N°d'ordre : 249 - 2013 Année 2013

Université Claude Bernard Lyon I
École Doctorale PHAST

Institut Lumière Matière
Institut des Nanotechnologies de Lyon

THÈSE

Pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat
Spécialité : Physique

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 5 décembre 2013 par

Richard VILLEY

Nanorhéologie des liquides confinés : application à la nanomécanique des couches minces.

Devant la commission d'examen formée de :

Madame Élisabeth CHARLAIX	Directrice de thèse
Monsieur Antoine CHATEAUMINOIS	Rapporteur
Monsieur Matteo CICCOTTI	Examinateur
Madame Cécile COTTIN-BIZONNE	Codirectrice de thèse
Monsieur Carlos DRUMMOND	Rapporteur
Monsieur Denis MAZUYER	Examinateur
Madame Magali PHANER-GOUTORBE	Codirectrice de thèse
Monsieur Jean-Paul RIEU	Examinateur

À Delphine et Matthieu

Remerciements

Trois ans de thèse, cela implique beaucoup de monde à remercier. Surtout quand on fait de l'instrumentation et qu'on essaye d'approcher plusieurs disciplines : on a toujours quelque chose à demander à des personnes aux compétences très variées. A commencer par les rapporteurs et examinateurs de mon jury, Carlos Drummond, Antoine Chateauminois, Denis Mazuyer, Jean-Paul Rieu et Matteo Ciccotti. Je leur ai infligé la lecture de (trop) nombreuses formules dans un délai très court, et pourtant j'ai eu le plaisir de voir l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Mais Matteo peut désormais se venger en m'abreuvant à son tour de formules alambiquées, puisque j'ai la chance de poursuivre mes travaux de recherche sous sa direction, tout en côtoyant aussi quotidiennement Antoine Chateauminois. J'espère que de futurs travaux m'amèneront aussi à collaborer avec les autres membres du jury, dont j'ai apprécié les commentaires très constructifs et la bienveillance.

Le jury de soutenance a été précédé de très nombreuses personnes, elles aussi de compétences très variées. J'ai en effet eu la chance de côtoyer deux équipes différentes par leurs disciplines, mais semblables par la chaleur avec laquelle elles m'ont accueilli. J'ai ainsi toujours trouvé la bonne personne à embêter durant cette thèse. Merci donc aux équipes Liquides aux Interfaces de l'ILM (ex-LPMCN, je passe les acronymes) et Chimie et Nanobiotechnologies de l'INL. J'espère que cette dernière me pardonnera d'avoir passé la plupart de mon temps à Villeurbanne au lieu d'Ecully, malgré l'attachement que je ressens pour l'École Centrale de Lyon. Mais il fallait s'occuper des caprices de la machine à forces du surfaces, si chronophage...

Je tiens bien sûr en premier lieu à remercier mes trois encadrantes, Élisabeth Charlaix, Cécile Cottin-Bizonne et Magali Phaner-Goutorbe. J'ai eu grand plaisir à travailler avec vous, et j'espère que j'aurai bien d'autres occasions de collaborer avec vous. Mais quand je vois les trajectoires de mes prédécesseurs sur SFA, je n'en doute pas. A l'instar des deux équipes qui m'ont accueilli, vous avez différé par les aspects scientifiques que vous m'avez apporté, très complémentaires, mais votre gentillesse, votre enthousiasme et votre soutien ont été remarquablement communs. En particulier, merci Magali de m'avoir amené vers ce sujet, bien loin de ma formation initiale, et qui m'a pourtant tant passionné. Merci Élisabeth de m'avoir fait découvrir le SFA et surtout comment utiliser les données souvent obscures qu'il fournit, au sein de modèles particulièrement élégants. Et merci Cécile de t'être jointe à Magali et Élisabeth, en particulier pour les nombreuses questions expérimentales qui ne cessaient de se poser. Vos portes m'étaient toujours ouvertes, même à distance, et je mesure la chance que j'ai eue de vous avoir si disponibles malgré vos emplois du temps si chargés.

En fait, trois directrices de thèse ne me suffisant pas, je veux y associer Agnès Piednoir, qui a toujours été disponible pour la préparation des manips de SFA (ménage compris !), pour faire de l'AFM, et plus généralement suivre mon travail au jour le jour. Sans oublier les nombreux cafés et discussions sur la passerelle.

Outre ces encadrantes, j'ai reçu le soutien de la « lignée » des anciens thésards qui ont eu la joie -ou le malheur- de travailler sur la machine à forces de surfaces. J'ai côtoyé nombre d'entre eux, à commencer par Cécile Cottin-Bizonne bien sûr, mais aussi Frédéric Restagno, dont la bonne humeur indéfectible, même en face du rapporteur d'article le plus désagréable ou de la manip la plus incompréhensible, est légendaire. Samuel Leroy m'a quant à lui formé au maniement du fameux appareil, dans la version qu'il a lui-même remaniée et m'a léguée avec confiance. Merci à tous les trois, et aussi à Benjamin Cross et Audrey Steinberger, que j'ai certes un peu moins croisé, mais qui ont eux aussi gardé un œil de grand frère ou de grande sœur sur mon travail. Je suis très fier d'ajouter mon manuscrit aux leurs.

En plus de ces « SFA-istes » , j'ai eu la joie de collaborer directement sur mes manips avec de nombreux autres chercheurs et étudiants. En premier lieu Emmanuelle Martinot, qui a subi de longues journées et soirées à mes côtés devant le SFA. Nous nous sommes mutuellement soutenus devant ces mesures incompréhensibles de prime abord, et je veux te remercier pour tous tes encouragements ainsi que pour ton manuscrit si pédagogique qui m'a bien aidé à rentrer dans les arcanes des contacts JKR inhomogènes.

Puis vient Chloé Barraud, qui après avoir travaillé en tant que stagiaire sur les mesures de potentiel de surface, a plus tard rejoint la dynastie des thésards SFA et à qui je lègue en confiance la machine lyonnaise, en attendant la machine grenobloise. J'attends avec impatience de voir vers quelles nouvelles applications tu emmèneras ces machines, aidée en cela par Preeti Sharma (que je remercie pour sa patience lors de mes formations SFA), Léo Garcia, Benjamin Cross et Cyril Picard, ce qui m'assure de la qualité et de l'originalité des résultats à venir.

Je ne veux pas non plus oublier Marie-Charlotte Audry-Deschamps, qui elle aussi m'a toujours encouragé à

tenir bon lors des mesures de potentiel Zeta, et a toujours su détecter les nombreuses fuites et autres problèmes d'électrodes, avec Louis Renaud et Pascal Kleimann, que je remercie de m'avoir accueilli à « l'étage du dessous » . Merci aussi Marie-Charlotte de m'avoir démontré à l'avance qu'on pouvait très bien être thésard et parent !

Merci aussi à Hélène Delanoë-Ayari, pour son aide, sa préparation et ses images de tapis de cellules, pour sa gentillesse et ses conseils avisés, et pour m'avoir appuyé en Badminton « double contre simple » face au redoutable François Detcheverry.

Il y a donc eu de nombreux participants lors des expériences que j'ai menées, mais je n'oublie pas tous ceux qui ont su m'apporter un éclairage plus orienté théorie ou dépouille, que ce soit sur les manips SFA ou sur des questions allant de la chimie de la surface du verre à la micro-fluidique, en particulier Liliane Léger, Catherine Barentin, Anne-Laure Biance, Charlotte Rivière et Yann Chevolot.

Bien entendu, l'apport des techniciens et ingénieurs du laboratoire m'a été essentiel. Un grand merci donc à Gilles Simon, Jean-Michel Combes, Dominique Guillot et François Gay pour leurs nombreuses pièces et réparations.

Les personnels administratifs de l'ILM et de l'école doctorale PHAST de Lyon ont été une autre pierre essentielle de cet édifice : merci donc à Christelle Macheboeuf (en particulier pour les innombrables commandes que je lui ai demandé de passer), Delphine Kervella et Sylvie Florès. Merci aussi au directeur de l'école doctorale, Christophe Dujardin, pour m'avoir permis d'obtenir le financement ministériel de ma thèse. Je remercie également les enseignants et personnels de l'IUT GEii qui m'ont accueilli pour le monitorat et m'ont communiqué leur enthousiasme pour l'enseignement à des étudiants qui, au départ, ne sont pas passionnés par les aspects mathématiques et théoriques de la physique.

Enfin, je veux remercier tous mes collègues doctorants, stagiaires et post-doctorants. Grâce à votre amitié, vos nombreuses blagues et vos discussions à bâtons rompus, vous avez fait de ces trois années une expérience inoubliable aussi sur le plan humain. Merci donc à Julien, Choongyeop, Xixi, Pauline, Catherine, Menka, Nicolas, Isaac, Henri, Antoine, Baudouin, Marie-Julie, Bogdan et à ceux que j'ai sûrement oubliés. Un merci tout spécial à Ludivine, Delphine et Maksym, qui ont été encadrés en partie en même temps que moi par Elisabeth et Magali, et à qui je souhaite de belles carrières scientifiques, dans l'académique ou la recherche et développement.

Table des matières

Introduction générale **9**

1 Mesure des propriétés mécaniques des couches minces élastiques **13**
Introduction : méthodes directes et indirectes, position du problème . . . 13
1.1 Etat de l'art général . . . 15
1.2 Système homogène avec adhésion : Le cas JKR . . . 16
1.3 Système stratifié sans adhésion . . . 20
1.4 Système stratifié avec adhésion . . . 23
1.5 Discussion : possibilités et limitations intrinsèques des méthodes de contact . . . 24
Conclusion . . . 30

2 Outils théoriques et expérimentaux **33**
Introduction . . . 33
2.1 L'impédance hydrodynamique . . . 33
2.1.1 L'écoulement de drainage . . . 34
2.1.2 Ecart à la loi de Reynolds 1 : le glissement interfacial . . . 36
2.1.3 Ecart à la loi de Reynolds 2 : liquides visco-élastiques . . . 38
2.1.4 Ecart à la loi de Reynolds 3 : surfaces déformables . . . 38
2.1.5 Conclusion partielle . . . 41
2.2 Impédance hydrodynamique en présence de déformations aux parois . . . 41
2.2.1 L'équation élasto-hydrodynamique . . . 41
2.2.2 Réponse du film . . . 42
2.2.3 Cas du massif . . . 43
2.2.4 Cas des couches minces compressibles . . . 45
2.2.5 Cas des couches minces incompressibles . . . 45
2.2.6 Cas général : couche d'épaisseur intermédiaire . . . 47
2.2.7 Profils radiaux . . . 48
2.2.8 Conclusion partielle . . . 49
2.3 L'appareil à forces de surfaces dynamique (dSFA) . . . 51
2.3.1 Architecture générale . . . 51
2.3.2 Mesure en force . . . 53
2.3.3 Mesure en déplacement . . . 57
2.3.4 Mesure d'impédance hydrodynamique en temps réel . . . 58
2.3.5 Résolution et limitations principales . . . 58
Conclusion . . . 62

3 Développements expérimentaux et instrumentaux **65**
Introduction . . . 65
3.1 Préparation d'une expérience de dSFA . . . 65
3.2 Reconstruction du signal d'impédance hydrodynamique . . . 68
3.2.1 Effets de la non-linéarité de la relation entre déflexion du plan et tension mesurée . . . 69
3.2.2 Effet sur le signal dynamique en force d'une mauvaise calibration de la réponse en force du bilame . . . 71
3.3 Chaîne de transmission des efforts : la « raideur machine » . . . 73
3.3.1 Présentation du problème . . . 73
3.3.2 Caractérisation . . . 78
Conclusion des sections 1 à 3 . . . 80
3.4 Le capteur de distance absolue . . . 80
3.4.1 Fonctionnement général . . . 81

3.4.2 Caractérisation . . . 88
Conclusion de la section 3.4 . . . 96
Conclusion . . . 97

4 Effet du confinement élastique sur des liquides simples 99
Introduction : rhéologie des liquides confinés . . . 99
4.1 Module de cisaillement apparent . . . 100
4.2 Impédance élasto-hydrodynamique . . . 101
4.2.1 Examen des erreurs systématiques . . . 101
4.2.2 Confrontation avec la théorie élasto-hydrodynamique . . . 102
4.2.3 Cas des très forts confinements . . . 103
4.3 Déformations élastiques des surfaces . . . 108
Conclusion : omniprésence du confinement élastique . . . 109

5 Viscoélasticité de films ultra-minces d'élastomères 111
Introduction . . . 111
5.1 Préparation et caractérisation des films minces . . . 112
5.1.1 Protocole de dépôt . . . 112
5.1.2 Paramètres expérimentaux . . . 113
5.2 Mesures d'impédance hydrodynamique . . . 115
5.2.1 Reproductibilité et correction des erreurs systématiques . . . 115
5.2.2 Précision des mesures . . . 116
5.2.3 Cas des films ultra-minces . . . 117
5.3 Visco-élasticité des films submicrométriques . . . 119
5.3.1 Impédance hydrodynamique théorique en présence de visco-élasticité . . . 119
5.3.2 Comparaison avec les mesures expérimentales . . . 120
5.3.3 Synthèse des résultats : modules de stockage et de pertes . . . 121
5.3.4 Interprétation de l'origine du module de pertes . . . 122
5.3.5 Comparaison avec les courbes d'indentation . . . 124
5.3.6 Extension à des films plus minces et/ou plus mous. . . . 127
Conclusion . . . 129

Conclusion générale 131

6 Annexes 133
6.1 Etude exploratoire de l'élasticité d'un tapis de cellules . . . 134
Introduction . . . 134
6.1.1 Préparation des tapis de cellules . . . 135
6.1.2 Résultats . . . 136
6.1.3 Discussion . . . 138
Conclusion . . . 143
6.2 Algorithme de simulation des courbes d'indentation sur système stratifié . . . 144
6.2.1 Cas non-adhésif . . . 145
6.2.2 Cas adhésif . . . 145
6.3 L'équation élasto-hydrodynamique : établissement et résolution . . . 147
6.3.1 Etablissement . . . 147
6.3.2 Résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique . . . 149
6.3.3 Solutions analytiques dans le cas du massif . . . 150
6.3.4 Cas des couches minces compressibles . . . 151
6.3.5 Solutions analytiques dans le cas des couches minces incompressibles . . . 153
6.4 Impédance hydrodynamique créée par la compressibilité du liquide . . . 155
6.5 Protocole de préparation et de montage des surfaces en dSFA . . . 159
6.6 Détermination des modules visco-élastiques des films minces de PDMS . . . 163

Bibliographie 165

Introduction générale

Les propriétés des liquides nanoconfinés ont été beaucoup étudiées du point de vue physique et rhéologique. Lorsqu'un liquide est confiné à très petite échelle, de nombreux phénomènes particulièrement intéressants surviennent en effet : transitions de phase induites [1, 2, 3, 4] ou modifiées, par exemple dans le cas de la température de transition vitreuse d'un fondu de polymère [5] ; structure ordonnée des molécules à longue portée [6, 7] ; modification des propriétés visco-élastiques [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], parfois de plusieurs ordres de grandeur [15], encore que ce point reste largement débattu [16, 17, 18, 19, 20].

Toutefois, ces études supposent toujours que les parois confinant le liquide soient rigides, ce qui peut apparaître à première vue légitime quand on compare les rigidités associées à un liquide et à un solide. Elles considèrent ainsi le liquide comme découplé des parois du point de vue mécanique, sauf en ce qui concerne le frottement liquide-solide ou les interactions électrostatiques. Pourtant, lorsque deux solides séparés par un liquide se rapprochent, le drainage s'accompagne de forces visqueuses normales aux parois. Or, il est prévu que pour des parois rigides, la résultante de ces forces, appelée force de Reynolds, doit diverger lorsque les solides arrivent au contact. Toutefois, cette divergence n'est pas physique, car aucun solide n'est infiniment rigide : en réalité, les parois vont se déformer pour accommoder ces forces. C'est ce phénomène que nous nommons « confinement élastique ». Notons que ces déformations n'impliquent nullement un contact local entre les parois, sous l'effet de rugosités par exemple.

Ces phénomènes ont été prévus théoriquement il y a déjà plus d'une dizaine d'années [21, 22], mais n'ont presque jamais été considérés expérimentalement jusqu'à très récemment, sauf dans le cas de parois extrêmement souples comme du caoutchouc ou des bulles d'air [23, 24, 25], ou encore d'un point de vue théorique pour des écoulements à très haute pression [26]. Une exception notable existe dans les travaux de doctorat de F. Auslender et M. Trifa [27, 28] où la compliance de surfaces de verre ou de silicium a été considérée dans l'étude de la réponse mécanique de liquides adsorbés. Cependant, ces travaux n'ont pas considéré la question de la constance ou non des propriétés rhéologiques du liquide confiné mais non adsorbé, et l' accord quantitatif entre propriétés mécaniques et mesures n'a été obtenu que pour les parois de verre, et non pour les couches adsorbées, ce qui peut s'expliquer par la très faible épaisseur de celles-ci, rendant la lecture de leurs propriétés mécaniques très délicate, comme nous l'exposerons dans ce travail. Cependant, l'étude mathématique du problème proposée par Auslender et Trifa, suivie d'une résolution par éléments finis [29, 30], offre une alternative au traitement ici proposé. Certains points communs émergent des deux approches (comme des expressions similaires de longueurs caractéristiques gouvernant la réponse mécanique du liquide confiné et des parois confinantes), ce qui permet de les conforter réciproquement.

Revenons au cas des parois très souples : c'est en fait le cas du tapis de bulles nanométriques qui a amené notre équipe à s'intéresser particulièrement au couplage mécanique entre liquide confiné et surfaces confinantes (c'est-à-dire entre nanorhéologie des liquides confinés et nanomécanique des parois confinantes, ce qui est le titre de cette thèse). Un cadre théorique a alors été développé pour relier les paramètres mécaniques des parois et du liquide aux résultantes agissant sur les parois [31]. Ce cadre permet de tirer du phénomène de confinement élastique une observable macroscopique pertinente : l'« impédance hydrodynamique » Z (qui peut d'ailleurs aussi être définie en l'absence de confinement élastique). Ce nombre complexe est le rapport entre résultante dynamique et amplitude d'oscillation dynamique, lorsqu'on fait osciller sinusoïdalement avec une faible amplitude l'une des deux parois confinantes dans la direction normale aux parois.

Lors de la thèse de S. Leroy [32], ce cadre théorique a pu être vérifié par des expériences réalisées sur une machine à forces de surface fonctionnant en mode dynamique, désignée par l'acronyme dSFA. Cette machine permet de contrôler très précisément le drainage d'un liquide nanoconfiné entre une sphère et un plan, par oscillation de la sphère. La mesure de l'impédance hydrodynamique est réalisée par deux capteurs indépendants de force et de distance [33]. Nous appelons méthode de « sonde fluide » cette technique de mise en œuvre du confinement élastique et de mesure de ses effets grâce à l'impédance hydrodynamique. Les prédictions théoriques ont ainsi pu être comparées avec succès aux expériences sur tapis de bulles ainsi qu'à des mesures où l'une des parois confinantes est constituée d'un film d'épaisseur millimétrique à micrométrique [34]. Un champ d'exploration complètement nouveau s'est alors ouvert : **il est devenu théoriquement possible d'étudier la mécanique d'interfaces déformables en utilisant comme indenteur un liquide**.

Cette méthode originale a semblé particulièrement prometteuse pour étudier les propriétés mécaniques (en

particulier le module d'Young E) des films minces supportés (c'est-à-dire déposés sur un substrat, par opposition aux films minces en suspension). En effet, les techniques utilisées jusqu'ici reposaient soit sur des méthodes indirectes, dont l'extraction de propriétés mécaniques précises était délicate, soit sur des méthodes par indentation par un solide. Toutefois, la réponse mécanique à l'indentation d'un système stratifié (ici un film sur un substrat) n'est bien comprise et modélisée de manière théorique que depuis quelques années [35, 36, 37]. Or ces études ont confirmé quantitativement [38] un résultat qualitatif plus ancien [39] : lorsqu'un film mince est indenté, surtout quand il est mou, il existe une double limitation qui gêne fortement la mesure de ses propriétés élastiques. À faible indentation, l'adhésion domine la réponse mécanique, et à forte indentation c'est la réponse du substrat ou de l'indenteur qui est sondée.

Pourtant, il existe un besoin croissant de connaissance précise des propriétés des films supportés minces et mous. Ces films sont tout d'abord de grande importance en biologie et en médecine, car les films biologiques sont typiquement très minces et mous, comme par exemple les couches lipidiques. Une contrainte supplémentaire vient d'ailleurs s'ajouter à la détermination des propriétés mécaniques des systèmes biologiques : leur fragilité, qui empêche dans certains cas tout contact avec un indenteur, au risque d'endommager irrémédiablement le matériau testé et donc de changer totalement ses propriétés. On peut en premier lieu penser à caractériser des cellules, car leurs propriétés mécaniques sont essentielles pour connaître la résistance à l'usure de certains organes ou parties d'organes (comme les articulations ou l'endothélium artériel) ou pour prédire le développement sous contraintes de certaines cellules [40]. Outre les cellules, il existe un grand nombre de films biomédicaux dont la connaissance des propriétés mécaniques est un élément clé pour leur utilisation. Citons par exemple les revêtements d'endoprothèses artérielles ou d'articulations artificielles [41], dont les propriétés élastiques et de lubrification doivent être adaptées à l'environnement vivant, tout en respectant biocompatibilité et absence de toxicité (ce qui par exemple implique la résistance à l'usure pour ne pas relarguer d'éléments étrangers au corps humain). Les couches fonctionnalisées sur substrat solide, en vue de réaliser des capteurs biologiques ou reproduisant les fonctions biologiques par exemple [42], fournissent un autre cas d'étude pertinent.

Ce besoin de connaissance des propriétés mécaniques existe aussi pour les films minces de polymères supportés, dont les propriétés ne sont pas nécessairement les mêmes que le matériau en volume. Des gradients d'élasticité à proximité du substrat ou d'une surface libre peuvent notamment exister [43], ce qui demande des mesures précises sur des films d'épaisseurs différentes. Or de tels films sont largement utilisés et ce dans des domaines extrêmement variés [44]. Citons par exemple la micro-électronique où l'utilisation de films organiques semi-conducteurs ou isolants ouvrent de nouvelles perspectives, ou la fabrication de moteurs, en vue d'améliorer les propriétés de lubrification et de diminuer l'usure des pièces mécaniques, ou encore en optique pour des revêtements intelligents. La micro-fluidique, utilisant de manière intensive les circuits en élastomères, est aussi très demandeuse de telles données, en particulier lorsque les films sont en contact avec des liquides susceptibles de les gonfler. Bien entendu, on rejoint ici l'ingénierie biomédicale voire la biologie elle-même, les films de polymères pouvant servir de revêtements artificiels ou constituer en eux-mêmes des couches biologiques.

La technique de la sonde fluide peut apporter des réponses à ces questionnements sur les propriétés mécaniques des films minces. En effet, la limitation imposée par l'adhésion n'est pas présente, puisque il existe toujours un film de liquide entre la surface à tester et l'autre paroi confinante. De plus, on peut solliciter le film en douceur, sans endommagement et avec de faibles déformations, tout en conservant une excellente précision sur les paramètres mesurées, comme le module d'Young (ces points seront démontrés au cours de cette thèse). Les premiers tests de S. Leroy se sont révélés prometteurs à cet égard. Néanmoins, ils n'ont pas pu totalement aboutir, car un travail théorique, instrumental et expérimental supplémentaire devait être mené afin d'obtenir des mesures fiables, robustes et précises des propriétés mécaniques des couches minces, en particulier pour étudier l'éventuel changement de ces propriétés avec l'épaisseur des films. Il s'agit ici du premier objectif global de notre travail.

Le second objectif global est plutôt un questionnement physique : quel est l'effet du confinement élastique sur les mesures de propriétés des liquides confinés ? Ne pas prendre en compte cet effet peut avoir des conséquences importantes sur la rhéologie apparente des liquides nanoconfinés : il faut quantifier ces effets, et ainsi montrer dans quels cas ils doivent être considérés.

Ces deux objectifs principaux sont en fait deux manières complémentaires d'aborder le confinement élastique : soit on le considère comme un outil pour sonder les propriétés mécaniques d'interfaces déformables (c'est le premier point de vue, celui de la « sonde fluide »), soit on le considère comme un effet physique à prendre en compte pour étudier d'autres phénomènes (c'est le second point de vue, celui de la rhéologie).

Pour répondre à ce questionnement, nous allons suivre le plan suivant :

– Dans un premier chapitre, nous allons effectuer un état de l'art des méthodes de mesure des propriétés mécaniques des films minces, en nous focalisant sur les méthodes directes utilisant l'indentation par un solide. Cette analyse nous permettra de préciser quantitativement les possibilités mais aussi les limites intrinsèques de ces méthodes.

– Ces limitations nous permettront de montrer la pertinence de la méthode de sonde fluide. Nous la présenterons au chapitre 2, du point de vue théorique (en reprenant les travaux de S. Leroy et en les étendant) et du point de vue de son implémentation expérimentale, grâce au dSFA. Ce chapitre se focalisera en particulier sur le contrôle et la mesure de l'observable permettant de quantifier le confinement élastique : l'impédance hydrodynamique.

– La présentation du dSFA et des problématiques théoriques du chapitre 2 montreront la nécessité de développements expérimentaux et instrumentaux. Ceux-ci seront présentés au chapitre 3. Nous montrerons en particulier le travail effectué durant cette thèse pour corriger toutes les possibles sources d'erreurs expérimentales, travail indispensable pour obtenir des mesures très fines et robustes des réponses mécaniques de parois déformées par un liquide. Les chapitres 1 et 2 auront aussi soulevé une problématique nécessitant elle-aussi un développement instrumental : que ce soit par la méthode d'indentation directe ou par la méthode de sonde fluide, les réponses mécaniques de films minces, notamment incompressibles, sont bien plus dépendantes de leur épaisseur que de leurs propriétés mécaniques intrinsèques. Ceci implique de parfaitement connaître l'épaisseur des films, ce qui sera rendu possible grâce à un nouveau capteur développé durant ce travail et présenté dans ce chapitre.

