.
136. Arzt, E., S. Gorb, and R. Spolenak, *From micro to nano contacts in biological attachment devices*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003. **100**(19): p. 10603-10606.
137. Geim, A.K., et al., *Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair*. Nature Materials, 2003. **2**(7): p. 461-463.
138. Huber, G., et al., *Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(45): p. 16293-16296.
139. Qian, J. and H.J. Gao, *Scaling effects of wet adhesion in biological attachment systems*. Acta Biomaterialia, 2006. **2**(1): p. 51-58.
140. Zitzler, L., S. Herminghaus, and F. Mugele, *Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy*. Physical Review B, 2002. **66**(15): p. 155436.
141. Jang, J.K., G.C. Schatz, and M.A. Ratner, *Capillary force in atomic force microscopy*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(3): p. 1157-1160.
142. Eastman, T. and D.M. Zhu, *Adhesion forces between surface-modified AFM tips and a mica surface*. Langmuir, 1996. **12**(11): p. 2859-2862.
143. Saito, S., et al., *Capillary force with a concave probe-tip for micromanipulation*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(23): p. 234103.
144. Obata, K.J., et al., *A scheme for micro-manipulation based on capillary force*. Journal of Fluid Mechanics, 2004. **498**: p. 113-121.
145. Srinivasan, U., D. Liepmann, and R.T. Howe, *Microstructure to substrate self-assembly using capillary forces*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2001. **10**(1): p. 17-24.
146. Lambert, P., *Capillary Forces in Microassembly*. 2007: Springer.
147. van Honschoten, J.W., et al., *Elastocapillary fabrication of three-dimensional microstructures*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(1): p. 014103.
148. Cho, J.-H., A. Azam, and D.H. Gracias, *Three Dimensional Nanofabrication Using Surface Forces*. Langmuir, 2010. **26**(21): p. 16534-16539.
149. Duan, H. and K.K. Berggren, *Directed Self-Assembly at the 10 nm Scale by Using Capillary Force-Induced Nanocoheion*. Nano Letters, 2010. **10**(9): p. 3710-3716.
150. Py, C., et al., *Capillary Origami: Spontaneous wrapping of a droplet with an elastic sheet*. Physical Review Letters, 2007. **98**(15): p. 156103.