– Une fois que le cadre théorique et expérimental aura bien été posé, nous présenterons au chapitre 4 les résultats que nous avons obtenus en dSFA sur des surfaces de verre pyrex nues. Ces mesures, devant initialement servir de témoin pour le reste des expériences, se révèleront en réalité bien plus riches d'enseignements, et nous permettront de répondre à la seconde question posée ci-dessus, en démontrant l'importance du confinement élastique sur la rhéologie des liquides confinés.

– Nous répondrons enfin dans le chapitre 5 à la question initiale : peut-on mesurer précisément les propriétés élastiques des films minces et mous par la technique de la sonde fluide, et ces propriétés varient-elles avec l'épaisseur des films ? Cette réponse utilisera les expériences que nous avons menées en dSFA sur des couches d'élastomères d'épaisseur micrométrique et sub-micrométrique. Nous montrerons un comportement visco-élastique inattendu de ces couches lorsque l'épaisseur diminue ou que le solvant avec lequel elles sont en contact change, comportement qui nous a permis d'étendre le cadre théorique de l'analyse du confinement élastique au cas visco-élastique.

Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, nous avons mis en annexe (« chapitre » 6) à la fin de ce manuscrit de nombreux éléments qui ne sont pas essentiels pour le lecteur souhaitant connaître nos résultats centraux, mais indispensables pour les reproduire ou les étendre.

Nous détaillons aussi en annexe 6.1 d'autres résultats, préliminaires et exploratoires, obtenus sur des tapis de cellules formant un film élastique ou visco-élastique très mou. Si ces résultats ne rentrent pas encore dans le cadre de notre théorie, ils permettent d'ouvrir un large champ d'études et d'applications pour la sonde fluide, qui nous l'espérons sera exploré par la suite, à l'aide notamment des observations présentées dans cette annexe détaillée.

Enfin, le lecteur pourra retrouver les résultats les plus importants de ce manuscrit dans deux publications : un article publié dans le volume **84**, numéro 8 de la revue *Review of Scientific Instruments* [45] et un article publié dans le volume **111**, numéro 21 de la revue *Physical Review Letters* [46]. L'article présentant les résultats du chapitre 5 n'est pas donné en référence car il est encore en cours de relecture par les co-auteurs au moment de la publication du présent manuscrit.

Chapitre 1

Mesure des propriétés mécaniques des couches minces élastiques

Introduction : méthodes directes et indirectes, position du problème

Ce chapitre vise à montrer les possibilités offertes par les méthodes « classiques » d'indentation directe d'un système stratifié (typiquement une couche nanométrique ou micrométrique plane déposée sur un substrat plan) en terme de mesures de propriétés mécaniques des couches minces, mais aussi leurs limites intrinsèques, en particulier dans le cas des couches minces molles. Il nous permettra de montrer l'état de l'art pour la détermination de ces propriétés, avant de présenter dans les chapitres suivants l'alternative offerte par la méthode dite de « sonde fluide ».

Si la physique des contacts purement élastiques entre deux solides homogènes est relativement ancienne (elle a été décrite analytiquement par Hertz à la fin du XIX°siècle [47, 48]), la description du cas inhomogène que représente la déformation d'un film déposé sur un substrat et sollicité par un indenteur est beaucoup plus tardive (fin du XX°siècle) et repose au départ sur des interpolations entre les modules du substrat, de l'indenteur et du film (voir par exemple [49]). Le problème se complexifie encore plus lorsque l'adhésion entre le film et l'indenteur n'est plus négligeable, ce qui est toujours le cas pour les matériaux mous, les élastomères notamment (polymères réticulés de module d'Young relativement bas capables d'encaisser de grandes déformations avant de présenter de la plasticité).

Toutefois, ces méthodes d'interpolation se révèlent d'application extrêmement limitée, même dans le cas non-adhésif, car elles ne révèlent rien des phénomènes physiques existant au sein du contact (nous reviendrons sur ce point, mais l'on peut citer à titre d'exemple la forte rigidification d'une couche mince incompressible par rapport au cas compressible [50, 51] ou encore le caractère non purement géométrique de l'indentation [35]).

De plus, plusieurs mesures (souvent non-mécaniques) ont montré que des films très minces de polymère avaient des propriétés différentes du matériau massif (ou *bulk*), notamment mécaniques. Citons par exemple les résultats de Zhao *et. al.* qui montrent une diminution d'un ordre de grandeur du module d'Young d'un film supporté de polystyrène de 10 nm d'épaisseur par rapport au polystyrène massif. [43]. Ceci peut-être dû à leur processus de fabrication, qui doit comporter le dépôt en couche mince, ce qui par exemple dans le cas d'un film de polymère réticulé peut aboutir à une réticulation différente du matériau massif, ou être dû à l'interaction du film avec son substrat. On obtient alors un gradient de propriétés élastiques, qui se révèle lorsqu'on étudie la réponse de films de plus en plus minces. Ce cas de l'interaction polymère-substrat a été beaucoup étudié, en particulier dans la littérature sur la transition vitreuse [5]. Si les résultats y sont parfois discordants du point de vue quantitatif, une tendance se dessine : si l'interaction entre le substrat et le polymère est très attractive, la température de transition vitreuse peut augmenter de plusieurs dizaines de °C lorsque la taille du film diminue, tandis que la température de transition vitreuse semble au contraire diminuer avec la taille du film si l'interaction entre polymère et substrat est faible, ou si le film mince est en contact avec une surface libre (voir [52] pour une revue de la littérature sur ce sujet).

Le fait que les propriétés mécaniques intrinsèques (modules d'Young et coefficient de Poisson par exemple, ou encore visco-élasticité) d'un film mince supporté puissent changer par rapport au matériau massif (ou *bulk*), ou qu'un film puisse présenter un gradient de propriétés élastiques, impose de disposer d'une méthode expérimentale fiable et appuyée sur des calculs précis pour déterminer ces propriétés. Plusieurs méthodes optiques et acoustiques permettent ces déterminations [53, 54, 55, 56, 57, 58], mais dans ce cas les mesures sont indirectes et le module d'Young difficile à isoler. Des mesures purement mécaniques originales ont aussi été développées : citons la méthode de O'Connell et McKenna reposant sur le gonflement de nanobulles *sous* le film [59], la méthode de Bodiguel et Frétigny utilisant le démouillage d'un liquide en contact avec le film [60, 61], ou encore la méthode

de pelage de films minces adhésifs de Hamm *et. al.* [62]. Cependant toutes ces méthodes donnent elles aussi des mesures dont l'extraction du module d'Young est très délicate. Une exception existe cependant dans la méthode de Stafford *et. al.*, où l'instabilité de flambage d'un film mince déposé sur un substrat bien plus mou obtenue lors de leur compression latérale permet de mesurer directement et précisément le module d'Young du film, et ce à partir d'une simple mesure topographique des rides de flambage [63]. Cependant cette méthode ne peut être appliquée aux films très mous, du fait de la nécessité de disposer d'un substrat dont le module est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à celui du film. Notons aussi la méthode de S. Jeon, où le film de polymère est directement déposé sur un levier d'AFM (microscope à force atomique), changeant ainsi sa rigidité et donc sa fréquence de résonance [64, 65]. La mesure de cette fréquence donne assez directement accès au module du film ; cependant cette méthode ne fonctionne pas si le module du film est plus bas que la centaine de MPa ou le film plus mince que le micromètre, car l'écart en fréquence est alors trop faible (les auteurs ont utilisé cette méthode pour détecter précisément la température de transition vitreuse de films de polymère, rigides à basse température et changeant la fréquence de résonance du levier, mous à haute température et ne changeant pas la fréquence de résonance du levier).

A contrario, les mesures par indentation présentent l'avantage décisif de mesurer directement les propriétés mécaniques recherchées, par exemple le module d'Young (éventuellement sous la forme de module de stockage et de module de pertes dans le cas visco-élastique). Toutefois, ces méthodes sont en général limitées à certains cas particuliers de films supportés (système très rigide par exemple, donc pour lequel l'adhésion peut-être négligée). C'est en particulier pour les films très minces et très mous que la difficulté se pose : en effet lorsque l'indentation crée un contact de taille typique a, il y a compétition entre l'énergie d'adhésion et l'énergie élastique. Or l'énergie d'adhésion est une énergie de surface (d'ordre $2\gamma a^2$ où γ est la tension de surface du contact), tandis que l'énergie élastique est une énergie de volume (d'ordre Ea^3 où E est le module d'Young équivalent des deux matériaux). Ainsi pour les petits contacts, de taille inférieure à la longueur caractéristique

$$l_c = \frac{2\gamma}{E}$$

c'est l'adhésion qui dominera et rendra très délicate la détermination des propriétés élastiques. On peut alors saisir le problème inhérent à la détermination des propriétés mécaniques des films minces et mous : si la tension de surface γ varie peu d'un système à l'autre (de quelques mN/m à quelques dizaines de mN/m), le module d'Young peut varier sur plus de 10 décades, et dans le cas des films mous le faible module d'Young du film va imposer de grandes valeurs de l_c. Pour sonder les propriétés élastiques d'un matériau mou, il faut alors a suffisamment grand. Toutefois, si l'épaisseur τ du film est plus petite que la taille a du contact, alors c'est principalement le substrat qui sera sondé. Néanmoins, si le substrat et la sonde sont extrêmement rigides, alors les déformations resteront concentrées dans le film et ses propriétés pourront être sondées, à condition de disposer d'une théorie robuste et complexe pour en tirer des informations quantitatives, théorie que nous présenterons dans ce chapitre.

Pour avoir une idée des ordres de grandeur en jeu et donc des épaisseurs de films sondables *a priori* par les méthodes de contact usuelles, nous reproduisons en figure 1.1 la figure 3 de l'article de revue de Shull [39]. On constate que pour un élastomère, les épaisseurs de films dont on peut mesurer les propriétés élastiques par méthode de contact doivent *a priori* être supérieures à la centaine de nanomètres. Nous montrerons dans ce chapitre que l'argument qualitatif de Shull se révèle en fait quantitativement assez juste.

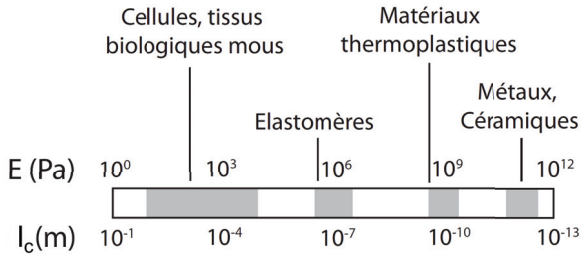


FIGURE 1.1 – Longueur caractéristique $l_c = 2\gamma/E$ du rapport entre énergie d'adhésion et énergie élastique pour différents matériaux et pour une tension de surface $\gamma = 50$ mN/m. Cette longueur est aussi approximativement l'épaisseur minimale d'un film dont on peut en théorie sonder l'élasticité en utilisant une méthode d'indentation directe. Tiré de [39].

Afin d'exposer plus précisément les possibilités offertes par les méthodes d'indentation et leurs limites intrinsèques, nous commencerons (partie 1.1) par une revue de la littérature existante au sujet des méthodes d'indentation appliquées aux films minces, dont nous extrairons une théorie en particulier sur laquelle nous nous focaliserons : celle de A. Perriot et E. Barthel [35, 37], que nous désignerons par la suite par l'acronyme PB, qui a l'avantage d'être applicable à n'importe quel film mince reposant sur n'importe quel substrat, en

présence ou non d'adhésion avec l'indenteur (si tant est que les matériaux soient purement élastiques), et qui de plus repose sur un algorithme dont la description complète est donnée par PB et dont nous disposons. La présentation de cette théorie et de l'algorithme sur lequel elle débouche se fera en trois temps : nous commencerons (partie 1.2) par présenter le cas homogène tel que traité par Johnson, Kendall et Roberts (JKR) en 1971 [66], qui utilise une méthode calculatoire reprise par PB dans le cas adhésif ; puis nous présenterons (partie 1.3) le calcul de PB dans le cas d'un film supporté en l'absence d'adhésion, avant de joindre les deux approches (partie 1.4) pour le cas le plus général, celui d'un film supporté en présence d'adhésion. L'utilisation de cet algorithme nous permettra de discuter l'analyse dimensionnelle sur les rapports entre énergie d'adhésion et énergie élastique présentée ci-dessus et de la préciser quantitativement. Nous montrerons en particulier que la réponse de films minces et mous est en théorie accessible si l'on dispose d'un grand indenteur et d'un substrat très rigides, mais qu'il existe en pratique une limite difficilement dépassable dans certains cas, notamment pour les films d'élastomères d'épaisseur submicrométrique. Les conclusions que nous en tirerons nous amèneront alors à développer une méthode alternative de sondage direct, mais sans adhésion, des propriétés élastiques (et même visco-élastiques) des films minces et mous, méthode qui sera détaillée dans la suite de ce manuscrit.

1.1 Etat de l'art général

Les premiers calculs applicables expérimentalement à un grand nombre de cas pratiques de films minces supportés datent des années 1990. Une revue en est donnée par Mencik *et. al.* dans [67]. Citons notamment la méthode perturbative de Gao *et. al.* [68], qui cependant ne donne de bons résultats que dans le cas de faibles différences entre les modules des 3 solides étudiés (les rapports entre les modules du substrat, du film et de l'indenteur doivent être compris entre 0.5 et 2 [35]) ; l'analyse basée sur un champ de contraintes additionnel lié à l'inhomogénéité du système, traitée dans le cas d'un indenteur cylindrique d'extrémité plane (poinçon, cas de Boussinesq), effectuée par Yoffe [69] ; la méthode calculant le champ de contraintes complet dans le film proposée par Schwarzer [70]. Cette dernière méthode est certes générale, mais sa mise en œuvre se révèle délicate.

Cependant ces méthodes ne prennent pas en compte l'adhésion entre l'indenteur et le film. Or l'adhésion ne peut être négligée pour les élastomères, car la compétition entre énergie élastique et énergie adhésive est en faveur de cette dernière, comme l'a montré la figure 1.1. La seule solution pour s'affranchir de l'adhésion est alors d'indenter profondément l'élastomère, mais nous avons aussi déjà vu que le confinement de la couche et la réponse du substrat est un autre facteur limitant la détermination précise des propriétés de la couche.

Les effets de taille finie des matériaux indentés (voire de l'indenteur lui-même) ont été étudiés par de nombreux expérimentateurs, notamment par les groupes de Shull [71, 72] et Léger [73, 74], qui s'appuyaient sur des solutions empiriques ou utilisant des descriptions simplifiées (dans le cas de [74] le film est décrit comme un tapis de ressorts). Cependant la littérature sur la description théorique du contact inhomogène et adhésif est quant à elle assez limitée. Jusqu'au début des années 2000, seuls Shull *et. al.* ainsi que Sridhar et Johnson avaient traité la question. L'apport de Shull aura été décisif, car c'est sa méthode d'estimation de la contribution de l'adhésion à la force et à l'indentation, basée sur la mécanique des fractures [75, 39], qui permettra à Mary *et. al.* [36] puis à PB peu après [37] de fournir une solution complète au problème de la réponse de films minces supportés en présence d'adhésion. On peut noter que sans fournir une solution universelle à ce problème, Crosby et Shull ont donné une solution empirique dans le cas d'un substrat infiniment rigide [72].

Johnson et Sridhar ont quant à eux abordé le problème à l'aide de mesures expérimentales par machine à forces de surfaces (SFA) d'une part et par simulations par éléments finis d'autre part [76], ce qui leur permet en particulier d'introduire le concept de « module homogène équivalent » dont nous nous servirons par la suite (défini en considérant qu'à une indentation et force normale données, la réponse du film supporté peut être représentée par la réponse d'un matériau homogène possédant ce module équivalent, module qui bien entendu changera lorsque force et indentation changeront).

En effet, le SFA qu'ils ont utilisé repose sur la méthode des cylindres croisés, cylindres constitués en pratique de verre recouvert d'une couche mince de mica fixée à l'aide de colle époxy, ce qui constitue un système à deux couches (l'une dure, le mica, et l'autre plus molle, l'époxy, quoique bien plus rigide que des élastomères) reposant sur un substrat dur lui aussi. Si cette démarche a permis de couvrir plusieurs cas expérimentaux (notamment la géométrie sphère-plan qui est celle des tests par microscopie par force atomique (ou AFM) à sonde colloïdale [77]) et de révéler des effets inattendus (par exemple la forte rigidification dans le cas d'un film incompressible [78]), les auteurs soulignent qu'ils n'obtiennent pas d'expression couvrant le spectre complet des matériaux et des rayons de contact. Toutefois, malgré cette remarque, les solutions de Johnson et Sridhar ont permis de décrire de manière très satisfaisante leurs propres résultats expérimentaux sur SFA [79] ainsi que ceux d'autres équipes sur des systèmes très variés, par exemple ceux de Flanigan et Shull sur un gel de polymère très mou (module d'Young de l'ordre de 20 kPa) mais relativement épais (360 μm)[71], ceux de Tardivat *et. al.* sur des films micrométriques de polyisoprène (caoutchouc) indentés par une lentille elle aussi en polyisoprène [74] ou encore ceux de Ederth sur des films d'or [80].

Nous allons concentrer notre étude sur une autre méthode, semi-analytique, proposée par Perriot et Barthel

en 2004 [35]. Cette méthode permet d'établir un algorithme permettant de retrouver quantitativement les relations entre les 3 variables macroscopiques accessibles dans une expérience d'indentation : la force normale appliquée par l'indenteur $\vec{F}$, le déplacement relatif entre l'indenteur et les surfaces indentées δ et le rayon de l'aire de contact a. Notons tout de suite que nous nous restreindrons au cas d'indenteurs possédant la symétrie de révolution (cylindres, cônes et sphères) et que c'est la cas de la sphère que nous présenterons en détail, en raison de sa grande utilisation expérimentale et du fait que c'est aussi la géométrie que nous utiliserons lors de nos tests par « sonde fluide » présentés aux chapitres suivants. Par comparaison avec une expérience, cette méthode peut alors permettre de déterminer par exemple le module d'Young de la couche mince supportée, si les autres paramètres de l'expérience (les caractéristiques mécaniques des autres solides et l'épaisseur de la couche) sont connus.

Outre sa généralité d'application (à des systèmes élastiques où l'indenteur, la couche et le substrat ont des modules d'Young et des coefficients de Poisson quelconques), cette méthode a l'avantage déterminant d'avoir été étendue en 2007 au cas adhésif [36, 37], c'est-à-dire en tenant compte de l'adhésion entre l'indenteur et le film. Ainsi la description de cet algorithme permet de simuler la réponse de systèmes extrêmement variés sans passer par les méthodes d'éléments finis.

Comme la méthode proposée par PB en 2007 s'inspire du calcul historique de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) de 1971 [66], qui permet de déterminer les relations entre les trois variables macroscopiques sus-citées dans le cas d'un susbtrat nu, nous présenterons ci-dessous dans un premier temps les grandes lignes de ce calcul. Puis nous présenterons le calcul de PB de 2004. Son extension au cas adhésif nous permettra enfin de montrer les possibilités et limites des méthodes de contact pour la détermination des propriétés mécaniques des films minces supportés. Cette analyse se limitera cependant au cas purement élastique (pas de comportement visco-élastique ni de plasticité) et en réponse purement normale, c'est-à-dire qu'on néglige la friction latérale entre l'indenteur et le film indenté.

1.2 Système homogène avec adhésion : Le cas JKR

Nous allons ici présenter les grandes lignes du calcul de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) [66] qui permet d'obtenir les relations entre force normale (au plan de contact) $\vec{F}$, rayon de l'aire de contact a et déplacement relatif entre les deux solides en contact δ dans le cas de deux solides élastiques homogènes en contact adhésif. Utilisons pour cela les notations de la figure 1.2 où deux sphères élastiques homogènes sont approchées. Nous définissons le module d'Young réduit équivalent du système E^*_{12} et le rayon de courbure équivalent au niveau du contact R_{12} par :

$$E^{*-1}_{12} = E^{*-1}_1 + E^{*-1}_2 \qquad R^{-1}_{12} = R^{-1}_1 + R^{-1}_2 \tag{1.1}$$

On rappelle que $E^* = E/(1-\nu^2)$ où ν est le coefficient de Poisson. Notons tout de suite que dans le cas pratique qui nous intéressera par la suite, celui d'une sphère de rayon R indentant un plan (de rayon de courbure infini par définition), on aura simplement $R_{12} = R$.

Dans le cas non-adhésif (figure 1.2 (b)), les relations entre les trois variables macroscopiques sont données par le calcul de Hertz [47], qui suppose seulement que le rayon de l'aire de contact a soit petit devant le rayon de courbure local R_{12} :

$$\begin{aligned} F_{Hz} &= \frac{4}{3}E^*_{12}\frac{a^3_{Hz}}{R_{12}} = \frac{4}{3}E^*_{12}\sqrt{R_{12}}\delta^{3/2}_{Hz} \\ \delta_{Hz} &= \frac{a^2_{Hz}}{R_{12}} \end{aligned} \tag{1.2}$$

La deuxième relation (déplacement-rayon de contact) apparaît étonnamment comme purement géométrique : elle ne dépend pas de E^*_{12}. Cependant PB font remarquer que son origine **est bien mécanique** et que l'élimination des paramètres mécaniques dans le cas homogène n'est que fortuite [35]. Le cas inhomogène (substrat avec coating) ou avec adhésion fera réapparaître le caractère intrinsèquement mécanique de cette relation.

Le calcul de JKR procède alors de la façon suivante : on se donne tout d'abord un rayon de contact a pour lequel il faudra calculer la force F et le déplacement δ. À partir de a, on peut calculer une force normale F_1 et une indentation δ_1 à partir de (1.2) qui seraient la force et l'indentation nécessaires pour obtenir a dans le cas sans adhésion. On obtient alors une « compression de Hertz » : on passe d'une force nulle à F_1 en suivant une courbe (par exemple force vs. déplacement) de Hertz.

Puis, tout en maintenant le rayon de contact a constant, on « ajoute » l'adhésion. Cela aura pour effet de changer F_1 en F et δ_1 en δ. Comme on travaille à rayon de contact constant, on peut utiliser les formules de

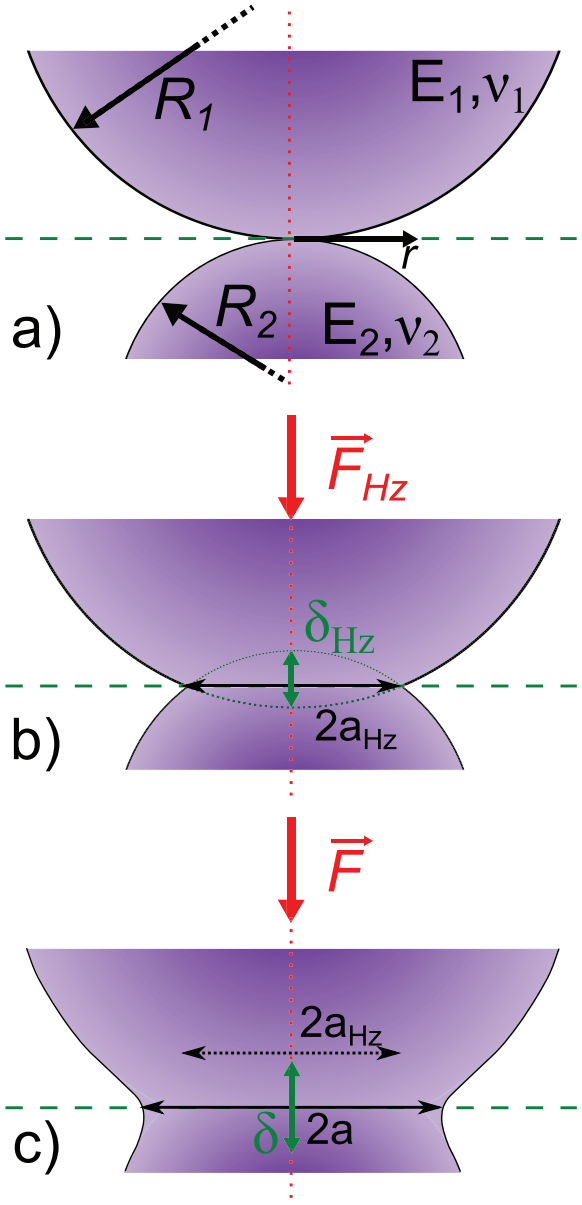


FIGURE 1.2 – Indentation l'une par l'autre de deux sphères homogènes en l'absence (cas (b) traité par Hertz), et en la présence d'adhésion (cas (c) traité par JKR). La figure (a) donne la géométrie avant contact des sphères.

Boussinesq [81] qui ont comme avantage de présenter une relation linéaire entre force et déplacement :

$$F_1 - F = 2E^*_{12}a(\delta_1 - \delta) = S(a)\delta_{fp} \tag{1.3}$$

où $S(a) = 2E^*_{12}a$ est la raideur du contact de Boussinesq ou « flat-punch » en anglais (d'où l'indice $_{fp}$). Cette diminution de force à rayon de contact constant est donc appelée « décompression de Boussinesq ».

L'obtention de la relation entre F et a s'appuie alors sur un calcul énergétique. L'énergie total U_T du contact, exprimée en fonction de F et a seulement, doit être minimisée par rapport à a, ce qui donnera la relation voulue.

U_T est en fait la somme de trois termes : le travail extérieur apporté par l'indenteur $-F\delta$, l'énergie d'adhésion $-\gamma\pi a^2$ où γ est l'énergie de surface du contact, et l'énergie élastique stockée qui est elle même la différence entre l'énergie stockée lors de la compression de Hertz U_1 et l'énergie perdue lors de la décompression de Boussinesq U_2. Dans les deux cas (compression de Hertz et décompression de Boussinesq) ou calcule l'énergie à partir du travail par intégration de la force suivant le déplacement. Ce calcul énergétique fait d'ailleurs apparaître une hypothèse essentielle du modèle JKR : le fait de ne pas avoir de travail des forces de surface lors de la « décompression de Boussinesq » suppose que les forces adhésives sont purement locales (ou du moins de très faible portée) et sont donc nulles en-dehors du contact. On a ainsi :

$$\begin{aligned} U_T &= -F\delta - \gamma\pi a^2 + U_1 - U_2 \\ &= -F\delta - \gamma\pi a^2 + \int_0^{\delta_1} \left(\frac{4}{3}E^*_{12}\sqrt{R_{12}}x^{3/2}\right) dx - \int_{\delta_1}^{\delta} (2E^*_{12}ax)\, dx \end{aligned} \tag{1.4}$$

En exprimant δ_1 et $\delta - \delta_1$ en fonction de F et F_1 grâce à (1.2) et (1.3), on obtient finalement une expression de U_T en fonction de a et F uniquement, que l'on peut minimiser à F constant. En exprimant de plus la stabilité du contact (qui impose $\partial^2 U_T/\partial a^2 > 0$) on obtient finalement les relations JKR :

$$\begin{aligned} F &= \frac{4}{3}E^*_{12}\frac{a^3}{R_{12}} - \sqrt{8\pi E^*_{12}\gamma a^3} \\ \delta &= \delta_1 - \frac{F_1 - F}{2E^*_{12}a} = \frac{a^2}{R_{12}} - \sqrt{\frac{2\pi\gamma a}{E^*_{12}}} \end{aligned} \tag{1.5}$$

On peut ainsi constater dans l'expression de δ que le calcul de cette variable est effectivement mécanique et non purement géométrique, comme nous l'avions indiqué auparavant.

Attention, les relations (1.5) ne peuvent être utilisées que si :

$$a > a_{arrach} = \sqrt[3]{\frac{9\pi\gamma R^2_{12}}{8E^*_{12}}} \tag{1.6}$$

Cette restriction provient de la condition de stabilité $\partial^2 U_T/\partial a^2 > 0$. Elle indique que l'aire de contact à l'arrachement n'est pas nulle. Cette condition est équivalente à $F > -\frac{3}{2}\pi\gamma R_{12}$: cette valeur négative de la force est la force d'arrachement nécessaire pour rompre le contact une fois qu'il a été établi.

De même, lorsqu'on établit le contact, il se crée à force nulle une aire de contact a_0 qui vaut :

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{9\pi\gamma R^2_{12}}{2E^*_{12}}} = a_{arrach} \times \sqrt[3]{4} \tag{1.7}$$

La figure 1.3 (a) montre ces deux aires de contact, a_0 dès que l'indenteur vient au contact du plan, et a_{arrach} lorsqu'on retire l'indenteur et que le contact se rompt.

La force et le déplacement apparaissent à chaque fois comme la somme de deux termes : la force (resp. le déplacement) d'un contact de Hertz de rayon de contact a, auquel on vient retirer un terme dépendant de l'énergie de surface γ. On retrouve dans cette formulation la compression de Hertz (premier terme) suivie de la décompression de Boussinesq :

$$\begin{aligned} F &= F_{Hz}(a) - S(a)\delta_{fp} \\ \delta &= \delta_{Hz}(a) - \delta_{fp} \end{aligned} \tag{1.8}$$

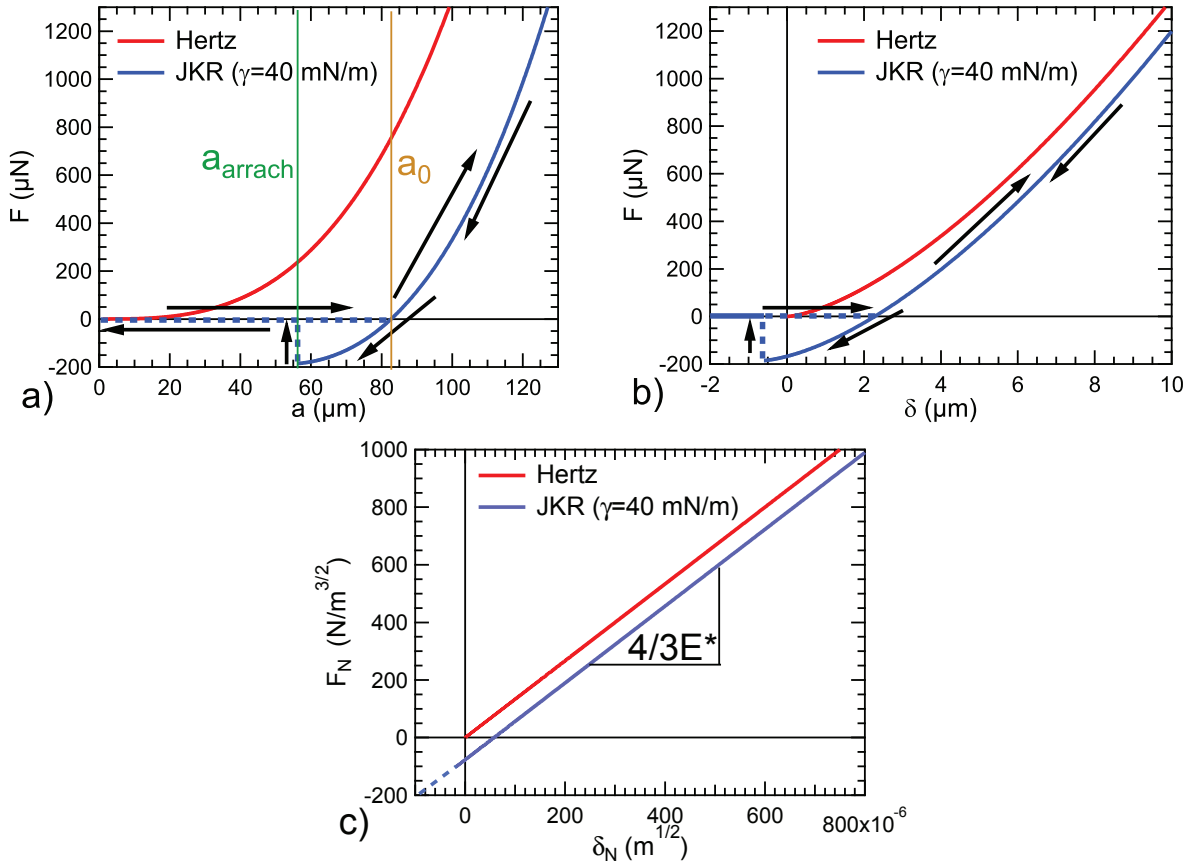


FIGURE 1.3 – Courbes de force simulées en suivant les relations JKR (1.5) avec et sans adhésion (ce dernier cas correspondant au cas de Hertz). (a) : force agissant sur l'indenteur F en fonction du rayon de l'aire de contact a. (b) : force agissant sur l'indenteur en fonction du déplacement de l'indenteur δ. (c) : force renormalisée en fonction du déplacement renormalisé (cf. éq.(1.9)). Les paramètres utilisés sont typiques d'un élastomère sollicité par une sphère rigide : $E^*_{12} = 1$ MPa ; $R_{12} = 1$ mm. Dans le cas adhésif, un aller-retour expérimental est simulé sur les courbes (a) et (b) : dès qu'il y a contact entre les deux surfaces une aire de contact de rayon a_0 donné par la formule (1.7) est créée, ce qui donne le « saut au contact » figuré par les trait horizontaux en pointillés ; au retrait de l'indenteur, il y a arrachement lorsque $F < -\frac{3}{2}\pi\gamma R_{12}$ ou, ce qui est équivalent, lorsque $a < a_{arrach}$ (formule (1.6)). Nous figurons cet arrachement par les traits verticaux en pointillés.

Pour utiliser aisément ces relations il est d'usage de les réécrire sous forme renormalisée, afin d'obtenir une relation affine entre force et aire de contact (ou déplacement) renormalisés :

$$\begin{aligned} F_N &= \frac{F}{\sqrt{6\pi}a^{3/2}} \qquad \delta_N = \frac{\delta}{\sqrt{6\pi a}} \qquad a_N = \frac{a^{3/2}}{\sqrt{6\pi}R_{12}} \\ F_N &= \frac{4}{3}E^*_{12}\delta_N - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4}{3}E^*_{12}\gamma} = \frac{4}{3}E^*_{12}a_N - \sqrt{\frac{4}{3}E^*_{12}\gamma} \end{aligned} \tag{1.9}$$

Attention, cette écriture suppose forcément une mesure du rayon de contact a, mesure qui n'est pas toujours accessible, par exemple pour des tests de nano-indentation. Toutefois, si on peut l'obtenir, alors cette relation est très pratique : la pente du tracé de F_N vs. δ_N donne le module réduit du système et son ordonnée à l'origine le produit $E^*_{12}\gamma$ et donc l'énergie de surface du contact (cf. figure 1.3 (c)).

Si l'on veut utiliser directement les relations (1.5) pour un film mince supporté, il faut rester à petite aire de contact pour ne solliciter que le film et pas son substrat. Comme les déformations se propagent à une profondeur typiquement égale au rayon de l'aire de contact et que le test d'indentation doit parcourir une gamme suffisante d'aires de contact (pour passer du régime majoritairement adhésif à petit a au régime plutôt élastique à grand a), il faut en particulier $a_0 << \tau$ où τ est l'épaisseur du film. Le tableau 1.1 présente des tailles de contacts à force nulle pour un film d'élastomère typique ($E^*_{12} = 1$ MPa, $\gamma = 40$ mN/m). On voit que pour sonder des films très minces il faut soit diminuer la taille de la sonde, ce qui va alors retirer le rayon de contact des observables macroscopiques et donc poser les problèmes typiques de détermination de déplacement lors d'un test de nano-indentation, ainsi que les problèmes de raideur du dispositif de mesure (typiquement un levier AFM), soit supprimer l'adhésion, soit enfin prendre en compte la réponse du substrat, ce que nous allons développer dans les deux sections suivantes. Notons que la suppression de l'adhésion (tout en tenant compte quand même des effets du substrat) est en fait la solution proposée dans cette thèse (voir le chapitre 5) où nous utilisons un indenteur *liquide* pour mesurer les propriétés élastiques de films minces et mous.

R	1 mm	10 μm	1 μm	50 nm
a_0 (μm)	82.694	3.83832	0.82694	0.112233

TABLE 1.1 – Rayon de l'aire de contact à force nulle pour un élastomère ($E^* = 1$ MPa, $\gamma = 40$ mN/m) en contact avec des indenteurs sphériques parfaitement rigides de différents rayons.

On peut noter qu'un autre traitement de ce type de systèmes (solides élastiques en contact adhésif) a été proposé par Derjaguin, Müller et Toporov (traitement connu sous le nom de théorie DMT) peu de temps après JKR [82]. Les deux traitements diffèrent dans les hypothèses de départ, notamment dans le fait que les forces adhésives agissent à l'extérieur du contact dans la théorie DMT. Les deux traitements peuvent en fait être obtenus comme les deux cas limites d'un seul calcul auto-cohérent (décrivant les forces adhésives à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones par exemple), comme l'a montre Müller [83]. Cependant le cas JKR décrit mieux les contacts où l'énergie d'adhésion est forte et le module réduit équivalent du système faible, ce qui correspond au cas des films d'élastomères étudiés dans ce manuscrit (ou aux tapis de cellules étudiés en annexe). Plus précisément, Maugis montre dans [84] que le paramètre pertinent pour passer de la théorie JKR à la théorie DMT est le paramètre μ introduit par Tabor en 1977 [85] :

$$\mu = \sqrt[3]{\frac{R\gamma^2}{E^{*2}z_0^3}}$$

où z_0 est la séparation des surfaces à l'équilibre (typiquement une taille atomique). La limite JKR est pertinente si $\mu > 5$, ce qui est largement le cas dans notre étude ($\mu \sim 10^3 - 10^4$).

1.3 Système stratifié sans adhésion

Afin d'étendre les relations (1.5) au cas d'un indenteur en contact avec un solide inhomogène (un substrat recouvert d'un film), il nous faut d'abord présenter le cas inhomogène sans adhésion. La relation force-indentation (ou force-aire de contact) dans le cas stratifié a pu être dérivée de manière semi-analytique par A. Perriot et E. Barthel (PB) en 2004 [35], en supposant de plus un indenteur rigide ; mais cette dernière condition peut être relâchée assez aisément, voir par exemple [38] où l'indenteur est de module comparable à celui du film sollicité. Les calculs ont pris en compte différentes formes d'indenteurs, cependant nous nous limiterons ici au cas de l'indenteur sphérique, ce qui ne change pas qualitativement les résultats obtenus par PB.

PB utilisent dans leur modèle l'équation de Li et Chou [86] donnant la relation entre la contrainte normale $q(r)$ appliquée sur la surface du film par l'indenteur et le déplacement normal $u(r)$ de cette surface (voir la

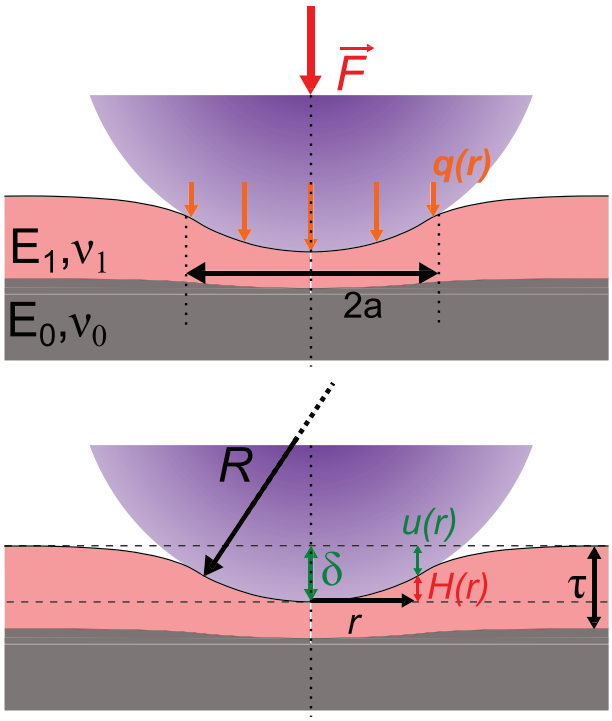


FIGURE 1.4 – Test d'indentation d'un film élastique (indice 1) d'épaisseur τ déposé sur un substrat élastique (indice 0) par un indenteur rigide sphérique. Dans le contact ($r \leq a$) on connaît le déplacement du film par rapport à sa position initiale, qui vaut $\delta - H(r)$ où δ est l'indentation de la sphère et $H(r) = r^2/2R$ le facteur de forme, tandis que la contrainte normale $q(r)$ est connue hors du contact, où elle vaut 0.

figure 1.4 pour les notations). Il est à noter que, comme signalé par Mary *et. al.* [36], l'équation de Li et Chou a été dérivée indépendamment par Nogi et Kato [87].

La relation est en fait située dans l'espace réciproque, forme suggérée par la symétrie axiale du problème. Cette relation fait aussi intervenir la réponse non locale $X(\xi\tau)$ de l'empilement élastique constitué par le film d'épaisseur τ et de son substrat :

$$\tilde{u}(\xi) = \frac{2}{E_1^*}\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\tilde{q}(\xi) \tag{1.10}$$

ici, ξ désigne la variable conjuguée de la distance à l'axe r et E_1^* le module d'Young réduit du film. Cette relation étant située dans l'espace réciproque, nous rappelons les relations entre variables réelles a et conjuguées $\tilde{a}$ qui s'obtiennent par transformation de Hankel :

$$\tilde{a}(\xi) = \int_0^\infty r dr J_0(\xi r) a(r) \qquad a(r) = \int_0^\infty \xi d\xi J_0(\xi r)\tilde{a}(\xi) \tag{1.11}$$

avec J_0 la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0. La transformée de Hankel de la pression s'obtient sans souci d'intégrabilité puisqu'en dehors du contact, $q = 0$. La relation 1.10 permet alors d'assurer aussi l'existence de $\tilde{u}$.

L'expression de $X(\xi\tau)$ est donnée par [86] dans le cas d'un film élastique d'épaisseur τ et de propriétés élastiques (E_1, ν_1) déposé sur un substrat infiniment épais de propriétés élastiques (E_0, ν_0) :

$$X(\xi\tau) = \frac{1 + 4b\xi\tau e^{-2\xi\tau} - abe^{-4\xi\tau}}{1 - (a + b + 4b\xi^2\tau^2)e^{-2\xi\tau} + abe^{-4\xi\tau}} \tag{1.12}$$

$$a = \frac{\alpha\gamma_0 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_0} \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1} \quad \alpha = \frac{E_1(1+\nu_1)}{E_0(1+\nu_0)} \quad \gamma = 3 - 4\nu$$

Cette expression intervenant aussi dans nos mesures par indentation liquide, nous examinerons plus en détail sa forme au chapitre suivant, en 2.2.2.

Cependant, PB font remarquer que la relation pression-indentation obtenue pose problème, car elle est caractérisée par des conditions aux limites mixtes : comme le montre la figure 1.4, on ne connaît l'indentation que sur la zone de contact ($r \leq a$), tandis que la pression n'est connue qu'en dehors de l'indenteur ($r \geq a$). Ces conditions mixtes rendent inutile l'expression (1.10) sous sa forme présente, car pour passer dans l'espace réciproque il faudrait connaître soit le déplacement u soit la contrainte normale q pour toutes les valeurs de r.

Pour contourner ce problème, PB proposent de retourner dans l'espace réel (comme cela avait été proposé pour des problèmes d'adhésion pure pour des contacts similaires dans [88] et [89]), à l'aide d'un second changement de variable : ils définissent $\theta(r)$ et $g(r)$ qui sont les transformées en cosinus de $\xi\tilde{u}(\xi)$ et $\tilde{q}(\xi)$ respectivement (ces variables ont été en fait introduites en premier par Sneddon en 1951 [90]). On peut montrer par un simple calcul d'intégrales que θ et g sont en fait des transformées abéliennes de u et q :

$$\begin{aligned} g(s) &= \int_0^\infty \tilde{q}(\xi)cos(\xi s)d\xi = \int_s^\infty \frac{rq(r)}{\sqrt{r^2-s^2}}dr \\ \theta(s) &= \int_0^\infty \xi\tilde{u}(\xi)cos(\xi s)d\xi = \frac{d}{ds}\int_0^s \frac{ru(r)}{\sqrt{s^2-r^2}}dr \end{aligned} \tag{1.13}$$

$$\theta(s) = \frac{4}{\pi E_1^*}\int_0^a g(r)\left(\int_0^\infty X(\xi\tau)cos(\xi r)cos(\xi s)d\xi\right)dr \tag{1.14}$$

Les bornes d'intégration dépendant de s proviennent du fait que $q(r \geq a) = 0$. Ces bornes permettent de comprendre l'intérêt du changement de variables : $g(s)$ ne dépend que de $q(r \geq s)$, tandis que $\theta(s)$ ne dépend que de $u(r \leq s)$. Les conditions aux limites mixtes ne sont alors plus un problème. En effet, pour $r \leq a$ on pourra calculer $\theta(r)$, puisque $u(r)$ est connu (il est imposé par la forme de l'indenteur). Par exemple, pour un indenteur sphérique :

$$\theta(s) = \delta - \frac{s^2}{R} \tag{1.15}$$

Ainsi, inverser numériquement la relation (1.14) permet au final d'obtenir $g(r)$. Une fois $g(r)$ obtenu on pourra revenir à $q(r)$ par transformée en cosinus inverse puis par transformée de Hankel inverse, et enfin obtenir la force $\vec{F}$ correspondante par intégration de $q(r)$. En fait, on peut montrer que :

$$F(a) = 4\int_0^\infty g(r)dr = 4\int_0^a g(r)dr \tag{1.16}$$

ce qui illustre encore une fois l'intérêt de $g(r)$, d'autant que cette relation reste vraie dans tous les cas (y compris s'il y a de l'adhésion), puisqu'elle est obtenue uniquement à partir de la définition de g (1.13). Enfin on peut noter que l'utilisation des variables g et θ donne dans le cas homogène une relation particulièrement simple :

$$g(r) = \frac{E^*}{2}\theta(r) \tag{1.17}$$

Il faut cependant remarquer que l'expression de $g(r)$ obtenue dépendra de δ, qu'on ne connaît pas *a priori*. Cependant il est possible d'exprimer δ comme une fonction linéaire de $g(r)$ (grâce au fait que $g(a) = 0$, ce qui joue le rôle d'une conditions aux limites), que nous pouvons alors inclure dans le système à inverser qui ne dépendra alors plus de δ. L'indentation pourra ensuite être calculée grâce à la relation linéaire en question.

Nous donnons en annexe 6.2 la description de l'algorithme permettant ces calculs, algorithme que nous avons utilisé dans ce chapitre et dans le chapitre 5. Notons que C. Frétigny et A. Chateauminois étendent ces calculs en présentant les champs de contrainte et de déformation radiaux dans [91].

Les courbes de force en fonction de l'indentation (ou de l'aire de contact) dépendent au total de 6 paramètres : le rayon de l'indenteur R, l'épaisseur du film τ (qui devient critique quand le film est incompressible, voir à ce sujet [50, 51]) et les modules d'Young et les coefficients de Poisson des deux films. Si l'on connaît les coefficients de Poisson des matériaux étudiés et qu'on ne s'attend pas à ce que la valeur du coefficient de Poisson du film change par rapport au cas du massif, alors le modèle permettra de déterminer les modules d'Young des deux matériaux.

Pour le montrer, nous reproduisons en figure 1.5 le résultats des calculs de PB publiés dans [35]. Ils reprennent à cette occasion la notion de « module réduit équivalent » du système film-substrat E_{eq}^* introduite par Johnson et Sridhar [76] en écrivant la relation force-indentation comme s'il s'agissait de la formule du contact de Hertz :

$$F = \frac{4}{3}E_{eq}^*(a)\sqrt{R}\delta^{3/2} \tag{1.18}$$

Il faut bien noter qu'ici E_{eq}^* dépend de l'aire de contact, donc n'est pas constant. L'intérêt de ce module équivalent est de montrer facilement ce que l'indenteur « ressent » : si ce module est proche de celui du film, alors c'est le film qui est sollicité, tandis que s'il est proche de celui du substrat, c'est que les déformations sont surtout encaissées par le substrat et qu'on ne sonde plus le film.

En effet, la résolution numérique de (6.5) (équation démontrée en annexe 6.2), effectuée par PB pour différents rapports de modules et différentes épaisseurs de films, montre qu'à petite valeur de a devant τ la réponse mécanique est proche de celle du film considéré comme un massif, tandis qu'à grand rapport a/τ tout

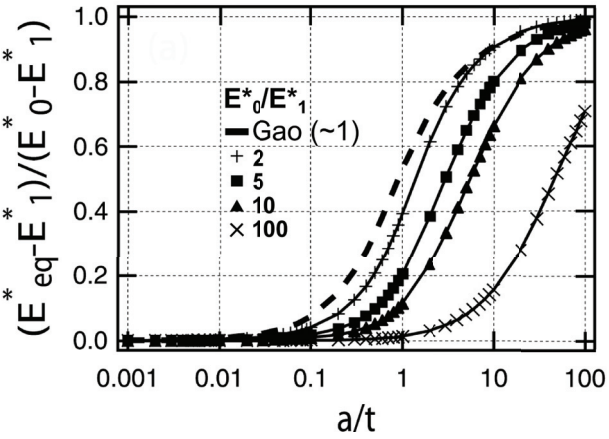


FIGURE 1.5 – Figure extraite de [35]. Module équivalent normalisé $((E^*_{eq} - E^*_1)/(E^*_0 - E^*_1))$ du système film-substrat, dans le cas d'un indenteur conique infiniment rigide (les résultats sont qualitativement les mêmes pour une sphère), en fonction du rapport entre l'aire de contact et l'épaisseur du film (ici notée t et non τ comme dans ce manuscrit). Le module équivalent E^*_{eq} est défini par l'équation (1.18). Cette grandeur permet de montrer ce que l'indenteur « ressent » et donc quelle est la couche sondée mécaniquement : la réponse du film mince (si $E^*_{eq} \approx E^*_1$) ou celle du substrat (si $E^*_{eq} \approx E^*_0$). Le calcul numérique (résolution de (6.5) avec les changements dûs à la forme différente de l'indenteur) a été effectué pour différents rapports entre les modules réels du substrat (indice 0) et du film (indice 1). La comparaison au modèle perturbatif de Gao *et. al.* [68], qui ne fonctionne que pour un rapport de modules proche de 1, est donnée par les auteurs à titre de comparaison.

se passe comme si seul le substrat répondait. Ceci s'explique logiquement en considérant qu'à petit rayon de contact a, les déformations ne se propagent pas jusqu'au massif (par analogie avec les résultats de Hertz et de JKR elles se propagent seulement sur une profondeur de l'ordre de a), tandis qu'à grand rayon de contact c'est au contraire le massif qui encaisse la plupart des déformations.

Cependant la figure de PB montre un point essentiel : pour mesurer plus facilement la réponse du film et non du substrat, il suffit d'utiliser un substrat très dur, car alors la transition entre réponse du film et du substrat intervient à plus grand rapport a/τ. C'est là que réside la solution pour mesurer la réponse de films minces et mous : utiliser une grande sonde (pour pouvoir indenter suffisamment et s'affranchir de la domination de l'adhésion) très rigide, ainsi qu'un substrat très rigide, pour que malgré le grand rapport a/τ requis pour s'affranchir de l'adhésion, la réponse du système soit encore fortement sensible au module du film.