151. Fisher, L.R. and J.N. Israelachvili, *Experimental Studies on the Applicability of the Kelvin Equation to Highly Curved Concave Menisci*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **80**(2): p. 528-541.
152. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992, New York: Academic Press.
153. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. 1997, New York: Wiley-Interscience.
154. Fisher, L.R. and J.N. Israelachvili, *Direct Experimental-Verification of the Kelvin Equation for Capillary Condensation*. Nature, 1979. **277**(5697): p. 548-549.
155. Cai, S. and B. Bhushan, *Meniscus and viscous forces during separation of hydrophilic and hydrophobic surfaces with liquid-mediated contacts*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2008. **61**(1-6): p. 78-106.
156. Lambert, P., et al., *Comparison between two capillary forces models*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3157-3163.
157. de Lazzar, A., M. Dreyer, and H.J. Rath, *Particle-surface capillary forces*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4551-4559.
158. Marmur, A., *Tip Surface Capillary Interactions*. Langmuir, 1993. **9**(7): p. 1922-1926.
159. Orr, F.M., L.E. Scriven, and A.P. Rivas, *Pendular Rings between Solids - Meniscus Properties and Capillary Force*. Journal of Fluid Mechanics, 1975. **67**: p. 723-742.
160. Lambert, P. and A. Delchambre, *Parameters ruling capillary forces at the submillimetric scale*. Langmuir, 2005. **21**(21): p. 9537-9543.
161. Butt, H.J. and M. Kappl, *Normal capillary forces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **146**(1-2): p. 48-60.
162. Jang, J., G.C. Schatz, and M.A. Ratner, *Capillary force on a nanoscale tip in dip-pen nanolithography*. Physical Review Letters, 2003. **90**(15): p. 156104.
163. Jang, J.Y., G.C. Schatz, and M.A. Ratner, *How narrow can a meniscus be?* Physical Review Letters, 2004. **92**(8): p. 085504.
164. Brakke, K.A., *The Surface Evolver*. Experimental Mathematics, 1992. **1**(2): p. 141-165.
165. Prabhala, B., et al., *Perturbation Solution of the Shape of a Nonaxisymmetric Sessile Drop*. Langmuir. **26**(13): p. 10717-10724.
166. Wakai, F., N. Enomoto, and H. Ogawa, *Three-dimensional microstructural evolution in ideal grain growth - General statistics*. Acta Materialia, 2000. **48**(6): p. 1297-1311.
167. De Souza, E.J., et al., *Effect of contact angle hysteresis on the measurement of capillary forces*. Langmuir, 2008. **24**(4): p. 1391-1396.
168. De Souza, E.J., et al., *Capillary forces between chemically different substrates*. Langmuir, 2008. **24**(18): p. 10161-10168.
169. De Souza, E.J., et al., *Enhancement of capillary forces by multiple liquid bridges*. Langmuir, 2008. **24**(16): p. 8813-8820.
170. Fabié, L., H. Durou, and T. Ondarcuhu, *Capillary Forces during Liquid Nanodispensing*. Langmuir, 2010. **26**(3): p. 1870-1878.
171. Tas, N.R., et al., *Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels*. Nano Letters, 2003. **3**(11): p. 1537-1540.
172. Jai, C., J.P. Aime, and R. Boisgard, *Dynamical behavior of an evaporating nanomeniscus: A boundary condition problem at the local scale*. Epl, 2008. **81**(3): p. 34003.
173. Clanet, C. and D. Quere, *Onset of menisci*. Journal of Fluid Mechanics, 2002. **460**: p. 131-149.
174. James, D., *The meniscus on the outside of a small circular cylinder*. J. Fluid Mech., 1974. **63**(4): p. 657-664.
175. Delmas, M., M. Monthieux, and T. Ondarcuhu, *Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale*. Physical Review Letters, 2011. **106**(13): p. 136102.

176. de Gennes, P.G., *Wetting - Statics and Dynamics*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(3): p. 827-863.
177. Checco, A., *Non-linear elasticity of a liquid contact line*. Epl, 2009. **85**(1): p. 16002.
178. Landau, L. and E. Lifshitz, *Fluid Mechanics: Theoretical Physics*. Mir ed. Vol. 6. 1971, Moscou.
179. Blake, T.D., *The physics of moving wetting lines*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **299**: p. 1-13.
180. Leger, L. and J.F. Joanny, *Liquid Spreading*. Reports on Progress in Physics, 1992. **55**(4): p. 431-486.
181. Bonn, D., et al., *Wetting and spreading*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(2): p. 739-805.
182. Cox, R.G., *The Dynamics of the Spreading of Liquids on a Solid-Surface .1. Viscous-Flow*. Journal of Fluid Mechanics, 1986. **168**: p. 169-194.
183. Tanner, L.H., *Spreading of Silicone Oil Drops on Horizontal Surfaces*. Journal of Physics D- Applied Physics, 1979. **12**(9): p. 1473-1485.
184. Rio, E., *Gouttes, Flaques et Arches sèches : des lignes de contact en présence d'un écoulement*. 2005, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6: Paris. p. 250.
185. Voinov, O.V., *Hydrodynamics of wetting*. Vol. 11. 1976: Springer.
186. Oron, A., S.H. Davis, and S.G. Bankoff, *Long-scale evolution of thin liquid films*. Reviews of Modern Physics, 1997. **69**(3): p. 931-980.
187. Hoffman, R.L., *Study of the advancing interface. Pt. 1. Interface shape in liquid-gas systems*. J. Colloid Interface Sci, 1975. **50**(2): p. 228-241.
188. Strom, G., et al., *Kinetics of Steady-State Wetting*. Journal of Colloid and Interface Science, 1990. **134**(1): p. 107-116.
189. Dussan, E.B., *Spreading of Liquids on Solid-Surfaces - Static and Dynamic Contact Lines*. Annual Review of Fluid Mechanics, 1979. **11**: p. 371-400.
190. Blake, T.D. and J.M. Haynes, *Kinetics of liquid/liquid displacement*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **30**(3): p. 421-423.
191. Glasstone, S., K. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes*. 1941, New York: McGraw-Hill.
192. Blake, T.D. and J. De Coninck, *The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting*. Advances in Colloid and Interface Science, 2002. **96**(1-3): p. 21-36.
193. de Ruijter, M., et al., *Droplet spreading: a tool to characterize surfaces at the microscopic scale*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999. **24**(2-4): p. 189-198.
194. de Ruijter, M.J., J. De Coninck, and G. Oshanin, *Droplet spreading: Partial wetting regime revisited*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1998. **215**: p. 186-COLL.
195. de Ruijter, M.J., T.D. Blake, and J. De Coninck, *Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading*. Langmuir, 1999. **15**(22): p. 7836-7847.
196. Prevost, A., E. Rolley, and C. Guthmann, *Thermally activated motion of the contact line of a liquid He-4 meniscus on a cesium substrate*. Physical Review Letters, 1999. **83**(2): p. 348-351.
197. de Ruijter, M.J., et al., *Contact angle relaxation during the spreading of partially wetting drops*. Langmuir, 1997. **13**(26): p. 7293-7298.
198. Heine, D.R., G.S. Grest, and E.B. Webb, *Surface wetting of liquid nanodroplets: Droplet-size effects*. Physical Review Letters, 2005. **95**(10): p. 107801.
199. Le Grand, N., A. Daerr, and L. Limat, *Shape and motion of drops sliding down an inclined plane*. Journal of Fluid Mechanics, 2005. **541**: p. 293-315.
200. de Ruijter, M.J., et al., *Experimental evidence of several time scales in drop spreading*. Langmuir, 2000. **16**(5): p. 2363-2368.