E. Barthel *et. al.* ont aussi montré [50, 51] que la réponse d'un tel système ne dépendait pas seulement des rapports entre modules d'Young réduits de la couche et du substrat et du rapport entre l'épaisseur du film et le rayon de l'aire de contact, comme le montre la figure 1.5, mais aussi fortement du coefficient de Poisson du film mince. La figure 1.6 montre qu'à module d'Young et épaisseur de film fixés, la transition entre sollicitation du film et du substrat avait lieu pour de plus petites valeurs de l'aire de contact lorsque le coefficient de Poisson tend vers 0.5. Cet effet est expliqué par le fait qu'un film peu compressible transmettra plus de déformations à son substrat : en effet, pour qu'un tel film encaisse lui-même des déformations dans la direction normale au contact, il doit se déformer aussi dans la direction tangentielle (par conservation du volume). Or le cisaillement nécessaire à cette déformation est coûteux énergétiquement du fait de la faible épaisseur de la couche. Le film « préfère » alors transmettre plus de déformations au substrat que dans le cas compressible. Or les élastomères sont justement très souvent incompressibles : l'étude des propriétés mécaniques de films minces d'élastomères ou biologiques par contact s'en trouvera d'autant plus délicate.

1.4 Système stratifié avec adhésion

Passons maintenant au cas le plus général : celui d'une sphère (supposée rigide, mais si ce n'est pas le cas un simple changement de variable suffit, voir [38]) indentant un film élastique déposé sur un substrat élastique en présence d'adhésion. La démarche employée par PB dans [37] est la même que JKR : pour un rayon a de l'aire de contact donné, la force est obtenue comme la différence entre la force à adhésion nulle nécessaire pour atteindre a (force calculée par résolution de (6.5)) et la force provenant de la décompression de Boussinesq à a constant. De même, le déplacement est obtenu par différence entre le déplacement à adhésion nulle obtenu pour a et le déplacement provenant de la décompression de Boussinesq. Il est à noter que PB s'appuient sur la méthode d'estimation de l'adhésion provenant de la mécanique des fractures, ce qui leur a été suggéré par [75] et [36], ce dernier article contenant tous les ingrédients pour la résolution de l'algorithme de PB en présence d'adhésion.

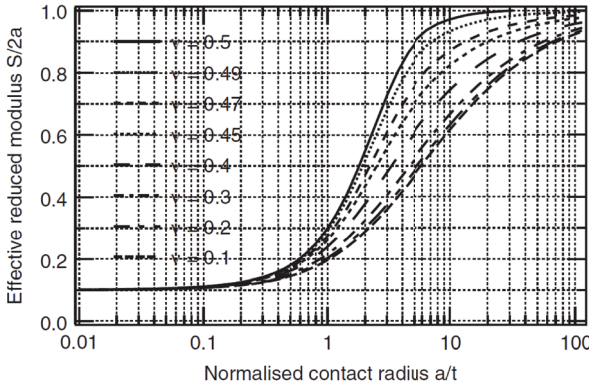


FIGURE 1.6 – Figure extraite de [51]. Module équivalent $E^*_{eq} = S(a)/(2aE^*_0)$ (avec $E^*_0 = 1$ par convention de l'auteur) du système film-substrat, dans le cas d'un indenteur conique (les résultats sont qualitativement les mêmes pour une sphère), en fonction du rapport entre l'aire de contact et l'épaisseur du film (ici notée t et non τ comme dans ce manuscrit). Le calcul numérique (résolution de (6.5) avec les changements dûs à la forme différente de l'indenteur) a été effectué pour différents coefficients de Poisson du film et un rapport 10 entre les modules d'Young réduits du substrat et du film.

On utilise donc les mêmes relations que dans (1.8) que l'on rappelle ici :

$$\begin{aligned} F &= F_{\gamma=0}(a) - S(a)\delta_{fp} \\ \delta &= \delta_{\gamma=0}(a) - \delta_{fp} \end{aligned} \tag{1.8}$$

Il s'agit donc de déterminer $S(a)$ (qui dépend aussi de l'épaisseur du film et des paramètres mécaniques du film et du substrat) et δ_{fp}. Pour cela on va résoudre le système d'équations reliant $\theta(r)$ et $g(r)$ dans le cas d'un indenteur plat (a est constant). Le calcul de $\theta_{fp}(r)$ par la deuxième relation de (1.13) s'en trouve grandement simplifié car $u(r) = \delta_{fp}$ si $r \leq a$ et $u(r) = 0$ si $r \geq a$, ce qui donne

$$\theta_{fp}(r) = \delta_{fp}$$

L'équation (1.14) montre que $g_{fp}(r)$ est alors proportionnel à δ_{fp}. En inversant cette relation dans le cas de l'indenteur plat pour avoir $g_{fp}(r)$, puis en utilisant la relation générale (1.16) donnant la force par intégration de $g_{fp}(r)$, on peut alors calculer la force associée à la décompression de Boussinesq. On voit que cette force est elle aussi proportionnelle à δ_{fp}, ce qui est normal car la relation (1.16) est linéaire. Cela justifie que l'on garde la forme $S(a)\delta_{fp}$ comme dans (1.8) pour la force associée à la décompression de Boussinesq. En supposant $\delta_{fp} = 1$ on peut alors calculer $S(a)$.

L'obtention du « vrai » δ_{fp} s'obtient alors comme pour le cas non-adhésif : en considérant $g_{fp}(a)$. Cependant, cette fois-ci cette valeur n'est pas nulle, contrairement au cas non-adhésif. On a ainsi une discontinuité des contraintes (sous leur forme classique $q(r)$ ou transformée $g(r)$) au bord du contact, car l'hypothèse d'une adhésion purement locale implique $g(r) = 0$ si $r > a$. PB montrent dans [37] (en reprenant [75] et [36]) que l'on peut relier cette valeur des contraintes transformées en a au facteur d'intensité des contraintes en a, ce qui lie $g_{fp}(a)$ à l'énergie de surface par la relation :

$$g_{fp}(a) = \sqrt{\frac{\pi\gamma E^*_1 a}{2}} \tag{1.19}$$

Cette nouvelle « condition aux limites » permet au final de déterminer δ_{fp} et ainsi d'avoir la force réelle agissant sur l'indenteur (avec adhésion et film) et le déplacement réel de l'indenteur pour différents rayons de contact.

Nous détaillons l'algorithme d'obtention des relations entre aire de contact, force et indentation dans le cas adhésif dans l'annexe 6.2.

1.5 Discussion : possibilités et limitations intrinsèques des méthodes de contact

A l'aide de l'algorithme de PB, dont nous détaillons la méthode en annexe 6.2, nous avons pu simuler la réponse de films minces d'élastomères sollicités par des sphères en présence d'adhésion. Nous représentons

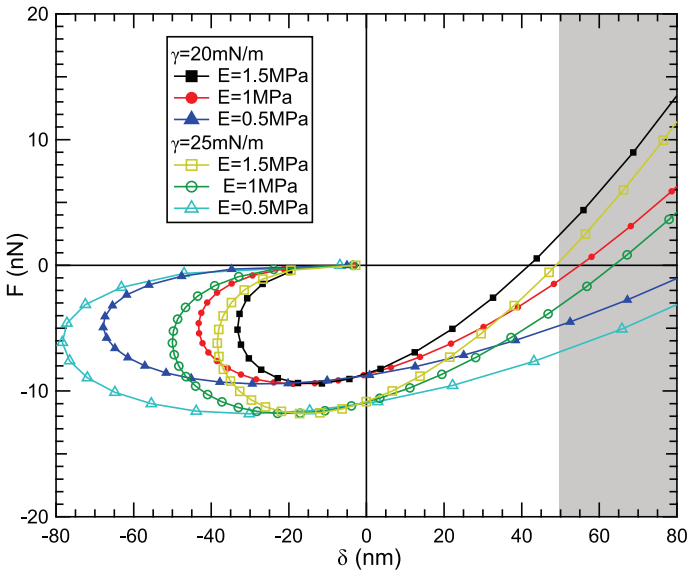


FIGURE 1.7 – Résultats de la simulation d'un contact entre une sphère de rayon 100 nm de module d'Young 200 GPa (pointe d'AFM en silicium) et des films incompressibles de module d'Young E et d'épaisseur $\tau = 1$ μm déposés sur un substrat de verre (module 64 GPa). L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut γ. Pour rester cohérent avec les représentations de PB [37] nous n'avons pas supprimé les points où la courbe « rebrousse chemin », là où lors d'un test expérimental d'adhésion l'indenteur se détacherait du film (zone d'instabilité, voir les figures 1.3 (a) et (b)). Comme la sphère est de rayon 100 nm, nous ne pouvons indenter le film sur une profondeur équivalente, en particulier en raison de l'approximation parabolique de la sphère qui ne tient plus pour de telles indentations. C'est pourquoi nous grisons la zone correspondant à $\delta > 50$ nm, zone où l'algorithme serait à modifier.

sur la figure 1.7 des courbes typiques ainsi générées, en choisissant la représentation usuelle force-indentation, accessible lors de nano-indentations, typiquement par AFM.

Nous avons choisi dans la figure 1.7 des valeurs typiques pour les paramètres expérimentaux d'une nano-indentation par AFM. La figure montre que pour ressentir l'effet d'un changement de module d'Young du film, il faut indenter suffisamment les surfaces, d'au moins une dizaine de nanomètres. Cependant cette indentation ne peut dépasser quelques dizaines de nanomètres, car alors la pointe (de rayon 100 nm) ne peut plus être traitée dans le cadre de l'approximation parabolique, ce qui mène alors à des calculs bien plus compliqués. C'est pourquoi nous avons grisé la zone à $\delta > 50$ nm, qui ne peut être utilisée dans le cadre de notre modèle. Nous rappelons aussi que sur cette figure, la zone où les courbes de forces « rebroussent chemin » à l'arrachement (ici typiquement pour $\delta < -40$ nm) n'est pas accessible expérimentalement car instable du point de vue mécanique, comme dans un test JKR classique sur système homogène (non stratifié).

Ainsi, la zone d'indentations accessible expérimentalement n'est que de quelques dizaines de nanomètres, autour de la zone à indentation nulle, ou si l'on préfère à toute petite aire de contact. La même situation se présentera aussi avec une sonde plus grande si le film est très mince : on ne pourra l'indenter sur une trop grande profondeur, typiquement sur plus de 50% de son épaisseur pour un élastomère, ce qui est déjà beaucoup mais peut être accessible dans le cas des élastomères, capables de supporter de grandes déformations avant de présenter de la plasticité (un élastomère non supporté peut être étiré en des déformations bien plus grandes que 100%, mais lors d'une indentation il y a pénalisation par la conservation du volume et l'ancrage au substrat). Par contre cela sera totalement impossible pour des couches fragiles, biologiques notamment, ne pouvant supporter de déformations importantes sans présenter de la réorganisation ou de l'endommagement.

Or cette zone accessible, à petites indentations et aires de contact, est dominée par l'adhésion (la force y est d'ailleurs globalement négative, ce qui signifie que cette zone n'est accessible qu'en tirant sur l'indenteur). On voit en effet sur la figure 1.7 qu'un changement de 25% de l'énergie de surface γ crée une translation des courbes de 2 à 3 nN, tandis qu'un changement de 50% du module d'Young du film ne crée un changement d'amplitude comparable que lorsque l'indentation est de plus de 40 nm, soit dans une zone où déjà l'approximation parabolique de la sphère est discutable.

On pourra aussi noter qu'un changement d'épaisseur τ du film produit des effets similaires qualitativement à un changement de module d'Young E_1 du film, comme cela a été montré dans [37],la réponse du film étant en fait sensible au rapport $\tau/E_1^{1/3}$ (comme le montre la figure 6 de [37], le paramètre η qui y varie valant $\tau/(\pi\gamma R^2/E_1^*)^{1/3}$). En fait, cette dépendance en $\tau/E_1^{1/3}$ montre que les effets d'un changement d'épaisseur ont quantitativement bien plus d'effet qu'un changement de module d'Young. Pour le cas des nano-indentations,

nous partons de l'hypothèse que l'épaisseur du film est très bien connue, mesurée par exemple par ellipsométrie. Si ce n'est pas le cas, alors l'incertitude sur le module du film deviendra très grande. Nous reviendrons plus bas (figure 1.11) sur cet effet de l'épaisseur, particulièrement important dans le cas des plus grandes aires de contact.

Revenons à la comparaison de l'adhésion et du module : il est vrai que, si l'on considère la totalité de la courbe d'indentation, un changement d'énergie d'adhésion n'a pas le même effet qu'un changement de module du film. Cependant la différentiation des effets n'est bien visible que pour des courbes théoriques : dans le cas expérimental, ni l'énergie d'adhésion ni le module d'Young du film n'est connu *a priori*, et l'énergie d'adhésion peut changer en cours d'expérience, si une poussière ou une rugosité entre en jeu, ou aussi si des morceaux de film (chaînes de polymères, débris biologiques) viennent se fixer sur la pointe. Dans ces cas, le changement impacte aussi le rayon effectif de la sonde, car une poussière par exemple peut changer l'aire de contact. La figure 1.8 montre en effet que les courbes sont aussi très sensibles à tout changement de rayon de sonde, et qu'aux indentations accessibles un tel changement peut avoir quasiment le même effet qu'un changement d'énergie d'adhésion.

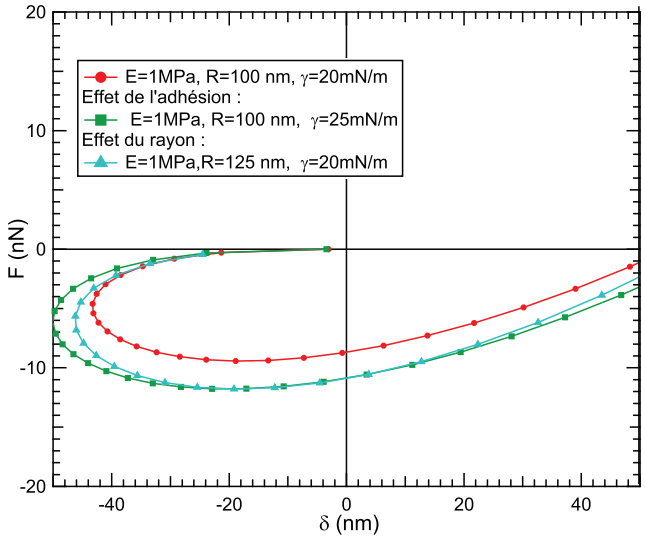


FIGURE 1.8 – Résultats de la simulation d'un contact entre une sphère de rayon R et de module d'Young 200 GPa (pointe d'AFM en silicium) et des films incompressibles de module d'Young 1 MPa et d'épaisseur $\tau = 1$ μm déposés sur un substrat de verre (module 64 GPa). L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut γ. Ce graphe montre qu'à petite indentation, un changement de R ou de γ produisent qualitativement les mêmes effets. Pour rester cohérent avec les représentations de PB [37] nous n'avons pas supprimé les points où la courbe « rebrousse chemin », là où lors d'un test expérimental d'adhésion l'indenteur se détacherait du film (zone d'instabilité, voir les figures 1.3 (a) et (b))

Le problème est qu'un expérimentateur ne connaîtra *a priori* ni le module d'Young du film, ni l'énergie d'adhésion avec la sphère. Bien qu'il ait accès au rayon de la pointe, il ne pourra cependant que difficilement contrôler sa qualité à de telles échelles, et ne pourra pas facilement détecter la fixation d'une poussière (débris de pointe ou de levier, morceau de film...) sur la pointe. La figure 1.9 montre qu'alors, plusieurs jeux de paramètres différents (rayon de la sonde, énergie d'adhésion et module du film) peuvent donner lieu aux mêmes courbes de force, ce qui illustre la difficulté de ces tests de nano-indentation.

Notons que ces tests sont aussi très sensibles à la position précise du contact (là où $\delta = 0$), qui n'est accessible à l'expérimentateur que grâce au saut de forces lorsqu'il approche sa pointe. Or ce saut va avoir lieu à une distance sphère-film non nulle en raison des forces de Van der Waals ; qui plus est, cette distance va changer en fonction de la raideur du levier, qui est en compétition avec ces forces attractives. Or une translation même de quelques nanomètres des courbes de force-indentation va aussi changer le couple de paramètres (E_1,γ) que l'on ajuste par comparaison avec les courbes simulées, car la zone des indentations accessibles n'est encore une fois que de quelques dizaines de nanomètres.

Enfin, il faut aussi que les courbes expérimentales soient correctement lues, ce qui suppose une excellente calibration de la raideur du levier AFM supportant la pointe ainsi que de la sensibilité de la photodiode mesurant la déflexion de ce levier.

Les courbes expérimentales vont donc dépendre de 7 paramètres, dont 2 sont inconnus *a priori* : module d'Young E_1 du film (ce qu'on cherche à mesurer) et énergie d'adhésion entre le film et la pointe ; 1 peut varier en cours d'expérience : le rayon de la pointe ; 4 doivent être calibrés très précisément : la distance sphère-pointe (c'est-à-dire la position du contact) la raideur et la sensibilité de l'AFM et enfin l'épaisseur du film. Par contre,

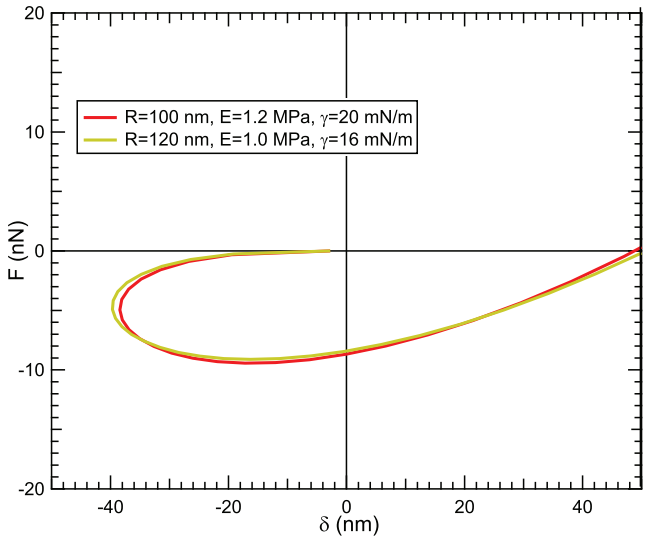


FIGURE 1.9 – Résultats de la simulation d'un contact entre une sphère de rayon R et de module d'Young 200 GPa (pointe d'AFM en silicium) et des films incompressibles de module d'Young E et d'épaisseur $\tau = 1$ μm déposés sur un substrat de verre (module 64 GPa). L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut γ. Cette figure montre que différentes combinaisons des paramètres expérimentaux peuvent produire les mêmes courbes de force, rendant délicate la mesure précise du module d'Young d'une couche mince par indentation par AFM. Pour rester cohérent avec les représentations de PB [37] nous n'avons pas supprimé les points où la courbe « rebrousse chemin », là où lors d'un test expérimental d'adhésion l'indenteur se détacherait du film (zone d'instabilité, voir les figures 1.3 (a) et (b))

ce système a l'avantage d'être presque insensible aux modules de la pointe et du substrat.

Au final, le problème vient surtout de l'énergie d'adhésion. Pour le résoudre, il faut soit plus indenter (voir le deuxième paragraphe de la présente section), soit utiliser de plus grandes sondes. Pour ce qui est d'indenter plus profondément, on peut essayer de simuler des courbes d'indentation en prenant en compte le profil complet de la sphère, afin de l'utiliser sur des indentations comparables à son rayon. On peut aussi utiliser une autre géométrie, comme un indenteur conique par exemple, mais dans ce cas la géométrie réelle sera plus difficilement maîtrisée (ces leviers possèdent en particulier une extrémité plutôt sphérique). Par contre, il ne faut pas oublier que ces indentations profondes sont inapplicables aux objets très mous et fragiles, notamment biologiques.

Toutefois, dans tous les cas, les indentations disponibles pourront difficilement dépasser la centaine de nanomètres, et les courbes resteront fortement influencées par l'adhésion. Par contre, **à grande taille de sonde** (par exemple 1 mm), on peut avoir des indentations bien plus importantes (tant qu'elles ne se rapprochent pas trop de l'épaisseur du film) et, en raison des grandes aires de contact qui alors varient peu avec l'indentation, **on peut quasiment éliminer la dépendance en énergie d'adhésion des courbes d'indentation**, ce que montre la figure 1.10. Cette figure montre de plus que **la sensibilité au module d'Young E_1 du film est bonne, tant que le rapport entre ce module et celui du substrat est suffisamment petit**. En effet, lorsque E_1 augmente, les courbes tendent à se confondre, et on voit que pour $E_1 = 10$ MPa et $E_0 = 64$ GPa, un changement de 20% de E_1 n'a déjà plus une grande influence.

Le même effet qu'une augmentation de module est obtenu, de manière bien plus dramatique, si c'est l'épaisseur τ du film qui diminue. On rappelle en effet que la réponse du film mince incompressible dépend du rapport $\tau/E_1^{1/3}$. La comparaison entre les figures 1.10 et 1.11 illustre ce point : les courbes rouges, obtenues pour $\tau = 1$ μm et $E_1 = 8$ MPa (figure 1.10) et pour $\tau = 500$ μm et $E_1 = 1$ MPa (figure 1.11) respectivement, soit donc pour le même rapport $\tau/E_1^{1/3}$, sont quasiment identiques. Et si le film devient trop mince, un changement même de 50% du module d'Young a un effet à peine visible, comme le montrent les courbes obtenues à $\tau = 250$ μm sur la figure 1.11. **Pour mesurer précisément la réponse d'un élastomère dont l'épaisseur ne fait que quelques centaines de nanomètres, il faut alors soit une sonde bien plus petite, mais on retrouve le problème de l'adhésion, soit une sonde et un substrat sensiblement plus rigides, ce qui n'est pas vraiment possible, sauf à utiliser du diamant par exemple**. Toutefois, même dans ce dernier cas, le problème se reposera lorsque l'épaisseur du film passera sous la centaine de nanomètres (on rappelle encore une fois que la dépendance en épaisseur est bien plus sévère que celle en module pour un film mince incompressible), car on ne peut avoir des matériaux confinants (substrat et indenteur) dont le module est infini. Notons d'ailleurs que cette rigidité ne doit pas seulement concerner le substrat et la sonde, mais aussi le système de mesure de forces, qui ne doit présenter aucune source d'erreur (telle qu'une torsion parasite de levier en AFM par exemple).

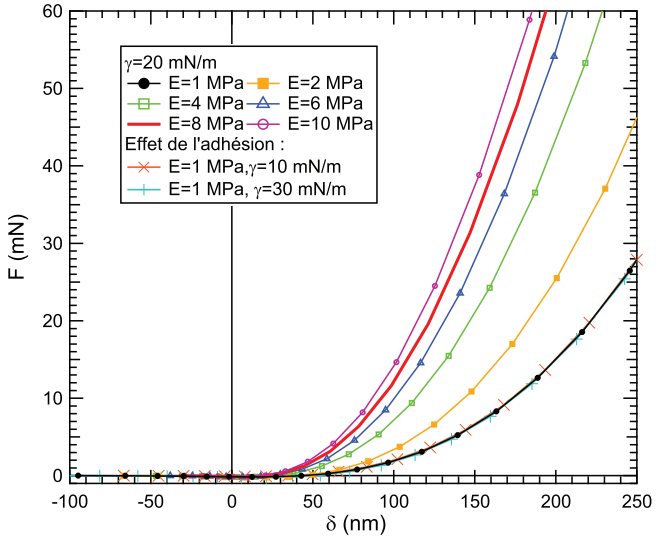


FIGURE 1.10 – Résultats de la simulation d'un contact entre une sphère macroscopique (de rayon 1 mm) et de module d'Young 64 GPa (verre pyrex) et des films incompressibles de module d'Young E et d'épaisseur $\tau = 1$ μm déposés sur un substrat de pyrex. L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut γ, mais ce paramètre n'a presque pas d'influence sur les courbes (les trois courbes à $E = 1$ MPa sont presque confondues, sauf si on zoome autour de $\delta = 0$). Cette figure montre qu'un test utilisant un indenteur macroscopique peut être sensible au module d'Young d'une couche mince et molle, tant que l'écart entre le module du film d'une part et les modules de l'indenteur et du substrat d'autre part sont suffisamment élevés.

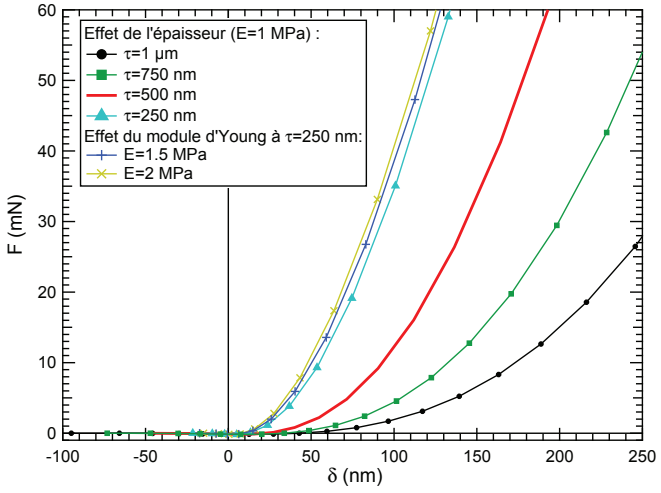


FIGURE 1.11 – Résultats de la simulation d'un contact entre une sphère macroscopique (de rayon 1 mm) et de module d'Young 64 GPa (verre pyrex) et des films incompressibles de module d'Young E et d'épaisseur $\tau =$ déposés sur un substrat de pyrex. L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut 0.02 N/m. Cette figure montre que la réponse mécanique d'un film dépend très fortement de son épaisseur (plus un film est mince, plus il apparaît comme rigide), et que la réponse d'un film trop mince n'est quasiment plus sensible à son module d'Young, comme le montrent les trois courbes obtenues à $\tau = 250$ μm.

On rappelle en effet que **le module de l'indenteur doit lui aussi être grand devant celui du film**, sinon on tombe dans le cas de la figure 1.12 : on y constate que pour un test d'indentation sur un film d'élastomère déposé sur substrat rigide et indenté par une sonde en élastomère, la réponse d'un film trop mince (ici moins de 5 μm environ) est quasiment indifférenciable de celle du substrat nu (juste recouvert de PDMS adsorbé pour avoir la même énergie d'adhésion). En effet, si le module réduit E_2^* de la pointe n'est pas infini, les modules réduits effectifs à considérer seront pour le film $(E_1^{*-1} + E_2^{*-1})^{-1}$ et pour le substrat $(E_0^{*-1} + E_2^{*-1})^{-1}$. Notons que la figure 1.12 (a) est tirée de la thèse d'E. Martinot [92], seul cas à notre connaissance où l'algorithme de PB prenant en compte l'adhésion [37] a été systématiquement comparé à des mesures expérimentales sur des films très minces et mous. Dans le cadre de cette thèse d'E. Martinot, la figure 1.13 est aussi instructive, car elle montre clairement que pour certains jeux de paramètres, et même en présence d'une sonde macroscopique (mais molle ici), adhésion et module du film peuvent avoir le même effet.

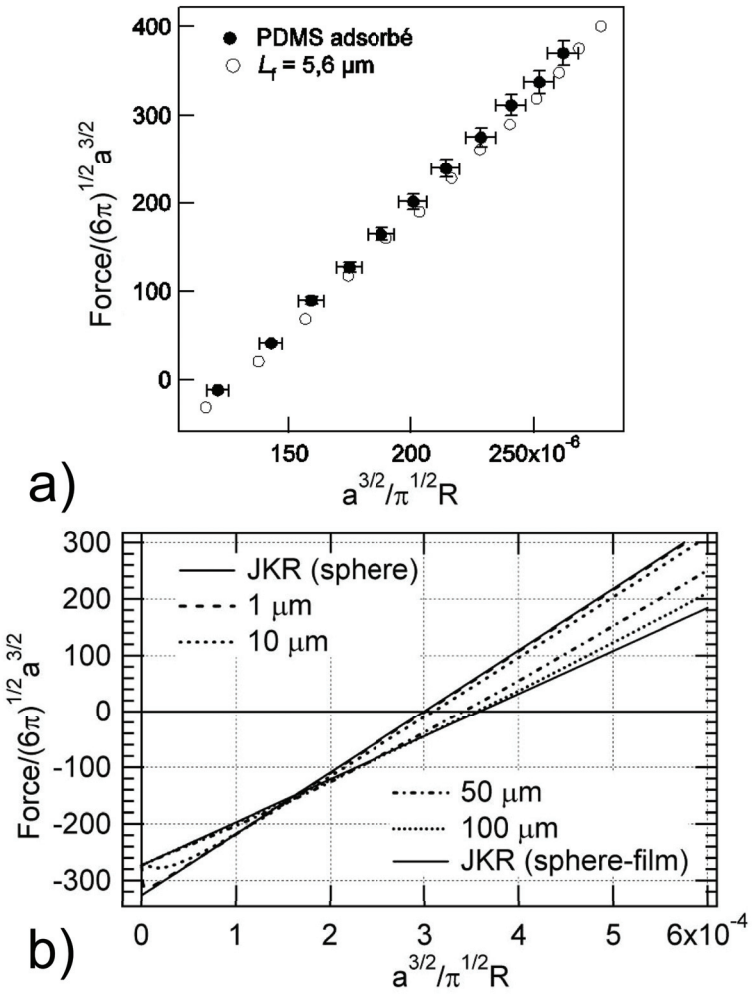


FIGURE 1.12 – Courbes de force renormalisée en fonction du rayon de l'aire de contact renormalisée (voir les formules (1.9)) pour des films d'élastomères incompressibles (PDMS réticulé) micrométriques indentés par des sphères d'élastomères millimétriques. Figure (a) : courbes obtenues expérimentalement par E. Martinot [92] pour un film d'épaisseur $L_f = 5.6$ μm déposé sur du silicium et pour un substrat de silicium nu (recouvert de PDMS adsorbé pour avoir la même chimie de surface et donc normalement la même énergie d'adhésion). Les surfaces planes sont indentées par une lentille de PDMS de rayon $R = 0.86$ mm et de module d'Young $E = 1.51$ MPa. Figure (b) : simulation d'E. Barthel [38] reprenant les paramètres de l'expérience de Tardivat et Léger [74] pour des films d'épaisseurs différentes, d'infiniment épais (cas « JKR sphère-film ») à infiniment mince (cas « JKR sphère », car le substrat est très rigide donc ne répond presque pas). Les paramètres sont : module réduit de la sphère : 2 MPa (lentille d'élastomère) ; rayon de la sphère : 1 mm ; module d'Young du film : 3.5 MPa ; module d'Young du substrat : 200 GPa (silicium) ; énergie d'adhésion film-indenteur : 40 mN/m. On constate sur les 2 figures que la réponse du substrat nu (avec la même chimie de surface que le film) est presque indiscernable de la réponse du substrat recouvert d'un film de moins de 5 μm environ. Ces courbes illustrent ce qu'il se passe lorsque l'indenteur ou le substrat n'est pas suffisamment rigide par rapport au film.

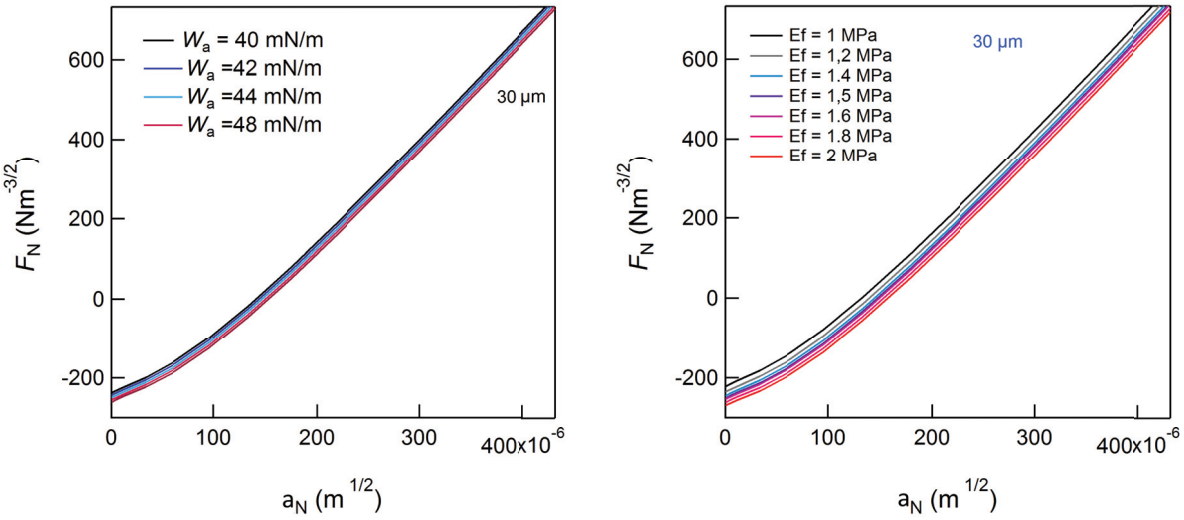


FIGURE 1.13 – Figures extraites de [92]. Courbes de force renormalisée en fonction du rayon de l'aire de contact renormalisée a_N (voir les formules (1.9)) simulées pour différentes énergies d'adhésion W_a entre l'indenteur et le film et différents modules du film E_f. Les autres paramètres sont : coefficient de Poisson du film 0.5 ; épaisseur du film 30 μm ; module d'Young du substrat infini ; module d'Young de la sphère 1.86 MPa ; rayon de courbure 0.6 mm. Pour la figure où W_a varie le module du film est fixé à 1.5 MPa ; pour la figure où E_f varie l'énergie d'adhésion a été fixée à 42 mN/m. Ces figures montrent que pour certains jeux de paramètres, un changement de module d'Young et d'énergie d'adhésion peuvent avoir le même effet.

Conclusion

La résolution de l'algorithme de PB dans le cas d'un film supporté en présence d'adhésion nous permet au final de conclure sur les possibilités offertes par les méthodes d'indentation directe sur films minces. La figure 1.7 nous confirme le résultat qualitatif de Shull [39] : lors d'une nano-indentation par un petit indenteur, les courbes de force sont plus sensibles à l'énergie d'adhésion qu'au module du film. En fait, toute variation de l'énergie d'adhésion (par la présence d'une impureté ou d'une inhomogénéité topographique ou chimique de surface) va complètement brouiller la lecture du module du film. De plus, un grand nombre de paramètres interviennent dans ces mesures, les rendant extrêmement délicates expérimentalement, même si d'un point de vue théorique elles sont tout de même faisables, puisqu'on peut en théorie séparer l'effet de l'adhésion de celui du module du film.

Par contre, les mesures à grande taille de sonde sont *a priori* réalisables, tant que le film n'est pas extrêmement mince, par exemple quelques centaines de nanomètres pour un film de module 1 MPa. Toutefois, cela nécessite une sonde et un substrat très rigides, ce qui peut limiter certaines applications où l'on désire connaître le comportement d'un film sur un substrat en particulier. Et comme dans le cas d'un test par petite sonde, il faut parfaitement contrôler certains paramètres expérimentaux, comme l'épaisseur du film, la taille de l'indenteur et les modules de l'indenteur et du substrat (ces trois derniers paramètres étant cependant assez faciles à contrôler). Par ailleurs, ce cas n'est pas applicable aux objets fragiles, comme les objets biologiques, en raison des indentations importantes requises.

Ainsi, en adaptant taille et rigidité de l'indenteur et rigidité du substrat, il est en théorie possible de mesurer le module d'Young de films d'élastomères d'épaisseur micrométrique, voire un peu en-dessous. Cependant les figures 1.10 et 1.11 montrent que cela sera extrêmement difficile si le module du film est plus raide et/ou si le film est plus mince, et ce même avec une sonde millimétrique. Il faudrait alors utiliser de plus petites sondes, comme des pointes d'AFM à sondes colloïdales, mais alors les problèmes d'adhésion se poseront à nouveau (sans compter les problèmes de réponse mécanique de la colle servant à coller la sonde sur la pointe).

En définitive, l'adhésion et la réponse du substrat (et/ou de la pointe) sont deux facteurs limitants qui, s'ils ne sont pas insurmontables (sauf cas de films ultra-minces), rendent dans la pratique difficiles les tests par indentation directe sur les films minces et mous, surtout s'ils sont fragiles. Il faut en particulier adapter en permanence la taille de la sonde et toujours travailler avec un jeu d'indenteurs et de substrats très rigides. Le test systématique de la réponse des films d'élastomères, aux épaisseurs pour lesquelles on s'attend à des modifications importantes des changements de propriétés mécaniques (cf. la littérature sur la température de transition vitreuse et en particulier [52] pour une revue à ce sujet), est donc rendu délicat, bien que non impossible *a priori*, sauf à aller aux toutes petites épaisseurs. Quant aux tests d'objets biologiques micrométriques ou submicrométriques ne pouvant supporter de fortes indentations, ils sont encore plus délicats.

Nous proposerons dans cette thèse une méthode alternative : *supprimer l'adhésion en indentant le film par un liquide.* Cette technique présentera plusieurs avantages très intéressants :

- elle permettra d'imposer des indentations sur de petites aires latérales sans être gêné par l'adhésion, et d'aller mesurer la réponse de films dont l'épaisseur n'est que de quelques centaines de nanomètres (voire moins, comme nous le montrerons d'un point de vue théorique)
- elle effectue simultanément une mesure *in-situ* de l'épaisseur du film et permet de très bien contrôler les paramètres expérimentaux (raideur du système -très élevée- et position de l'interface liquide/film, qui joue un rôle équivalent à la position du contact lors des tests d'indentation directe)
- elle permet de bien distinguer la réponse du substrat de celle du film, pour éviter la mesure de paramètres couplés et donc faussés
- elle évite aussi tous les problèmes de friction latérale qui ne sont pas pris en compte dans les calculs ici présentés, et qui complexifieraient considérablement le problème
- cette méthode possède aussi l'avantage décisif de ne pas nécessiter de grandes déformations du film, contrairement au cas de l'indentation directe (toujours à cause de l'adhésion qui y domine à faible indentation), ce qui permet de rester dans le domaine de l'élasticité linéaire (pas de plasticité notamment) et de s'appliquer à des objets extrêmement fragiles, comme les couches biologiques
- cette sollicitation douce permet de plus de travailler en contact avec un liquide (celui servant à l'indentation), ce qui est essentiel pour les couches biologiques mais aussi pour les études de polymères gonflés par un solvant

Enfin, nous montrerons au chapitre 5 que cette méthode permettra aussi la détermination simple et sans ambiguïtés de la visco-élasticité des films testés, alors qu'à notre connaissance, aucun des modèles décrivant la réponse de films minces supportés, sollicités par un indenteur et en présence d'adhésion, ne prend en compte de manière satisfaisante les effets de visco-élasticité du film, effets qui peuvent être dominés par la visco-élasticité au niveau de la ligne de contact [93, 94].

Bilan

- **L'algorithme d'A. Perriot et E. Barthel permet de simuler précisément la réponse à l'indentation d'un système stratifié, éventuellement en présence d'adhésion.**

- **Les mesures par nano-indentation sont fortement influencées par l'adhésion, ce qui rend délicate la détermination du module d'Young d'un matériau mou.**

- **Les mesures par un indenteur macroscopique sur un film mince nécessitent un indenteur et un substrat très rigides, sinon ce n'est pas la réponse élastique du film qui est sondée mais celle des solides le confinant.**

- **Pour un film mince et mou, il faut tenir compte de la double contrainte de l'adhésion et de la réponse du substrat ou de l'indenteur. Cela crée en retour de fortes contraintes expérimentales sur la taille de l'indenteur, sa rigidité et celle du substrat. Dans certains cas (films d'élastomères submicrométriques par exemple), le compromis est presque impossible à obtenir. La méthode de la « sonde fluide », développée dans les chapitres suivants, offre une solution en supprimant la contrainte expérimentale que constitue l'adhésion.**

Chapitre 2

Outils théoriques et expérimentaux

Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre comment la mesure des forces hydrodynamiques se développant entre une sphère et un plan permet de remonter aux propriétés mécaniques, à la fois du liquide et des interfaces, et ce grâce à la mesure de « l'impédance hydrodynamique ».

Nous allons donc commencer par présenter le concept de « l'impédance hydrodynamique », à l'aide d'un écoulement de drainage stationnaire à faible nombre de Reynolds. Un tel écoulement survient lorsqu'on rapproche deux surfaces -ici une sphère et un plan- séparées par un liquide. On fait alors les hypothèses supplémentaires que le liquide est Newtonien, qu'il n'y a pas de glissement interfacial et que les parois solides sont rigides, ce qui donne lieu à une impédance hydrodynamique simple. Nous présenterons alors, pour chacune de ces trois hypothèses, les conséquences de leur violation sur l'impédance hydrodynamique, et comment celle-ci peut-être utilisée en retour pour quantifier précisément ces violations.

Nous insisterons dans une deuxième partie sur l'influence de l'élasticité des interfaces sur cette impédance hydrodynamique. Un modèle physique couplant l'équation de lubrification à la réponse élastique des parois sera présenté, aboutissant à une équation « élasto-hydrodynamique » dont nous donnerons la résolution numérique dans différents cas, à savoir le cas de parois homogènes et le cas où un film mince est déposé sur l'une des parois. Nous montrerons en particulier comment on peut tirer d'une mesure précise de l'impédance hydrodynamique des paramètres tels que le module d'Young et le coefficient de Poisson des surfaces confinantes (film et substrat ou seulement substrat dans le cas homogène). Nous insisterons aussi sur la structure de l'écoulement, permettant de définir la notion de « confinement élastique ».

Dans une troisième partie, nous présenterons l'appareil utilisé dans cette thèse qui a permis de telles mesures : la machine à forces de surfaces en mode dynamique (ou dSFA). Après avoir présenté son architecture générale, nous présenterons ses différents capteurs permettant d'obtenir la mesure d'impédance hydrodynamique ainsi que leurs résolutions et limites.

2.1 L'impédance hydrodynamique

L'ensemble de nos résultats, tant pour la rhéologie de liquides confinés, que pour la caractérisation de couches minces, reposent sur la mesure d'une grandeur, exprimant la réponse mécanique linéaire d'un empilement de couches liquides et solides, nommée « impédance hydrodynamique ». Pour la définir de manière aisée, plaçons-nous dans le cas simple d'une couche de liquide entourée d'une sphère et d'un plan indéformables, comme illustré à la figure 2.1. La distance minimale entre la sphère et le plan, D, traduit le confinement du liquide (confinement faible à grand D, confinement fort à petit D). Si ce confinement D oscille à la pulsation ω, avec une amplitude h_0 (faible devant D pour conserver la linéarité des phénomènes étudiés), alors un écoulement, oscillant lui aussi, se crée pour drainer le liquide hors de l'axe de symétrie du système ou en direction de celui-ci. Cet écoulement s'accompagne d'un champ de pression qui va créer une résultante $\pm F_{ac}cos(\omega t + \phi)$ sur la sphère et le plan, les deux étant opposés par principe des actions réciproques. La linéarité entre force et déplacement est assurée par la linéarité de l'équation de Stokes (y compris en prenant en compte les éventuels effets de déformation des parois), qui s'applique ici du fait des faibles nombres de Reynolds qui seront mis en jeu dans nos expériences. On peut alors définir l'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D)$ comme la réponse en force des couches liquides et solides (uniquement du liquide pour le cas présenté sur la figure 2.1) à la variation de distance h_0 de leur épaisseur totale (D au niveau de l'apex de la sphère) :

$$Z(\omega, D) = \frac{F_{ac} e^{i\phi}}{h_0} = Z' + jZ'' \tag{2.1}$$

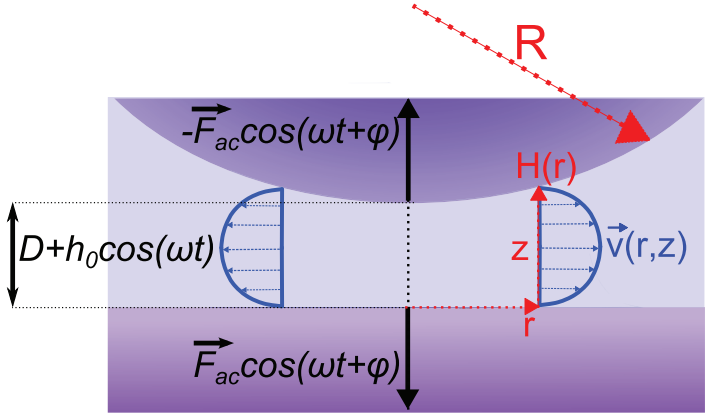


FIGURE 2.1 – Définition de l'impédance hydrodynamique à partir du drainage harmonique d'un film de liquide. L'épaisseur de ce film vaut D sur l'axe de symétrie du système, c'est-à-dire à l'apex de la sphère de rayon R. À la distance r de l'axe de symétrie du système, ce film a pour épaisseur $H(r)$. L'impédance hydrodynamique est le rapport entre la résultante dynamique s'exerçant sur le plan (ou la sphère), $F_{ac}e^{i\phi}$ et l'amplitude d'oscillation harmonique du film de liquide, h_0.

2.1.1 L'écoulement de drainage

Afin d'illustrer l'utilisation de l'impédance hydrodynamique, examinons son expression dans le cas simple de la figure 2.1. Pour cela nous nous plaçons tout d'abord dans l'approximation de lubrification : faible nombre de Reynolds et réponse instantanée du système à un changement de conditions aux limites, ce qui se traduit dans notre cas par un rapport $\sqrt{\eta/\rho\omega}$ (avec η la viscosité dynamique du liquide et ρ sa masse volumique) grand devant la taille caractéristique de l'écoulement. Nous présenterons un peu plus loin dans cette section la justification de ces deux hypothèses, qui seront vérifiées durant toute l'étude, sauf éventuellement dans le cas des tapis de cellules présenté en annexe 6.1.

Faisons alors 3 hypothèses de plus, qui pourront ensuite être remises en cause :

1. le liquide étudié ne glisse pas aux parois, c'est-à-dire que la vitesse tangentielle de l'écoulement au niveau des surfaces confinantes est nulle.
2. le liquide étudié est parfaitement Newtonien, c'est-à-dire que la contrainte de cisaillement τ_{rz} exercée entre deux couches de liquide adjacentes s'écoulant selon la direction r est proportionnelle au taux de cisaillement (gradient de vitesse dans la direction z normale aux couches), le coefficient de proportionnalité étant la viscosité dynamique du liquide η, supposée indépendante du confinement :

$$\tau_{rz} = \eta \frac{\partial v_r}{\partial z} \tag{2.2}$$

3. les interfaces confinantes sont indéformables.

Sous ces trois hypothèses et dans l'approximation de lubrification, Brenner a montré [95] que pour un rayon de courbure local R (ici simplement le rayon de la sphère) grand devant la distance inter-surfaces D, il s'exerçait une résultante sur le plan que l'on nomme « force de Reynolds » et qui vaut, en fonction de la vitesse relative des surfaces $\dot{D}$:

$$F_{Rey} = \frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D} \tag{2.3}$$

L'impédance hydrodynamique correspondante est donc très simple :

$$Z_{Rey}(\omega, D) = j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D}. \tag{2.4}$$

Cette impédance hydrodynamique pour un écoulement de drainage est donc imaginaire pure et varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche de liquide. Notons tout de suite que cette force doit diverger lorsque la sphère et le plan arrivent au contact. Cela aura des conséquences importantes pour l'aspect déformation des surfaces confinantes.

Tracer l'inverse de l'impédance hydrodynamique en fonction du déplacement relatif entre la sphère et le plan, pour un écoulement de drainage, permet donc d'avoir accès précisément à la position des parois, ainsi qu'à la viscosité du liquide confiné. Cette double détermination a été proposée en 1993 par J.M. Georges *et. al.* [17].

Intéressons-nous aux caractéristiques de cet écoulement. Chaque section du liquide contenant l'axe de symétrie du système subit un écoulement de Poiseuille, comme représenté à la figure 2.1. La vitesse est presque

purement tangentielle (orientée selon l'axe r), nulle aux parois (hypothèse n°1) et maximale à $H(r)/2$ où $H(r)$ désigne l'épaisseur locale du film de liquide :

$$|v(r,z)| = \left|\frac{3rz\dot{D}}{H^3(r)}\left(z - H(r)\right)\right| ; H(r << R) = D + \frac{r^2}{2R} \tag{2.5}$$

La vitesse maximale de l'écoulement est donc atteinte en $(r = \sqrt{2RD}, z = 2D)$ et vaut :

$$|v_{MAX}| = \frac{3\dot{D}}{8}\sqrt{\frac{2R}{D}} \tag{2.6}$$

On peut tracer les vitesses tangentielles maximales à différentes valeurs de r et pour différents confinements, dans le cas d'une expérience de dSFA classique (R = 3mm, $\dot{D}$=100 nm/s, η = 100 mPa.s). La figure 2.2 (a) montre que les vitesses développées dans l'écoulement ne dépassent pas quelques dizaines de μm/s.

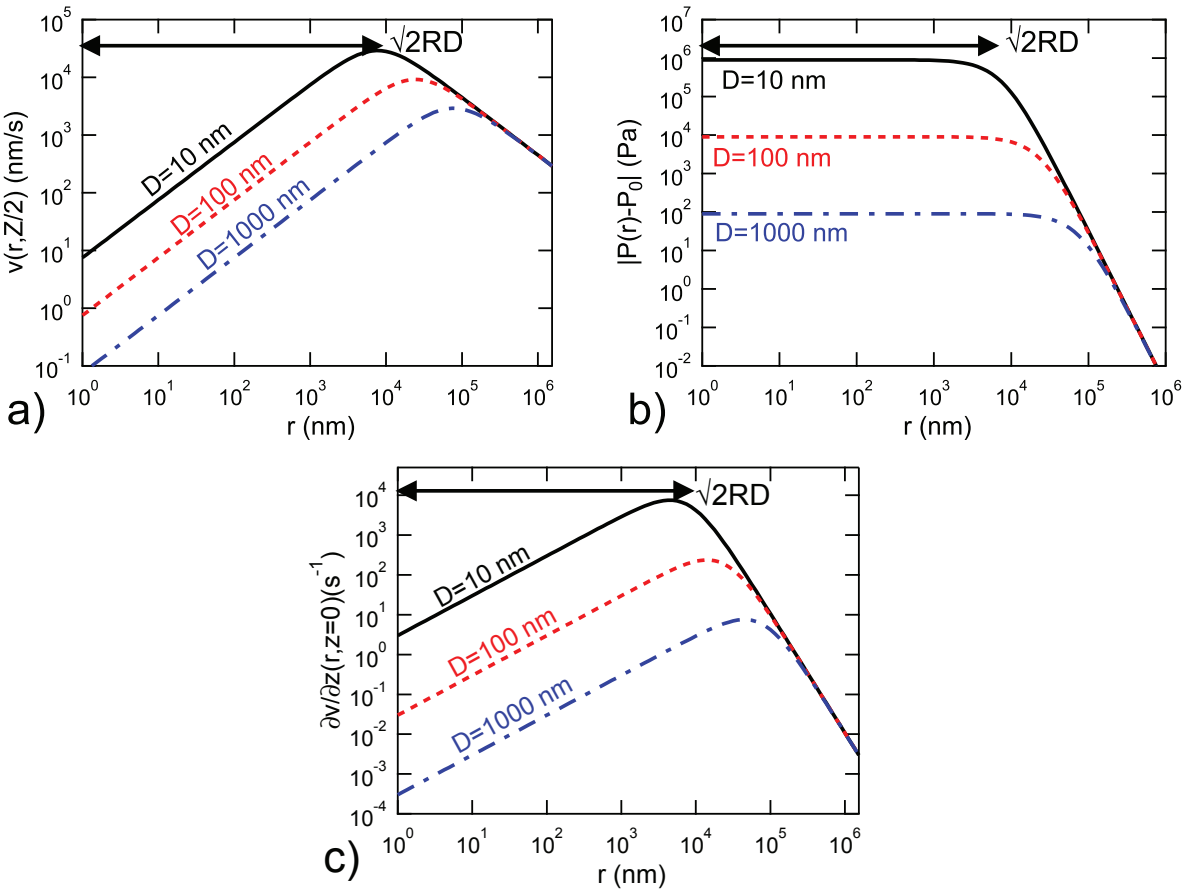


FIGURE 2.2 – Caractéristiques de l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan pour une expérience typique de dSFA (R = 3mm, $\dot{D}$=100 nm/s, η = 100 mPa.s). (a) : vitesses maximales, obtenues au centre du film de liquide d'épaisseur locale H(r), pour trois confinements différents. (b) : différence entre la pression locale et la pression hydrostatique au sein du film de liquide. (c) : taux de cisaillement aux parois (maximal).