201. de Ruijter, M.J., J. De Coninck, and G. Oshanin, *Droplet spreading: Partial wetting regime revisited*. *Langmuir*, 1999. **15**(6): p. 2209-2216.
202. Petrov, P.G. and J.G. Petrov, *A Combined Molecular-Hydrodynamic Approach to Wetting Kinetics*. *Langmuir*, 1992. **8**(7): p. 1762-1767.
203. Lavi, B. and A. Marmur, *The exponential power law: partial wetting kinetics and dynamic contact angles*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004. **250**(1-3): p. 409-414.
204. Sebilliau, J., et al., *The dynamics and shapes of a viscous sheet spreading on a moving liquid bath*. *Epl*, 2010. **92**(1).
205. Jang, J.Y., et al., *Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model*. *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**(6): p. 2721-2729.
206. Quéré, D., *Sur la vitesse minimale d'étalement forcé en mouillage partial*. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1991. **313**: p. 313-318.
207. Bocquet, L. and E. Charlaix, *Nanofluidics, from bulk to interfaces*. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(3): p. 1073-1095.
208. Ehrhard, P. and S.H. Davis, *Nonisothermal Spreading of Liquid-Drops on Horizontal Plates*. *Journal of Fluid Mechanics*, 1991. **229**: p. 365-388.
209. Cazabat, A.M. and M.A.C. Stuart, *Dynamics of Wetting - Effects of Surface-Roughness*. *Journal of Physical Chemistry*, 1986. **90**(22): p. 5845-5849.
210. Lelah, M.D. and A. Marmur, *Spreading Kinetics of Drops on Glass*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981. **82**(2): p. 518-525.
211. Cheng, N.S., *Formula for the viscosity of a glycerol-water mixture*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(9): p. 3285-3288.
212. Shankar, P.N. and M. Kumar, *Experimental-Determination of the Kinematic Viscosity of Glycerol Water Mixtures*. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1994. **444**(1922): p. 573-581.
213. Duvivier, D., et al., *communication privée*. 2011.

## **Manipulation de liquide par microscopie à force atomique : méthode, applications et mécanismes de dépôt**

La réalisation de dispositifs utilisant des nano-objets comme briques élémentaires nécessite des méthodes efficaces de dépôt contrôlé. C'est dans ce contexte que la technique NADIS (Liquid NAnoDISpensing) a été récemment développée. Elle consiste à déposer une solution liquide avec une pointe de microscope à force atomique dont l'apex est percé d'un nanocanal réalisé par faisceau d'ions focalisés. Le transfert est accompli par capillarité à travers cette ouverture lors du contact de la pointe sur la surface.