On peut de plus s'intéresser au champ de pression, qui à D fixé ne dépend que de la distance r et vaut :

$$P(r) = P_0 - \frac{3\eta R\dot{D}}{H^2(r)} \tag{2.7}$$

où P_0 est la pression hydrostatique du liquide. On voit sur la figure 2.2 (b) que le champ de pression est relativement uniforme près de l'axe de symétrie du système, sur une distance caractéristique $\sqrt{2RD}$, qui est aussi la distance caractéristique d'extension latérale du champ de vitesse. On constate aussi qu'à fort confinement (faibles valeurs de D) des pressions très importantes peuvent être obtenues sur cette distance caractéristique, ce qui rejoint la remarque précédente sur la divergence de la résultante en force.

Enfin on peut étudier le taux de cisaillement :

$$\frac{\partial v(r,z)}{\partial z} = -\frac{3r\dot{D}}{H^3(r)}\left(2z - H(r)\right) \tag{2.8}$$

Ce champ est maximal aux parois et atteint son maximal global au niveau des parois situées à $r = \sqrt{2RD/3}$ de l'apex de la sphère, comme le montre la figure 2.2 (c).

On peut tout d'abord tirer de ces caractéristiques la justification de l'approximation de lubrification : le nombre de Reynolds de l'écoulement étudié vaut typiquement

$$Re = \frac{\sqrt{2RD} \times \frac{3\dot{D}}{8}\sqrt{\frac{2R}{D}}}{\frac{\eta}{\rho}} \approx \frac{Rh_0\omega}{\nu} \tag{2.9}$$

La sphère utilisée étant millimétrique, l'amplitude des oscillations au maximum d'une trentaine de nanomètres, les fréquences étudiées ne dépassant pas les 100 Hz et les liquides utilisés étant au moins aussi visqueux que l'eau, le nombre de Reynolds ne dépassera pas 0.06.

Quant à la stationnarité de l'écoulement, elle est vérifiée si le rapport $\sqrt{\eta/\rho\omega}$ est grande devant la taille caractéristique de l'écoulement, c'est-à-dire $\sqrt{2RD}$. Cela sera le cas dans toute cette thèse, sauf dans le cas des tapis de cellules. Hormis ce cas, nous utilisons des liquides de viscosité supérieures à 20 mPa.s et de densité proche de celle de l'eau, des fréquences maximales de 68 Hz, des sphères de rayon autour de 3 mm et des confinements inférieurs à quelques micromètres, ce qui donne $\sqrt{\eta/\rho\omega} > 200$ μm et $\sqrt{2RD} < 100$ μm. En réalité, nous travaillons en général à 19 Hz et la partie utile de nos données est située à des confinements inférieurs à 1 μm, ce qui donne $\sqrt{\eta/\rho\omega} > 400$ μm et $\sqrt{2RD} < 80$ μm. Par contre, les expériences sur tapis de cellules sont réalisées dans l'eau et à 68 Hz, pour avoir un signal suffisant. Dans ce cas, on obtient $\sqrt{\eta/\rho\omega} \approx 50$ μm ce qui est du même ordre de grandeur que $\sqrt{\eta/\rho\omega}$ qui vaut 50 μm pour $D = 400$ nm. Nous verrons que cette hypothèse non respectée peut être en partie responsable des difficultés rencontrées pour ces expériences.

Les caractéristiques de cet écoulement de drainage permettent enfin de présenter un concept important pour la suite de cette étude : celui de « sonde fluide », introduit par S. Leroy et E. Charlaix [32, 34]. Ce concept est illustré sur la figure 2.3 : le fait que l'écoulement se développe sur une distance latérale caractéristique $\sqrt{2RD}$ montre que l'on sollicite le liquide, mais aussi les surfaces confinantes, sur une telle distance. En anticipant sur le cas des surfaces déformables que l'on voudrait solliciter par la force de Reynolds, on peut voir qu'on dispose alors d'un indenteur de taille réglable $\sqrt{2RD}$ et de force modulable par la viscosité du liquide utilisé, mais aussi par l'amplitude et la fréquence des oscillations imposées. Cette modularité peut permettre, soit de sonder en douceur des structures fragiles, telles que des objets biologiques ou des surfaces organiques, soit d'appliquer des forces importantes pour solliciter à forts taux de cisaillement et pression des liquides ou des interfaces plus rigides. Il faut cependant noter que cette sonde fluide, malgré son avantage d'appliquer une pression relativement uniforme sur une zone de taille contrôlée, possède en revanche l'inconvénient de ne pas appliquer des taux de cisaillements uniformes aux interfaces et au liquide.

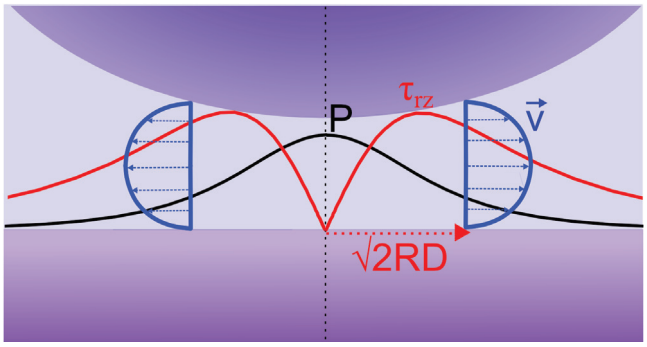


FIGURE 2.3 – Principe de la sonde fluide : le liquide et les surfaces confinantes sont sollicitées sur une taille caractéristique $\sqrt{2RD}$ par le champ de pression. Le cisaillement pariétal $\tau(r, z = 0)$ est maximal en $\sqrt{2RD/3}$

Étudions maintenant ce que devient l'impédance hydrodynamique dans le cas où l'une des trois hypothèses explicitées ci-dessus serait violée.

2.1.2 Ecart à la loi de Reynolds 1 : le glissement interfacial

L'hypothèse 1 de non glissement aux parois est en fait très ancienne : elle date du 18ème siècle et a été formulée en premier par Bernoulli en 1738 [96, 97]. Cependant de nombreux physiciens se sont penchés sur cette hypothèse (citons Coulomb, Couette, Poisson, Stokes, Poiseuille, Helmholtz...) et en particulier, Navier a formulé une hypothèse différente en 1823 [98] : la vitesse tangentielle du liquide pourrait être non nulle à la paroi. Cette discontinuité du champ de vitesses (qui est nul dans le solide) s'appuie sur la continuité de la contrainte tangentielle : la contrainte de cisaillement pariétale $\eta\partial v_r/\partial z|_{z=0}$ est équilibrée par la contrainte de

frottement λv_g, exercée par la paroi solide sur le liquide, où λ désigne le coefficient de frottement et v_g la vitesse de glissement. Cet équilibre fait apparaître une longueur caractéristique b, appelée longueur de glissement, et définie comme la profondeur *dans la paroi* à laquelle le profil de vitesse extrapolé linéairement (à partir du profil de vitesse dans le liquide) s'annule. On définit ainsi cette longueur de glissement par :

$$v_g = v_r(z=0) = \frac{\eta}{\lambda}\left.\frac{\partial v_r}{\partial z}\right|_{z=0} = b\left.\frac{\partial v_r}{\partial z}\right|_{z=0} \tag{2.10}$$

Notons au passage que la condition de non glissement est équivalente à imposer $b = 0$. La mesure de la longueur de glissement est donc une mesure des conditions de friction à une interface liquide/solide. La présence de glissement suggère donc comme condition préalable une faible interaction surface/liquide, c'est-à-dire une faible friction interfaciale.

O. Vinogradova [99], à partir des équations de L. Hocking [100], a calculé la force dynamique ressentie par le plan (toujours dans la même géométrie sphère-plan qu'en figure 2.1) en présence de glissement. On déduit facilement des calculs de Vinogradova l'impédance hydrodynamique en présence de glissement :

$$Z_b(\omega, D) = j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} f^*\left(\frac{D}{b}\right); f^*(x) = \frac{1}{4}\left[1 + \frac{6x}{4}\left((1+x/4)\,ln\,(1+4/x) - 1\right)\right] \tag{2.11}$$

Cette relation a été vérifiée par de nombreuses expériences [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108]. Les thèses de doctorat de C. Cottin-Bizonne [109] et A. Steinberger [110] ont montré que l'impédance hydrodynamique permet une mesure particulièrement fine des longueurs de glissement, comme le montre la figure 2.4. Dans le cadre de ce travail, nous retiendrons que les longueurs de glissement excèdent rarement quelques dizaines de nanomètres, et sont généralement nulles lorsque le liquide mouille le solide [111, 105].

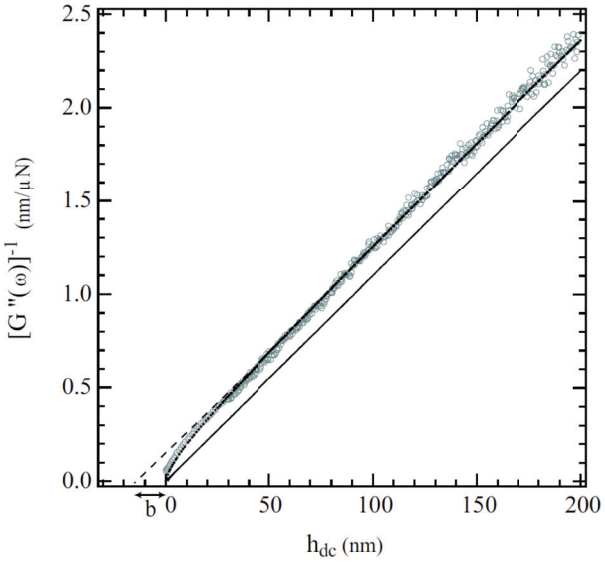


FIGURE 2.4 – Résultats expérimentaux (cercles bleus) obtenus par Cécile Cottin-Bizonne [112] pour de l'eau confinée entre une sphère hydrophile et un plan hydrophobe (dépôt d'OctaDécylTrichloroSilane). Ici, la lettre G" désigne la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique, c'est-à-dire $Z''(\omega, D)$ selon les notations du présent manuscrit. Le fit utilisant l'expression (2.11) est superposé aux données expérimentales (trait noir) avec comme seul paramètre ajustable la longueur de glissement. On donne par comparaison l'impédance hydrodynamique à glissement nul (ligne droite noire), qui correspond à l'équation (2.4). Sur ce graphe, on trouve $b = 17$ nm.

La figure 2.4 montre que lorsque D est grand devant b, on a dans (2.11) $f^*(D/b) \approx D/(D+b)$: l'impédance hydrodynamique est toujours imaginaire pure, et son inverse est une droite qui ne pointe plus vers la position du contact sphère-plan mais vers la position où le profil de vitesses dans le fluide s'annule, c'est-à-dire vers la position du contact moins la longueur de glissement b : c'est la notion de « zéro hydrodynamique ». Plus précisément, nous appelons « zéro hydrodynamique » la position du plan de non-glissement, position vers laquelle « pointe » la courbe Z''^{-1} vs D à grandes valeurs de D. Ce « zéro hydrodynamique » peut soit correspondre à l'interface solide-liquide en cas de non-glissement, soit être situé dans le solide en présence de glissement interfacial, soit enfin être situé dans le liquide s'il y a des couches de liquide immobilisées contre l'interface (ce qui correspond à une longueur de glissement négative). En particulier, en l'absence de glissement ou de couches adsorbées, la représentation de Z''^{-1} vs D même loin du contact permettra de savoir où celui-ci se trouve, ce qui se révèlera très utile et bien plus précis que la mesure du contact par force statique agissant

sur le plan (qui doit être nulle avant le contact si la sphère avance suffisamment lentement, puis devient non nulle au contact).

2.1.3 Ecart à la loi de Reynolds 2 : liquides visco-élastiques

Dans le cas où le fluide étudié est un liquide visco-élastique, et en l'absence d'autres écarts à la loi de Reynolds, l'impédance hydrodynamique donne assez immédiatement accès à son module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ (voir [113] ou [114] pour une justification théorique) :

$$G^*(\omega) = G'(\omega, D) + jG''(\omega, D) = Z(\omega, D)\frac{D}{6\pi R^2} \tag{2.12}$$

Attention, cette expression suppose qu'il y a absence de glissement aux parois et que la réponse du fluide reste linéaire.

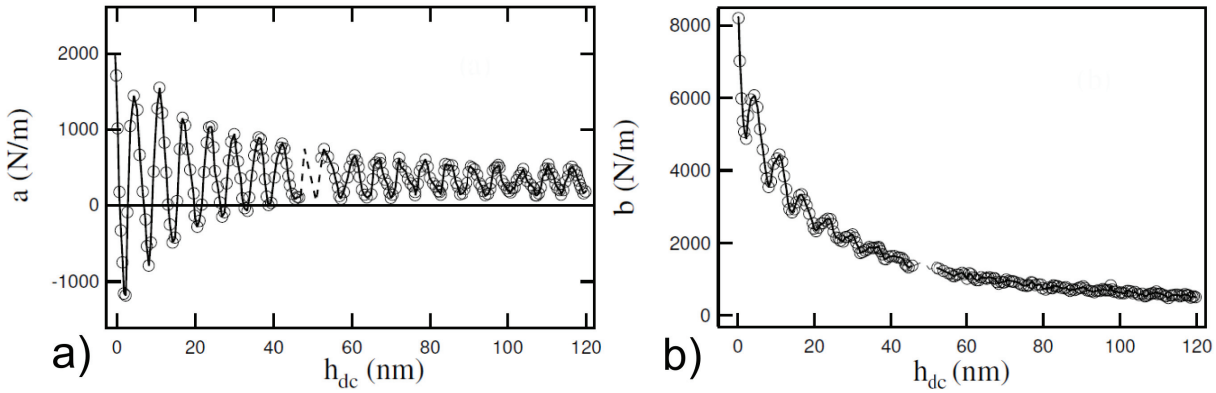


FIGURE 2.5 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) de l'impédance hydrodynamique mesurées par dSFA par B. Cross et J. Crassous [115] en fonction du confinement h_{dc} (égal à la distance D dans les notations de ce manuscrit). Le liquide utilisé est un fluide lamellaire confiné entre deux surfaces de verre.

Une première utilisation de l'impédance hydrodynamique pour caractériser un liquide visco-élastique a été proposée par Pelletier *et. al.* en 1994 [116]. Dans leur expérience, des solutions visco-élastiques de polymères subissaient un confinement variant sinusoïdalement avec le temps, ce qui correspond bien à une mesure d'impédance hydrodynamique. B. Cross et J. Crassous ont réalisé une expérience semblable en 2004 sur un fluide lamellaire [115]. Dans leur expérience, un mélange de Sodium Dodecyl Sulfate, d'eau et de pentanol est confiné entre deux surfaces de verre. L'impédance mesurée à grande distance présente une partie imaginaire proche de celle de l'équation (2.4) mais aussi une partie réelle, signe du caractère visco-élastique du fluide (voir figure 2.5). Lorsque le confinement devient de l'ordre de quelques dizaines de couches lamellaires, des oscillations très fortes apparaissent dans Z' et Z'', signature de la structure complexe de ce liquide.

2.1.4 Ecart à la loi de Reynolds 3 : surfaces déformables

Intéressons-nous enfin à ce que devient l'impédance hydrodynamique d'un système constitué d'un liquide Newtonien, placé entre une sphère indéformable et un plan compliant, sans glissement interfacial. Ce cas a été traité par Leroy et Charlaix [31] et fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre, que nous complèterons avec l'expression des déformations associées, qui n'étaient pas dans l'article. Nous en présentons ici un modèle simplifié en guise d'illustration et d'introduction. Nous allons en particulier présenter les conséquences de la déformation du plan sur l'impédance hydrodynamique ainsi que la modification de la structure de l'écoulement par rapport au cas indéformable. Ces notions nous seront utiles dans le reste de cette thèse pour comprendre comment un écoulement de drainage peut servir de sonde des propriétés mécaniques d'un solide.

Supposons donc que le plan soit déformable. La force de Reynolds F_{Rey} (voir eq. (2.3)), créée par le déplacement de la sphère, s'exerce sur le plan sur une distance latérale qui est typiquement celle de la « sonde fluide », c'est-à-dire d'environ $\sqrt{2RD}$. Il s'exerce alors sur cette zone du plan une pression quasi uniforme, de valeur $F_{Rey}/\pi 2RD$. Cette pression impose au plan une indentation qui s'étend latéralement sur cette distance caractéristique. Cette indentation crée un champ de déformations dans le solide jusqu'à une profondeur typique qui est aussi $\sqrt{2RD}$, à l'instar de ce qu'on obtient pour un contact solide-solide de Hertz [47, 48]. On peut alors estimer l'indentation u du plan en utilisant la linéarité de la relation pression-indentation, c'est-à-dire la loi de

Hooke :

$$\frac{u}{\sqrt{2RD}} \sim \frac{F_{Rey}/2\pi RD}{E^*} \tag{2.13}$$

où E^* est le module d'Young réduit du plan. ($E^* = E/(1-\nu^2)$ où ν est le le coefficient de Poisson).

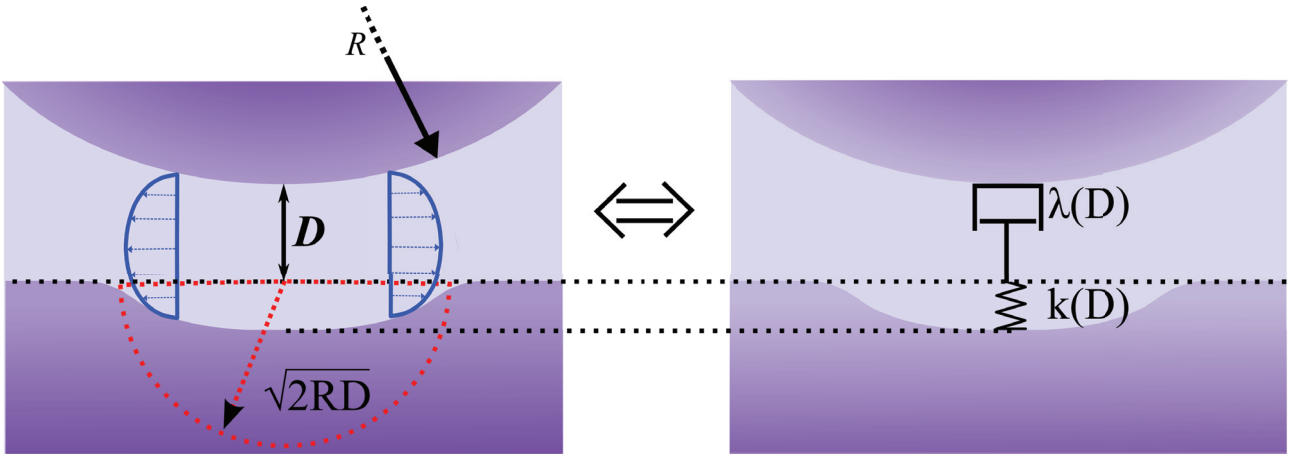


FIGURE 2.6 – Modèle ressort-amortisseur pour simuler l'impédance hydrodynamique d'un film de liquide confiné entre une sphère rigide et un plan compliant. Le plan est sondé sur une zone d'extension latérale et normale $\sqrt{2RD}$. La réponse du liquide crée un amortissement de constante λ. La déformation du plan, exagérée ici pour la clarté du schéma (elle reste en réalité très petite devant D), crée une réponse élastique caractérisée par une constante de raideur k. λ et k varient avec le confinement D.

Les forces s'exerçant sur le plan sont visqueuses, puisque transmises par le liquide. Toutefois, la réponse du plan est élastique. Le système devient alors équivalent à une sphère et un plan indéformables reliés par un ressort et un amortisseur en série, comme représenté sur la figure 2.6.

La constante d'amortissement λ est tirée de la force de Reynolds :

$$\lambda(D) = \frac{F_{Rey}}{(h_0+u)\omega} \sim \frac{6\pi\eta R^2}{D} \qquad (h_0 >> u) \tag{2.14}$$

La raideur s'obtient en écrivant la relation :

$$k(D) = \frac{F_{Rey}}{u} \sim \pi E^* \sqrt{2RD} \tag{2.15}$$

Les équations (2.14) et (2.15) donnent deux expressions différentes pour la force de Reynolds, ce qui permet par comparaison d'obtenir une expression plus précise de l'indentation, ainsi que l'impédance hydrodynamique du système :

$$F_{Rey} = ku = \lambda\left(\dot{D}+\dot{u}\right) = j\omega\lambda(h_0+u) \tag{2.16}$$

$$u = \frac{-h_0}{1+jk/(\omega\lambda)} \tag{2.17}$$

$$Z(\omega, D) = \frac{F_{Rey}}{h_0} = \frac{j\omega\lambda}{1-j\omega\lambda/k} \tag{2.18}$$

Les relations (2.17) et (2.18) ne sont cependant valables que pour $h_0 >> u$, c'est-à-dire à grand D. Il faudra changer de modèle lorsque $h_0 \approx u$, ce qui se produira pour $k \approx \lambda\omega$ ou, ce qui est équivalent, dès lors que D atteindra une valeur critique D_C :

$$k \approx \lambda\omega <=> D \approx R\left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} = D_C/8 \tag{2.19}$$

(le facteur 8 est justifié dans l'annexe 6.3 à l'aide du calcul exact). Pour un liquide de viscosité 100 mPa.s sollicité à 19 Hz entre un plan de module 1 GPa et une sphère millimétrique infiniment rigide, cette distance de coupure est de l'ordre de 125 nm. Pour un même liquide confiné entre la même sphère et un plan d'élastomère

($E^* \sim 1MPa$), cette distance passe à 12.5 μm. Cette distance de coupure rend en outre aisée l'expression approximée de Z' à grand D :

$$Z \approx j\omega\lambda + \frac{(\omega\lambda)^2}{k} \sim \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D}\left(j + \left(\frac{D_C}{D}\right)^{3/2}\right) \tag{2.20}$$

L'équation (2.20) montre que dans le régime des faibles confinements, la partie dissipative de Z est presque inchangée par rapport au cas indéformable (expression (2.4)). Quant à la partie élastique de l'impédance, elle est plus faible de plusieurs ordres de grandeur et décroît rapidement avec D ($Z' \propto D^{-2.5}$). Notons que dans ce régime, u aussi diminue rapidement avec D ($u \propto D^{-1.5}$).

Ce régime des grands D ($D >> D_C$) où la force de Reynolds quasi-inchangée domine et où la force élastique et l'indentation correspondante n'apparaissent que comme des corrections du premier ordre sera nommé « régime visqueux ».

A l'inverse, lorsque $D < D_C$, le déplacement de la sphère est intégralement transmis au plan, car l'énergie requise pour faire couler le liquide très confiné est trop grande. u sature donc à h_0. Cela n'est cependant vrai que près de l'apex de la sphère, tant que l'épaisseur du film liquide $H(r)$ est inférieure à D_C, c'est-à-dire lorsque $r < \sqrt{2RD_C}$. On peut alors distinguer deux zones dans l'écoulement : pour $r < \sqrt{2RD_C}$, le liquide est comme « clampé » entre la sphère et le plan déformé, et ne coule donc plus, comme cela est montré sur la figure 2.7. Le non-écoulement du liquide peut aussi être compris en regardant le profil de pression, quasiment constant pour $r < \sqrt{2RD_C}$. En-dehors de cette zone, à $r > \sqrt{2RD_C}$, la pression diminue, le gradient de pression fait donc couler le liquide, donnant lieu à de la dissipation visqueuse. Nous donnerons dans la section suivante 2.2 les profils exacts de vitesse et de pression, qui sont qualitativement représentés sur la figure 2.7.

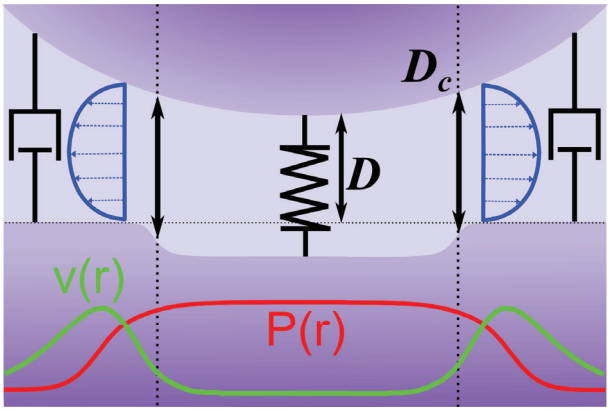


FIGURE 2.7 – Modèle ressort-amortisseur pour simuler l'impédance hydrodynamique d'un film de liquide confiné entre une sphère rigide et un plan compliant très rapprochés, d'une distance D inférieure à la distance critique D_C. Au centre de l'écoulement, à $r < \sqrt{2RD_C}$, la pression $P(r)$ est presque constante et complètement transmise au plan, ou, ce qui est équivalent, le déplacement h_0 de la sphère provoque une indentation $u \approx h_0$ du plan. Ainsi, le liquide (de vitesses radiale $v(r)$) ne coule plus, et se comporte comme un ressort. Lorsque $r > \sqrt{2RD_C}$, l'indentation u devient plus faible que h_0, ce qui provoque une chute de pression. Le liquide se remet alors à couler, créant une dissipation visqueuse modélisée par des amortisseurs en parallèle du ressort central.

Cette ségrégation du liquide en deux zones, séparées par la frontière $r = \sqrt{2RD_C}$, indique que l'on n'a plus un amortisseur et un ressort en série comme dans le modèle de la figure 2.6 mais en parallèle cette fois-ci, comme le montre la figure 2.7.

Dans ce régime des petits D ou des forts confinements, la partie élastique de l'impédance hydrodynamique sature donc à la valeur $F_{Rey}(D_C)/h_0 \sim k(D_C)$. La partie imaginaire sature quant à elle à $\lambda(D_C)\omega$ c'est-à-dire qu'à fort confinement l'impédance hydrodynamique voit ses parties réelles et imaginaires saturer à peu près aux mêmes valeurs :

$$Z(\omega, D < D_C) \approx Z(\omega, D_C) \approx \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_c}(1+j) \tag{2.21}$$

Ces saturations de Z' et Z" et donc des forces appliquées au plan sont plus « satisfaisantes » physiquement : comme aucun solide n'est infiniment rigide, il ne faut jamais une force infinie pour rapprocher un plan d'une sphère séparés initialement par un liquide, comme le suggérait initialement l'expression de la force de Reynolds (2.3).

2.1.5 Conclusion partielle

En résumé, nous avons vu dans cette section l'effet de trois violations des hypothèses de la loi de Reynolds sur l'impédance hydrodynamique, dont la mesure permet donc de caractériser ces violations :

1. Le glissement laisse la partie élastique Z' de l'impédance hydrodynamique nulle, mais diminue la partie visqueuse Z'' à grande distance. Cette partie visqueuse a la même expression que l'impédance hydrodynamique d'un écoulement classique de drainage, mais pour une distance sphère-plan « augmentée » de la longueur de glissement, b. À faible distance, $1/Z''$ se courbe pour tendre vers 0. Cet écart à la loi de Reynolds nous permet de définir la notion de « zéro hydrodynamique ».
2. Pour un liquide visco-élastique confiné entre des surfaces rigides et sans glissement, l'impédance hydrodynamique permet de lire presque directement le module de cisaillement complexe. Par exemple un liquide linéairement visco-élastique verra apparaître une partie réelle sur l'impédance hydrodynamique, qui permettra d'accéder à son module de stockage.
3. Enfin, la prise en compte de la déformation des surfaces confinantes a pour effet, à grande distance, de faire apparaître une faible partie réelle (=élastique) sur l'impédance hydrodynamique, sans modifier la dissipation visqueuse, tandis qu'à distance plus faible que la distance de coupure du système, l'impédance hydrodynamique voit ses composantes réelle et imaginaire saturer à peu près à la même valeur. On peut alors tirer de cette impédance la mesure des caractéristiques mécaniques des surfaces confinantes par comparaison avec un simple modèle ressort-amortisseur. On peut d'ores et déjà noter que ces effets de déformation des parois laissent une trace sur les forces dynamiques qui pourrait être confondue avec de la visco-élasticité du liquide confiné. Cependant la signature de ces déformations est caractéristique et une étude à différents confinements et différentes fréquences d'excitation et/ou différentes surfaces confinantes permettent de les distinguer d'une visco-élasticité du liquide.

2.2 Impédance hydrodynamique en présence de déformations aux parois

Nous allons approfondir dans cette section l'étude de l'influence de la déformation des parois sur l'impédance hydrodynamique. Nous présenterons ce qui se produit lorsqu'une paroi est déformable, soit sous forme d'un plan homogène, sois sous forme d'un film élastique sur substrat rigide ou compliant. Ces différents cas donnent lieu à des calculs élasto-hydrodynamiques sans paramètre ajustable dont nous présentons l'établissement en annexe 6.3, en reprenant l'article de S. Leroy et E. Charlaix [31], dont nous complétons les calculs en donnant l'expression de l'indentation des plans sollicités, ce qui sera aussi utilisé par la suite, en particulier dans le chapitre 4. Cette annexe sera utile au lecteur souhaitant connaître en détail les principes, hypothèses et équations mis en jeu. Nous présentons aussi dans cette annexe la résolution numérique exacte de ces calculs. Nous tenons à la disposition du lecteur souhaitant effectuer ses propres mesures d'impédance hydrodynamique un algorithme de résolution de l'équation élasto-hydrodynamique développé par S. Leroy, E. Charlaix et moi-même.

Nous ne reproduirons ici que l'équation élasto-hydrodynamique générale et la manière dont on peut l'utiliser pour prédire l'impédance hydrodynamique. Nous insisterons sur le lien avec la réponse des parois, et présenterons les principaux résultats issus de la résolution de l'équation élasto-hydrodynamique qui nous permettront de tirer des informations mécaniques quantitatives et précises des mesures d'impédance hydrodynamique présentées aux chapitres 3, 4 et 5 et en annexe 6.1. Nous complétons aussi les calculs de [31] en donnant les profils radiaux de pression, vitesse et indentation, qui nous serviront lors de la discussion du chapitre 4.

Par convention, toutes les indentations présentées dans cette section seront imputées au plan, la sphère étant supposée infiniment rigide. Le cas d'une sphère compliante sera discuté en 2.2.6.

2.2.1 L'équation élasto-hydrodynamique

En utilisant les notations de l'annexe 6.3.1, on obtient l'équation élasto-hydrodynamique générale, qui ne sera modifiée par la suite que si le liquide est compressible (cf. annexe 6.4) ou en cas de réponse visco-élastique des parois (cf. partie 5.3.1) :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\lambda \int_0^\infty d\zeta' X(\zeta' t)\tilde{p}(\zeta') \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3}} \tag{2.22}$$

Rappelons les notations : $\tilde{p}(\zeta)$ est la pression adimensionnalisée dans l'espace réciproque, dépendant de ζ qui est la variable conjuguée (et adimensionnalisée par le rayon de sonde $\sqrt{2RD}$) dans l'espace réciproque de la distance à l'axe r ; $\lambda = (D_C/D)^{3/2}$ fait apparaître la distance caractéristique dont nous avons parlé dans la section 2.1.4, et qui vaut $D_C = 8R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$. J_1 est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre 1, K_1 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre 1. Enfin $X(\zeta' t)$ contient la réponse mécanique

adimensionnalisée du plan (d'épaisseur adimensionnalisée $t = \tau/\sqrt{2RD}$) , déjà présentée au chapitre 1 en (1.12). Nous discuterons sa forme dans la partie suivante 2.2.2. Rappelons, comme indiqué en annexe dans l'expression (6.21), qu'il existe une expression analytique du noyau d'intégration $\int_0^\infty xdxJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)/(\zeta\zeta'(1+x^2)^3)$.

On constate dans cette équation que λ et $X(\zeta' t)$ sont désormais les seuls paramètres contenant l'influence du confinement du liquide. Pour un film épais, seul comptera le rapport entre D et la distance de coupure, car nous verrons qu'alors $X(\zeta' t) = 1$. Dans le cas de films minces sur substrat rigide, on montre en 6.3.4 et 2.2.5 que l'on peut sortir la dépendance en D de l'intégrande (de $X(\zeta' t)$) et faire apparaître des distances caractéristiques *ad-hoc* ; dans ces cas, seul comptera à nouveau le rapport entre D et la distance de coupure idoine.

L'équation (2.22) constitue l'équation élasto-hydrodynamique à résoudre. Cette équation intégrale exprimant le champ de pression adimensionnalisé dans l'espace réciproque en fonction de lui-même, on pourra la résoudre sous forme d'un système linéaire. Une fois $\tilde{p}(\zeta)$ trouvé, l'impédance hydrodynamique sera donnée par :

$$\boxed{Z(\omega, D) = -\tilde{p}(0)\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}} \tag{2.23}$$

On peut considérer l'équation (2.22) sous la forme suivante : le champ de pression adimensionnalisé dans l'espace réciproque $\tilde{p}(\zeta)$ provient d'un terme indépendant de la réponse élastique du système auquel s'ajoute un terme perturbatif (la double intégrale) qui dépend de la réponse du plan $X(\xi\tau)$ et du rapport D/D_C. On constate alors que si D est suffisamment grand, *quel que soit le système étudié* et en particulier quelle que soit la réponse du film, $\tilde{p}(0) \approx -3j/2$ car $K_1(\zeta) \approx 1/\zeta$ quand $\zeta \to 0$. Cela donne : $Z(\omega, D >> D_C) = -\tilde{p}(0)4\pi\eta\omega R^2/D = j6\pi\eta\omega R^2/D$ Ainsi, quel que soit le système étudié, à D suffisamment grand on retrouve l'impédance hydrodynamique d'un écoulement de drainage classique. Ceci est normal, car à grande distance sphère-plan le champ de pression doit devenir faible. Or une de nos hypothèses de départ est que la pression et l'indentation sont linéaires en h_0 : l'indentation doit donc devenir négligeable à faible confinement et l'écoulement redevenir équivalent à un écoulement de drainage classique.

2.2.2 Réponse du film

Nous rappelons ici l'expression de $X(\xi\tau)$, déjà vue au chapitre 1 :

$$X(\xi\tau) = \frac{1 + 4b\xi\tau e^{-2\xi\tau} - abe^{-4\xi\tau}}{1 - (a + b + 4b\xi^2\tau^2)e^{-2\xi\tau} + abe^{-4\xi\tau}} \tag{1.12}$$

$$a = \frac{\alpha\gamma_0 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_0} \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1} \quad \alpha = \frac{E_1(1+\nu_1)}{E_0(1+\nu_0)} \quad \gamma = 3 - 4\nu$$

On rappelle que si l'on n'a pas de film (ou un film infiniment épais), $X = 1$ (ce qui permet de retrouve les formules de Hertz dans le cas d'une indentation directe sans adhésion [35]). On peut à l'inverse considérer le cas d'un film déposé sur un substrat infiniment rigide. Dans ce cas, $\alpha = 0, a = -\gamma_1 = 1/b$ et on obtient :

$$X(y, E_0 = \infty) = \frac{\gamma_1\left(1 - e^{-4y}\right) - 4ye^{-2y}}{\gamma_1\left(1 + e^{-4y}\right) + (1 + \gamma_1^2 + 4y^2)e^{-2y}} \tag{2.24}$$

Cette expression est représentée sur la figure pour différentes valeurs du coefficient de Poisson :

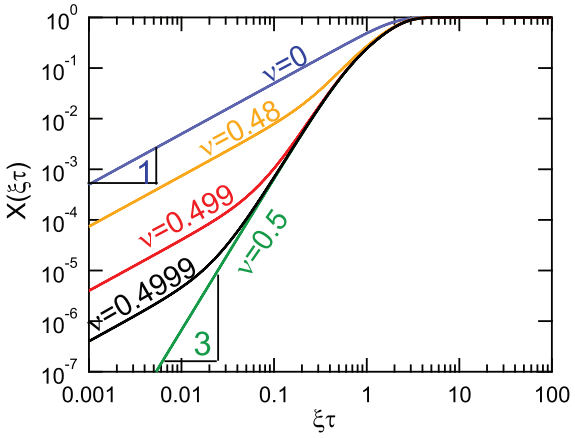


FIGURE 2.8 – Réponse d'un film déposé sur un substrat infiniment rigide pour différentes valeurs du coefficient de Poisson ν. Les chiffres 1 et 3 indiquent les lois de puissance suivies par $X(\xi\tau)$ à petit $\xi\tau$, dans les cas compressible et incompressible respectivement.

On constate tout d'abord qu'à $\xi >> 1/\tau$, le film se comporte comme un massif ($X = 1$). Ceci s'explique du fait que la condition $\xi >> 1/\tau$ est équivalente à $r << \tau$. Or ceci se produit pour de faibles rayons de sonde, pour lesquels les déformations se propagent à de faibles profondeurs dans le film qui apparaît alors comme infiniment épais, comme le montre la figure 2.9. On peut alors définir un film comme « épais » lorsqu'on ne le sonde que sur une profondeur faible devant son épaisseur, c'est à dire lorsque $\tau << \sqrt{2RD}$.

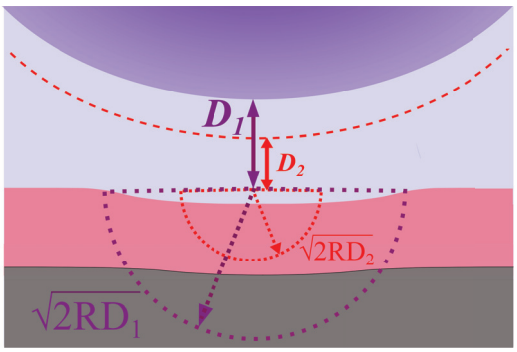


FIGURE 2.9 – Propagation latérale et en profondeur du champ de déformations pour deux confinements du film liquide.

A l'inverse, à rayon de sonde élevée devant l'épaisseur du film, on constate deux comportements :
– Si le film est compressible, on peut simplifier l'équation (2.24) en :

$$X(y << 1, E_0 = \infty, \nu \neq 0.5) = y\frac{1-2\nu}{2(1-\nu^2)} \tag{2.25}$$

– Si le film est incompressible, on peut simplifier l'équation (2.24) en :

$$X(y << 1, E_0 = \infty, \nu = 0.5) = \frac{2}{3}y^3 \tag{2.26}$$

Le comportement incompressible apparaît en effet comme un cas limite. Les films de coefficient de Poisson proche de 0.5 verront apparaître une transition entre comportement compressible (à très petit $\xi\tau$) et incompressible (à petit $\xi\tau$) pour $\tau/\sqrt{2RD} = y_c = \sqrt{3(1-2\nu)/4(1-\nu^2)}$. Puis la transition film mince-film épais aura lieu dans tous les cas pour $\xi\tau \sim 1$.

2.2.3 Cas du massif

La figure 2.10 représente la résolution de l'équation (2.22) (dont l'algorithme de résolution numérique que j'ai en partie développé est présenté en annexe 6.3) pour un plan homogène compliant ou, ce qui est équivalent, pour un film suffisamment épais pour que le substrat sous-jacent ne soit pas sondé. On constate qu'à $D >> D_C$ la courbe d'impédance possède bien les attributs prédits par le modèle simplifié de la partie 2.1.4 et notamment de la formule (2.20). En particulier, le retour de Z'' à la loi de Reynolds et la loi de puissance de Z' en $D^{-5/2}$ sont bien présents. De même, l'indentation à grande distance varie bien comme $jh_0(D_C/D)^{3/2}$. Le modèle simple ressort-amortisseur révèle ainsi son efficacité.

Comme prévu par la figure 2.7, la figure 2.10 (a) montre qu'aux forts confinements, plus précisément à $D < D_C$, les parties élastique et visqueuse de l'impédance saturent et que la partie élastique devient même plus élevée que la visqueuse. La figure 2.10 (b) montre qu'on obtient $|u_0| = |h_0|$ à ces confinements importants. Comme nous l'avions noté à la section précédente, nous n'observons plus de divergences en force, contrairement à ce que montrait la seule prise en compte de la force de Reynolds.

On peut aussi remarquer qu'avant cette saturation de l'indentation, on obtient un rapport $|u_0|/|h_0|$ supérieur à 1. Bien qu'étonnant, ce phénomène ne semble pas lié à un artefact numérique (il ne disparaît pas lorsqu'on raffine la discrétisation et se présente aussi dans le cas de la couche compressible, voir la figure 6.10 (b) en annexe 6.3.4). Néanmoins il n'est pas physiquement impossible, car cet « overshoot » n'est que local (sur l'axe de symétrie du système, voir plus bas la figure 2.13 (c)) et n'implique nullement que l'énergie élastique associée à ces déformations dépasse l'énergie insérée dans le système par l'oscillation de la sphère. En fait, un tel dépassement a aussi été prédit par la méthode de M. Trifa dans sa thèse de doctorat (voir les figures 5.a, 7, 8 et 9 du chapitre 4 de [28]). M. Trifa interprète ce dépassement comme le témoin de l'apparition d'une zone de liquide en extension (resp. compression) alors que le reste de la couche est en compression (resp. extension) lors d'un rapprochement (resp. éloignement) de la sphère et du plan, provoquant l'apparition d'une (petite) poche de liquide au niveau de l'apex de la sphère. Cependant, l'examen des profils radiaux de pression et de vitesse (cf. partie 2.2.7) montrera que cet effet est à relativiser, étant donné l'écroulement de ces profils, et donc la

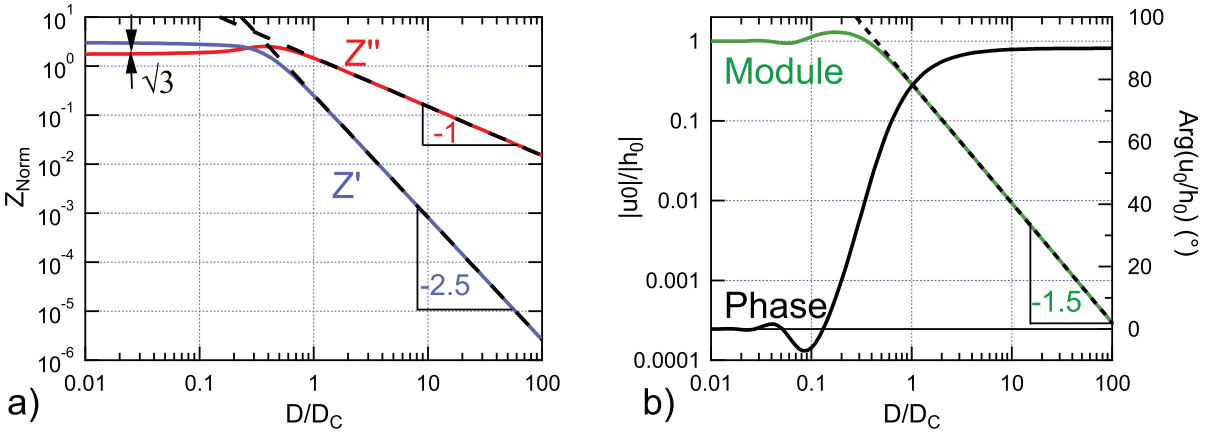


FIGURE 2.10 – Résultat de la résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique pour un plan compliant et un liquide Newtonien de viscosité constante sans glissement. (a) : Impédance hydrodynamique normalisée ($Z_{Norm} = Z \times D_C/4\pi\eta\omega R^2$) en fonction de la distance sphère-plan D normalisée par la distance de coupure D_C. Cette courbe est en théorie adaptable à tout plan homogène compliant : la correspondance avec un système réel se fait par simple translation de la courbe ici représentée dans un diagramme log-log, ce qui détermine la distance de coupure et donc le module du plan. (b) : Indentation maximale du plan (sur l'axe de symétrie du système) en fonction de la distance normalisée. L'axe de gauche donne le module de cette indentation et l'axe de droite sa phase. À faible confinement $|u_0|$ varie comme $D^{-3/2}$ et est en quadrature de phase avec l'oscillation de la sphère. À fort confinement $|u_0| = |h_0|$: le liquide est localement clampé entre la sphère et le plan.

quasi-immobilisation du liquide à très fort confinement : même s'il y a localement retournement de l'écoulement, les vitesses associées seront minuscules et, d'un point de vue pratique, négligeables.

Les résultats sur l'impédance hydrodynamique peuvent aussi être obtenus de façon semi-analytique dans le cas des grandes valeurs de D (voir l'annexe 6.3.3). Comme nous avons aussi accès simplement aux valeurs de Z à petit D (car Z y sature), il suffit alors de donner les valeurs intermédiaires de Z, autour de $D = D_C$. Pour les obtenir, on doit utiliser la résolution numérique de (6.25) qui donne $\tilde{p}(0)$, puis utiliser l'expression (2.23). Pour ne pas avoir à résoudre (6.25) pour chaque nouvelle étude, on peut remarquer que la réponse de tout système plan homogène/liquide Newtonien de viscosité constante sans glissement interfacial peut s'écrire en fonction d'une unique fonction maîtresse $g_k(x)$ calculée une fois pour toutes :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_C} g_k\left(\frac{D}{D_C}\right); \qquad g_k\left(\frac{D}{D_C}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_C}{D}\tilde{p}(0)\Big|_{D/D_C} \tag{2.27}$$

$$\lim_{x\to 0} g_k(x) = 1.163(\sqrt{3} + j) \qquad \lim_{x\to\infty} g_k(x) = \frac{9}{8^3 x^{5/2}}\pi^2 + \frac{j}{x}$$

On peut de même définir une fonction maîtresse pour l'indentation (voir l'annexe 6.3.3) :

$$u_k\left(\frac{D}{D_c}\right) = 8\frac{u_0}{h_0}\left(\frac{D}{D_c}\right)^{3/2}$$
$$\lim_{x\to 0} u_k(x) = -8x^{3/2} \qquad \lim_{x\to\infty} u_k(x) = -\frac{3j\pi}{4} \tag{2.28}$$

La fonction g_k ainsi que l'indentation adimensionnalisée u_k sont données en table 2.1. Ces fonctions permettent d'obtenir l'impédance hydrodynamique de tout système plan compliant/liquide Newtonien de viscosité constante sans glissement interfacial, ainsi que l'indentation correspondante du plan sur l'axe de symétrie : la correspondance avec un système réel se fait par simple translation des fonctions maîtresses dans un graphe en échelle log-log. Ceci montre que l'impédance hydrodynamique associée à un liquide Newtonien confiné entre deux parois homogènes et compliantes ne dépend que du rapport D/D_C, ou, ce qui revient au même, de $\lambda = (D_C/D)^{3/2}$. Ce résultat recoupe celui obtenu par la méthode de résolution dans l'espace direct par éléments finis de M. Trifa (voir le chapitre 4 de [28]). En effet, M. trifa montre que la réponse d'un système équivalent à celui traité ici est bien gouverné par un seul paramètre, noté β', et qui n'est autre que le λ du présent manuscrit, à un préfacteur $8^{3/2}$ près.

La comparaison entre Z et g_k permet donc, par simple translation en échelle log-log, d'ajuster $\eta\omega R^2$ et D_C, ce dernier paramètre permettant de fitter le module d'Young réduit du plan. La mesure d'impédance

D/D_C	$Re(g_k)$	$Im(g_k)$	$Re(u_k)$	$Im(u_k)$
0.01	1.99763	1.17201	-0.00800021	1.55077e-06
0.0177828	1.98507	1.17936	-0.0189241	1.51666e-05
0.0316228	1.96276	1.19258	-0.0455008	-0.00054573
0.0562341	1.92347	1.21639	-0.100095	0.00246591
0.1	1.84817	1.25827	-0.283606	0.0301444
0.177828	1.76515	1.35148	-0.763173	-0.143661
0.316228	1.38904	1.64803	-1.23395	-0.932841
0.562341	0.599391	1.49889	-0.975115	-1.88725
1	0.166923	0.967106	-0.485502	-2.25794
1.77828	0.0408548	0.558945	-0.211511	-2.33815
3.16228	0.00974388	0.315886	-0.0897215	-2.35297
5.62341	0.002313	0.177794	-0.0378751	-2.35562
10	0.000548599	0.0999966	-0.0159748	-2.35609
17.7828	0.000130098	0.0562338	-0.00673674	-2.35618
31.6228	3.08512e-05	0.0316227	-0.00284088	-2.35619
56.2341	7.31598e-06	0.0177828	-0.00119799	-2.35619
100	1.73489e-06	0.01	-0.000505188	-2.35619

TABLE 2.1 – Fonctions maîtresses en impédance g_k et en indentation u_k pour les valeurs intermédiaires de distance adimensionnalisée. Le signe - pour l'indentation provient de l'orientation choisie : par exemple, à fort confinement, lorsque la sphère avance vers le plan, h_0 est positif par convention, tandis que le plan s'abaisse, donnant un u_0 négatif.

hydrodynamique permet donc de mesurer le module d'Young d'un massif. Voyons ce qu'il en est pour des films solides supportés.

2.2.4 Cas des couches minces compressibles

Dans le cas d'un film suffisamment mince, c'est à dire d'épaisseur $\tau << \sqrt{2RD}$, déposé sur un substrat infiniment rigide, on a vu dans ci-dessus qu'on pouvait distinguer deux cas : la réponse d'un film compressible et incompressible.

Le cas compressible n'a en fait que peu d'intérêt dans notre étude : la plupart des élastomères (cas traité au chapitre 5) sont incompressibles, et la compressibilité d'un tapis de cellules (cas de l'annexe 6.1) n'a pas de justification puisque elles ne sont pas plus compressibles que l'eau ; or la compressibilité de l'eau a un effet négligeable dans nos mesures (cf. annexe 6.4).

Notons toutefois que le cas compressible a été traité par A. Steinberger : un tapis de bulles déposé sur un substrat dur [110, 25] a pu être modélisé comme un film de coefficient de Poisson nul [34]. Nous présentons cependant en annexe 6.3 la résolution de (2.22) dans le cas compressible et commentons la forme de l'impédance hydrodynamique obtenue, ce qui peut servir au lecteur intéressé par ce cas précis et nous servira ponctuellement, par exemple pour montrer que pour une sphère métallisée (en vue de la réalisation du capteur présenté en 3.4), la réponse de la couche de métal compressible n'est pas gênante.

2.2.5 Cas des couches minces incompressibles

Traitons le cas de la couche mince ($\tau << \sqrt{2RD}$) incompressible, qui est au cœur des chapitres 5 et de l'annexe 6.1. Du fait de la simplification de X en $X(y) = 2y^3/3$, l'équation 2.22 se réécrit :

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\left(\frac{D_{1/2}}{D}\right)^3 \int_0^\infty d\zeta' \zeta'^3 \tilde{p}(\zeta') M(\zeta,\zeta') \tag{2.29}$$

$$D_{1/2} = \tau\left(\frac{16\eta\omega}{3E^*}\right)^{1/3}$$

$$M(\zeta,\zeta') = \frac{\zeta^2+\zeta'^2}{8\zeta\zeta'}K_1(\zeta)I_1(\zeta') - \frac{1}{4}K_2(\zeta)I_2(\zeta') \quad si \quad \zeta > \zeta'$$

$$M(\zeta,\zeta') = \frac{\zeta'^2+\zeta^2}{8\zeta'\zeta}K_1(\zeta')I_1(\zeta) - \frac{1}{4}K_2(\zeta')I_2(\zeta) \quad si \quad \zeta' > \zeta$$

On constate que la longueur caractéristique du problème a changé : pour que le noyau d'intégration ne dépende pas du confinement ni de l'épaisseur du film, on a été amené à définir une nouvelle longueur caractéristique, $D_{1/2}$ (notée ainsi car elle correspond au cas incompressible $\nu = 1/2$). Cette longueur est proportionnelle à l'épaisseur du film et inversement proportionnelle à la racine cubique du module d'Young réduit du film. On retrouve ici un résultat de mécanique du contact : à faible épaisseur, la raideur d'un film incompressible dépend bien plus de son épaisseur que de son module [36, 51, 38].