L'optimisation de la technique nous a permis de déposer des volumes de l'ordre du femto- ( $10^{-15}$  L) ou de l'attolitre ( $10^{-18}$  L) correspondant à une résolution ultime de 40 nm. La flexibilité de la méthode en termes de matériaux déposés a été démontrée par différents systèmes : des réseaux de spots de différentes protéines ont été créés et analysés par microscopie à fluorescence ; des nanoparticules ont été utilisées pour démontrer le dépôt d'objets individuels ; des nanogouttes de liquide ionique ont permis d'assurer la connexion fluide de nanocanaux biologiques individuels. Ces exemples démontrent que la précision de la lithographie à sonde locale combinée à la manipulation de liquide fait de NADIS une technique performante et flexible qui peut donner lieu à de nombreuses applications en nanosciences.

Au-delà de la structuration de surface, NADIS est un outil unique de manipulation de liquide à l'échelle sub-micrométrique qui a été mis à profit pour réaliser des expériences modèles de capillarité et de mouillage à ces dimensions :

La force capillaire exercée sur la pointe par le nanoménisque durant le dépôt a été analysée en détail. Une méthode de simulation des courbes de force a été élaborée et a permis de reproduire l'ensemble des résultats expérimentaux, mettant en évidence une grande variété de comportements. Cette étude a donné des indications importantes sur le mécanisme de transfert du liquide, tout en fournissant un contrôle en temps réel du dépôt.

L'étude de la taille des dépôts (spots ou lignes) a permis d'observer la dynamique d'étalement de liquide à l'échelle sub-micrométrique et pour des temps de l'ordre de la milliseconde, régime difficilement accessible par d'autres méthodes. Un modèle a été proposé pour interpréter les résultats expérimentaux, en particulier la loi de puissance  $r \sim t^{0.25}$  mise en évidence aux temps courts. Il reproduit quantitativement l'influence des différents paramètres validant ainsi un régime original d'étalement à pression constante.

MOTS CLE : nanolithographie, liquide, mouillage, capillarité

## **Liquid manipulation by atomic force microscopy: method, applications and deposition mechanisms**

The fabrication of devices using nano-objects as building blocks requires efficient methods of controlled deposition. NADIS (Liquid NAnoDISpensing) was recently developed in this context. It consists in dispensing a liquid solution with an atomic force microscope tip presenting a nanochannel drilled by focused ion beam at its apex. The liquid transfer is performed by capillarity, through this aperture, during the contact of the tip onto the substrate.

The optimisation of the technique allowed depositing volumes in the femto- ( $10^{-15}$  L) to atto-liter ( $10^{-18}$  L) range corresponding to an ultimate resolution of 40 nm. The versatility of this method in terms of deposited materials has been demonstrated on different systems: spot arrays of various proteins created and analysed by fluorescence microscopy, nanoparticles patterns showing single objects deposition, ionic liquid nanodroplets used to connect biological nanochannels. These applications demonstrate that, by combining the precision of the scanning probe lithography with the direct manipulation of liquid solutions, NADIS is an efficient and versatile technique enabling many applications in nanosciences.

Beyond surface patterning, NADIS is a unique tool to manipulate liquid at sub-micron scale, used to realize model experiments on capillarity and wetting at these dimensions.

The capillary force exerted on the tip by the nanomeniscus during the retraction was studied in detail. A simulation method was developed and permitted to reproduce all the experimental results, highlighting a large variety of behaviours. This study gave important insight into the liquid transfer mechanism while providing a real time control.

The analysis of the deposit (spots or lines) size has allowed observing the liquid spreading dynamics at sub-micron range and for millisecond time scale, regime hardly accessible with other methods. A model has been proposed to interpret the experimental results, in particular the power law  $r \sim t^{0.25}$  observed at short times. It reproduced quantitatively the influence of the different experimental parameters, showing an original regime of spreading at constant pressure.

KEYWORDS : nanolithography, liquid, wetting, capillarity