On peut alors à nouveau exprimer l'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D)$ de tout film incompressible en contact avec tout liquide (Newtonien de viscosité constante et sans glissement) en fonction d'une unique fonction maîtresse :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_{1/2}} g_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right); \qquad g_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_{1/2}}{D}\tilde{p}(0)\Big|_{D/D_{1/2}} \tag{2.30}$$

$$\lim_{x\to 0} g_{1/2}(x) = 0.838(1 + j\sqrt{3}) \qquad \lim_{x\to\infty} g_{1/2}(x) = \frac{3}{10x^4} + \frac{j}{x}$$

La figure 2.11 (a) montre l'impédance hydrodynamique adimensionnalisée en fonction de la distance adimensionnalisée (par la distance caractéristique $D_{1/2}$). On constate que la loi de puissance de Z' à grand D est désormais de -4 : le système, déjà rigidifié dans le cas du film compressible par rapport au cas du massif (voir l'annexe 6.3.4), s'est encore rigidifié dans le cas du film incompressible, ce qui encore une fois rejoint les résultats de mécanique du contact de *Barthel et. al.* [51, 38]. De plus, à très fort confinement, le rapport partie réelle sur imaginaire s'est inversé par rapport au massif : c'est désormais la partie visqueuse qui vaut $\sqrt{3}$ fois la partie élastique (toujours sans divergence de la force).

De même que pour le film épais et le film mince compressible, on peut calculer l'indentation du film mince incompressible sur l'axe sphère-plan (indentation maximale), à partie de l'expression (6.29), ce qui donne une dernière fonction maîtresse universellement adaptable, par la formule :

$$u_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) = 8\frac{u_0}{h_0}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right)^3 \tag{2.31}$$

$$\lim_{x\to 0} u_{1/2}(x) = -8x^3 \qquad \lim_{x\to\infty} u_{1/2}(x) = -24j$$

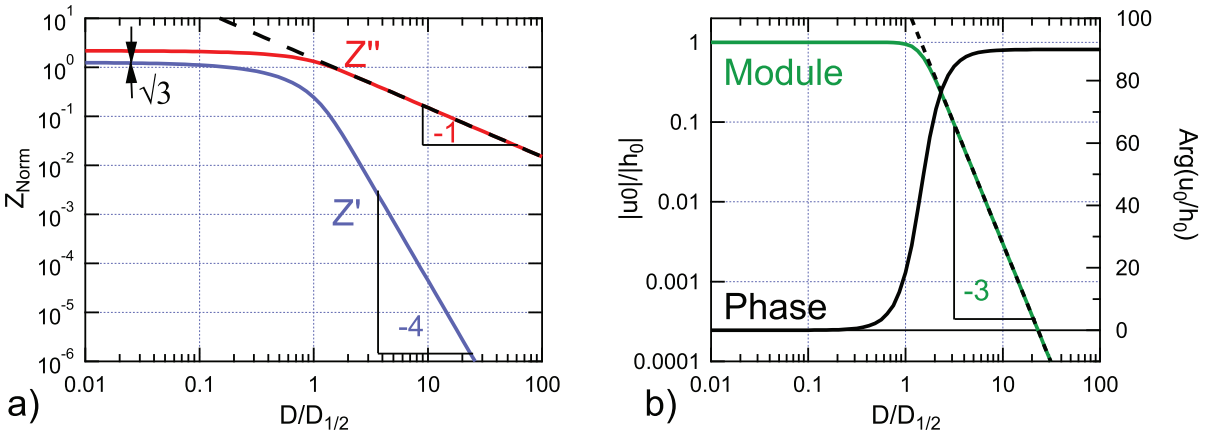


FIGURE 2.11 – Résultat de la résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique pour une couche mince incompressible sur un plan infiniment rigide. (a) : Impédance hydrodynamique normalisée ($Z_{Norm} = Z \times D_{1/2}/4\pi\eta\omega R^2$) en fonction de la distance sphère-plan D normalisée par la distance de coupure $D_{1/2}$. À grande distance, la dissipation visqueuse Z'' retrouve la loi de Reynolds, tandis que la partie élastique Z' varie comme D^{-4}. À fort confinement ($D << D_{1/2}$) l'impédance hydrodynamique sature et le rapport partie visqueuse sur élastique tend vers $\sqrt{3}$. Cette courbe est en théorie adaptable à tout système film mince compressible sur plan infiniment rigide : la correspondance avec un système réel se fait par simple translation de la courbe ici représentée dans un diagramme log-log, ce qui détermine la distance de coupure $D_{1/2}$ et donc le module d'Young E du film (si l'on connaît les autres paramètres dont dépend $D_{1/2}$). (b) : Indentation maximale du film (sur l'axe de symétrie du système) en fonction de la distance normalisée. À faible confinement $|u_0|$ varie comme D^{-3} et est en quadrature de phase avec l'oscillation de la sphère. À fort confinement $|u_0| = |h_0|$: le liquide est localement clampé entre la sphère et le plan.

L'obtention de cette fonction maîtresse et de ses valeurs limites est présentée en annexe 6.3.5.

$D/D_{1/2}$	$Re(g_{1/2})$	$Im(g_{1/2})$	$Re(u_{1/2})$	$Im(u_{1/2})$
0.01	0.828377	1.44642	-8.00054e-06	-2.6665e-12
0.0177828	0.820612	1.44183	-4.49874e-05	-8.43309e-11
0.0316228	0.806905	1.43379	-0.000252982	-2.66666e-09
0.0562341	0.782845	1.41948	-0.00142262	-8.43274e-08
0.1	0.741057	1.39404	-0.008	-2.66676e-06
0.177828	0.669902	1.3488	-0.0449871	-8.43837e-05
0.316228	0.553342	1.26838	-0.25296	-0.00265096
0.562341	0.377598	1.1259	-1.41785	-0.0831559
1	0.163586	0.881746	-7.19168	-2.40043
1.77828	0.028603	0.557067	-9.96837	-18.6803
3.16228	0.00299511	0.316126	-2.2562	-23.7861
5.62341	0.000299985	0.177826	-0.40469	-23.993
10	3e-05	0.1	-0.0719849	-23.9996
17.7828	3e-06	0.0562341	-0.012801	-23.9998
31.6228	3e-07	0.0316228	-0.00227638	-23.9998
56.2341	3e-08	0.0177828	-0.000404805	-23.9998
100	3e-09	0.01	-7.19856e-05	-23.9998

TABLE 2.2 – Fonctions maîtresses en impédance $g_{1/2}$ et en indentation $u_{1/2}$ pour les valeurs intermédiaires de distance adimensionnalisée.

La fonction $g_{1/2}$ ainsi que l'indentation adimensionnalisée $u_{1/2}$ sont données en table 2.2. Ces fonctions permettent d'obtenir l'impédance hydrodynamique de tout système où un film mince incompressible déposé sur un plan indéformable est en contact avec un liquide Newtonien, ainsi que l'indentation correspondante du film sur l'axe de symétrie : la correspondance avec une mesure expérimentale se fait par simple translation des fonctions maîtresses dans un graphe en échelle log-log. Ceci va déterminer la distance $D_{1/2}$ et donc le rapport τ^3/E^*. Pour déterminer le module d'un film incompressible il faut donc connaître très précisément son épaisseur.

2.2.6 Cas général : couche d'épaisseur intermédiaire

Passons enfin au cas le plus général : celui d'une couche d'épaisseur intermédiaire sur un substrat compliant. Ce cas nous sera particulièrement utile au chapitre 5 pour les couches incompressibles les plus minces, pour lesquelles l'effet du substrat sera à prendre en compte.

Comme dans le cas le plus général la sphère aussi peut être compliante, on peut montrer par linéarité de la relation pression-indentation (1.10) que dans le cas d'un plan homogène compliant en face d'une sphère compliante, on peut attribuer toutes les déformations au plan en remplaçant le module du plan E_P^* par le module équivalent :

$$E_{eq}^* = (E_P^{*-1} + E_S^{*-1})^{-1} \tag{2.32}$$

E_S^* étant le module réduit de la sphère. Ceci se généralise au cas de couches minces sur substrat suffisamment rigide (rapport $E_{Film} << E_P$) en face d'une sphère elle aussi-suffisamment rigide, en remplaçant le module du substrat par le module équivalent de l'équation (2.32).

Considérons donc que seul le plan se déforme, en adaptant au besoin le module du substrat. Il faut alors se poser la question du comportement dominant : est-ce le film ou le substrat qui sera sollicité ou encore les deux ? Pour cela, il faut tout d'abord savoir si le film est épais, auquel cas on pourra utiliser la fonction maîtresse de l'équation (2.27). Ceci se produit pour $D << \tau^2/2R$. Si ce n'est pas le cas, il va falloir se demander quelle couche va le plus répondre : le film, directement soumis à la pression du liquide mais d'épaisseur finie, ou bien le substrat, « protégé » par le film mais d'épaisseur très grande (donc susceptible de subir des déformations totales plus importantes) ?

Pour répondre à cette question, il faut comparer les parties réelles des impédances à D grand pour le substrat (Z'_C) et pour la couche supportée compressible (Z'_n) ou incompressible ($Z'_{1/2}$). On sait qu'à $D \to \infty$ c'est toujours la réponse du substrat qui sera sondée, car la partie réelle de son impédance varie plus lentement avec D (en puissance -2.5) que pour les couches supportées (en puissance -3 ou -4 selon la compressibilité de la couche).

En comparant les équations (2.27) et (6.37) tout d'abord, on voit qu'à grand D on sera plus sensible au substrat qu'au film compressible si :

$$Z'_C(D >> D_C) > Z'_n(D >> D_n) \Leftrightarrow D > \left(\frac{8}{3\pi}\right)^4 \frac{D_n^4}{D_C^3} = \frac{8^3}{(3\pi)^4}\left(\frac{E_S^*}{E'_f}\right)^2 \frac{\tau^2}{R} \tag{2.33}$$

où E_S^* désigne le module réduit du substrat et E'_f le module d'ondes de compression du film.

De même, pour un film incompressible, en comparant les équations (2.27) et (2.30), on constate que l'impédance hydrodynamique mesurée sera plus sensible au substrat qu'au film si :

$$Z'_C(D >> D_C) > Z'_{1/2}(D >> D_{1/2}) \Leftrightarrow D > \frac{8^2}{3^{2/3}\pi^{4/3}10^{2/3}}\frac{D_{1/2}^2}{D_C} = 32\left(\frac{1}{45\pi^2}\right)^{2/3}\left(\frac{E_S^*}{E_f^*}\right)^{2/3}\frac{\tau^2}{R} \qquad (2.34)$$

où E_f^* est le module d'Young réduit du film incompressible.

Dans tous les cas, l'impédance sera sensible au film d'autant plus loin (à plus grand D) que le rapport entre module du substrat et module du film sera élevé et que le rapport $\frac{\tau^2}{R}$ sera élevé. Les expressions (2.33) et (2.34) font en fait apparaître deux nouvelles longueurs caractéristiques,

$$D_{C-n} \sim \frac{D_n^4}{D_C^3} \sim \left(\frac{E_S^*}{E'_f}\right)^2\frac{\tau^2}{R} \qquad et \qquad D_{C-1/2} \sim \frac{D_{1/2}^2}{D_C} \sim \left(\frac{E_S^*}{E_f^*}\right)^{2/3}\frac{\tau^2}{R}$$

qui indiquent la transition entre la mesure de la réponse du substrat et de celle du film.

L'étude de ces deux nouvelles longueurs est donc équivalente à comparer les longueurs caractéristiques associées à chaque couche (film et substrat). La règle est la suivante : si la distance caractéristique associée au substrat (resp. au film) est négligeable devant celle associée au film (resp. au substrat) alors on peut négliger la réponse du substrat (resp. du film) et donc se ramener à l'une des expressions simplifiées présentées aux sections 2.2.3,2.2.4 et 2.2.5.

Par exemple, pour un film incompressible de module 10 kPa et d'épaisseur 5μm sollicité à 19 Hz par une sphère de rayon 3 mm et en contact avec de l'eau ($D_{1/2} \sim 200nm$), typiquement un film biologique, déposé sur un substrat de verre (module 70 GPa environ d'où $D_C \sim 0.3nm$) on pourra négliger la réponse du substrat : la réponse du substrat dominera en effet pour D plus grand que $D_{C-1/2} \sim 200$ μm. À l'inverse, l'influence d'un film de 50 nm de métal de module 100 GPa sollicité à 19 Hz par une sphère de rayon 3 mm et en contact avec de l'huile silicone cent fois plus visqueuse que de l'eau ($D_n \sim 0.4nm$) déposé sur le même substrat sera négligeable ($D_C \sim 7nm$) : en effet, pour sonder la réponse du film il faudrait $D < D_{C-n} \sim 0.4$ pm !

Il faut cependant noter que ces considérations changeront en fonction de la taille de la sphère. Par exemple avec une sonde colloïdale montée sur AFM ($R \sim 1 - 10\mu m$) on se retrouvera bien plus souvent en régime « film épais ».

La figure 2.12 présente donc ce cas mixte : celui d'une couche mince déposée sur un substrat compliant et sollicitée sur des profondeurs encadrant son épaisseur. En effet, pour une sphère de 3 mm de diamètre et pour D variant de 1 nm à 10 μm, le rayon de sonde $\sqrt{2RD}$ varie de 2.4 à 244 μm. À faible confinement (grand D), on sonde les 10μm du film et une bien plus grande profondeur du substrat sous-jacent : on se rapproche de la réponse du seul substrat, comme en témoigne la loi de puissance trouvée de -2.6, proche des -2.5 d'un substrat nu. À plus faible confinement, on sonde de moins en moins le substrat : les déformations se concentrent dans le film qui répond presque comme un film mince déposé sur un substrat infiniment rigide, ce que montre la pente de la réponse élastique qui s'accentue, sans toutefois atteindre la loi en D^{-4}. Cette transition se retrouve bien entendu sur la courbe en indentation.

En comparant un relevé expérimental sur un tel système avec une simulation, on pourrait ajuster la courbe théorique non plus par simple translation en échelle log-log, mais en rentrant tous les paramètres dans l'équation élasto-hydrodynamique (6.25) à résoudre. Il faut pour cela mesurer indépendamment viscosité, rayon de la sphère et épaisseur du film, et avoir une idée *a priori* des modules d'Young en jeu. Néanmoins l'ajustement sera facilité car on peut dans un premier temps fitter le module du substrat par ajustement de la courbe à grands D, puis dans un second temps n'ajuster que le module du film par ajustement de la courbe à petits D.

2.2.7 Profils radiaux

Si ce sont les impédances hydrodynamiques qui constitueront nos mesures expérimentales, il est intéressant de détailler la structure de l'écoulement en présence de déformations aux parois, ce qui n'apparaît pas dans les travaux antérieurs à cette thèse. Comme les résultats sont qualitativement les mêmes dans les cas du massif et de la couche mince, nous ne présentons ici que les résultats pour le massif, d'autant qu'ils nous resserviront pour la discussion du chapitre 4.

Intéressons-nous aux profils radiaux de pression, vitesse et indentation. Pour les obtenir, on résout l'équation élasto-hydrodynamique (et ce quel que soit le cas : plan homogène avec ou sans couche), ce qui donne le champ de pression dans l'espace réciproque $\tilde{p}(\zeta)$. Par transformée de Hankel inverse on obtient le champ de pression, puis la vitesse en appliquant la relation de Poiseuille (6.8). La déformation $u(r)$ s'obtient quant à elle par la relation (6.28) donnée en annexe (6.3.1).

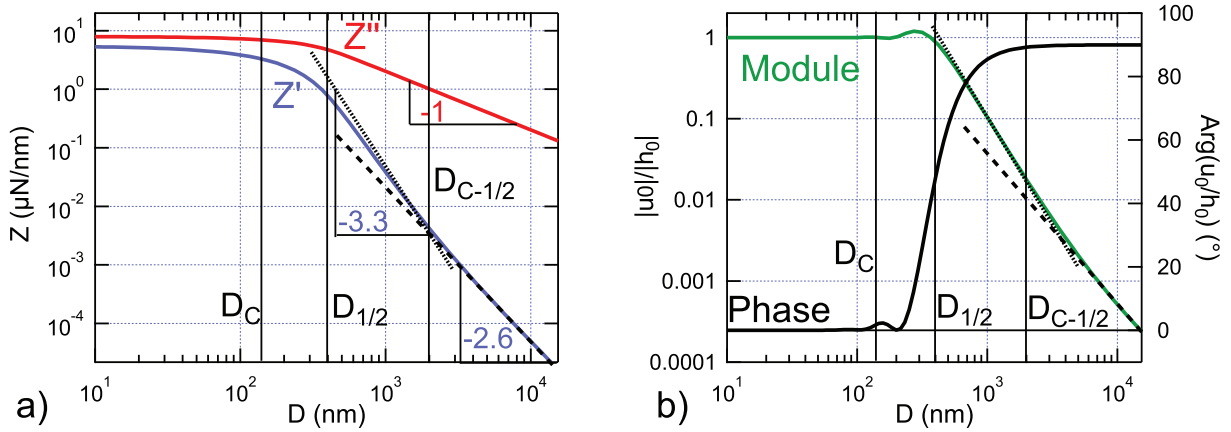


FIGURE 2.12 – Résultat de la résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique pour une couche incompressible de 10 μm d'épaisseur et de module d'Young 1 MPa déposée sur un plan de module d'Young 1 GPa (et de coefficient de poisson 0.2), sollicités à 19 Hz par une sphère de rayon 3 mm et un liquide de viscosité 0.1 Pa.s ($D_{1/2} \sim 400$ nm et $D_C \sim 125$ nm). (a) : Impédance hydrodynamique en fonction de la distance sphère-plan. À très grande distance, la partie élastique Z' varie comme $D^{-2.6}$, ce qui témoigne de la réponse du substrat. À plus faible distance (typiquement $D < D_{C-1/2} \sim 1.8$ μm) on se rapproche du comportement du film mince, sans toutefois atteindre la loi de puissance en D^{-4}. (b) : Indentation maximale du film (sur l'axe de symétrie du système) en fonction de la distance sphère-plan. À faible confinement (D élevé) la compétition entre réponse du film et du substrat se voit encore.

Ces profils sont représentés sur la figure 2.13. Tant que $D > D_C$, et même pour $D = D_C/2$, il n'y a que peu de différences par rapport au cas indéformable : on obtient des profils identiques à ceux de la figure 2.2, obtenus eux dans le cas indéformable. La seule différence, à $D > D_C$, par rapport au cas indéformable, se trouve bien sûr au niveau de l'indentation, dont l'amplitude croît rapidement lorsque D/D_C diminue. Puis, lorsque D devient encore plus petit que $D_C/2$, le champ de pression diminue par rapport au cas indéformable, car la pression ne peut plus augmenter puisqu'elle est encaissée par le plan qui se déforme, comme en témoigne la figure 2.13 (c). Et surtout les profils de pression et d'indentation s'aplatissent et s'étendent : à $D > D_C$ ils étaient à peu près constants pour $r < \sqrt{2RD}$, tandis qu'à $D < D_C$ ils sont à peu près constants pour $r < \sqrt{2RD_C}$. Cela rejoint les prédictions qualitatives de la figure 2.7. Quant aux oscillations obtenues à $D = 0.01D_C$, elles sont associées à des sauts de phase, qui ne semblent pas provenir d'artéfacts numériques mais témoigner d'une ségrégation encore plus fine et complexe de l'écoulement, comme observé dans le chapitre 4 de la thèse de M. Trifa [28].

Le profil le plus intéressant est celui de la vitesse radiale (2.13 (b)). Il rejoint aussi les prédictions qualitatives de la partie 2.1.4, en montrant qu'à $D < D_C$, **le liquide ne coule effectivement presque plus** sur une zone de rayon $\sqrt{2RD_C}$ sous l'apex de la sphère. Le liquide y est clampé et transmet intégralement au plan les oscillations d'amplitude h_0 de la sphère, comme en témoigne la saturation de $|u(r)/h_0|$ à la valeur 1 sur cette même zone de rayon $\sqrt{2RD_C}$. C'est l'effet le plus marquant du « confinement élastique », qui se manifeste lorsqu'un liquide très confiné est forcé à couler, mais ne peut en réalité plus couler, sous l'effet de la déformation des parois. Nous verrons au chapitre 4 que cela aura un **impact majeur sur la rhéologie des liquides ultra-confinés, qui ne peut être correctement testée à $D < D_C$, puisqu'on ne les fait plus couler.** Par ailleurs, l'effondrement des profils de vitesse près de l'apex de la sphère à fort confinement indique que les retournements de direction d'écoulement prédits par M. Trifa [28], s'ils peuvent certes exister, auront cependant un effet très limité, puisque les vitesses associées seront en fait presque nulles : d'un point de vue pratique, on peut considérer seulement que le liquide stagne et transmet les oscillations de la sphère vers le plan lorsqu'il est très confiné.

Bien entendu, tous les profils se rejoignent à grand r, là où le liquide est faiblement confiné et où l'écoulement de drainage classique (en négligeant les déformations des parois) redevient une bonne approximation.

2.2.8 Conclusion partielle

L'établissement puis la résolution de l'équation élasto-hydrodynamique (6.25) permettent d'obtenir des courbes simulées qui par comparaison avec des relevés expérimentaux peuvent en théorie donner des informations quantitatives sur les modules d'Young de films plus ou moins épais. Dans le cas de films minces, on a vu que l'incompressibilité du film apparaissait comme un cas limite donnant lieu à une grande rigidité, avec en particulier une raideur dépendant bien plus de l'épaisseur du film que de son module. Une fois la réponse en force du système simulé, on a aussi les ingrédients pour retrouver la réponse en indentation des surfaces

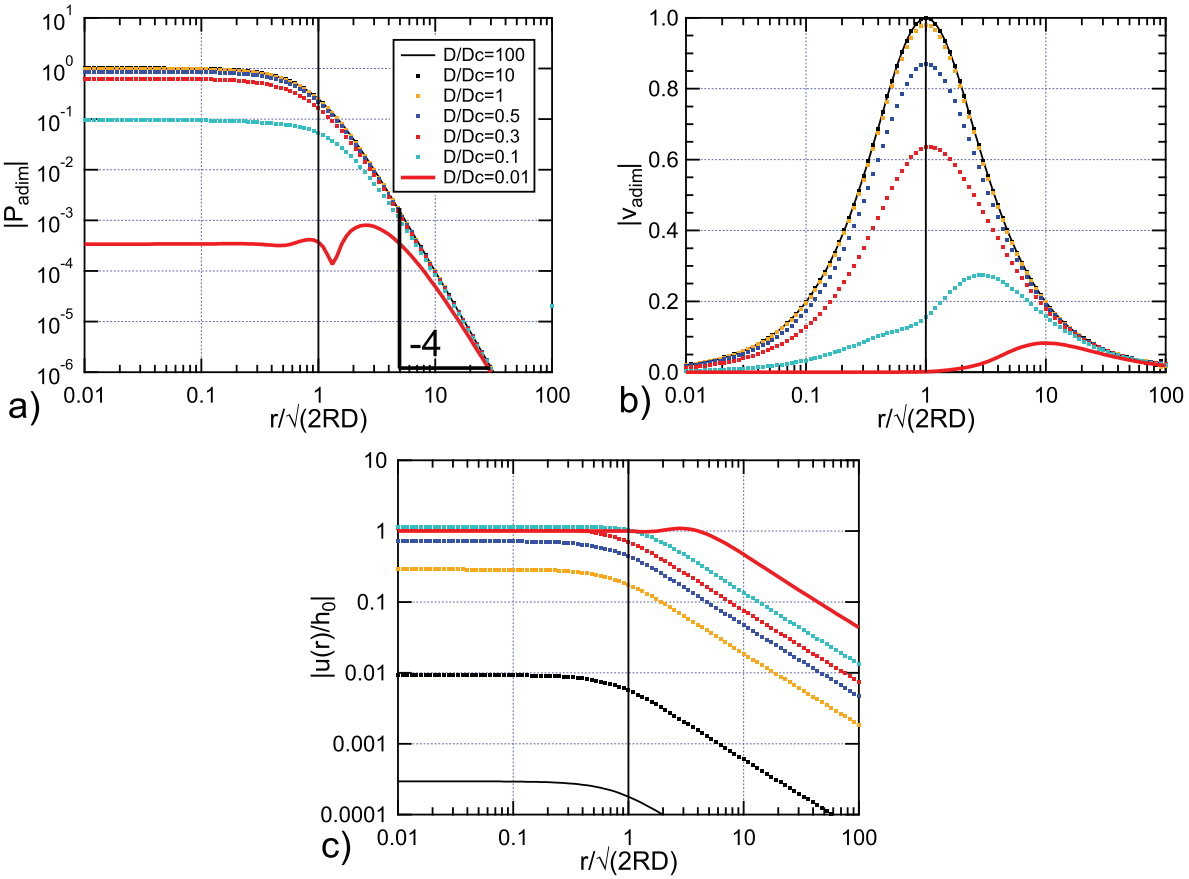


FIGURE 2.13 – Modules (au sens mathématique) des profils de pression, vitesse radiale et indentation du plan normalisés, en fonction de la distance à l'axe de symétrie normalisée $r/\sqrt{2RD}$, dans le cas d'un plan homogène et compliant. Les profils sont simulés (par résolution de (2.22)) pour différentes valeurs de D/D_C, avec la même représentation (traits, couleur) pour les 3 figures. La pression est normalisée par la valeur qu'elle prendrait pour un écoulement de drainage classique (sans déformation) : $P_{adim} = (P(r) - P_0)/(3\eta R h_0 \omega / H^2(r))$ (cf. eq. (2.7)) ; la vitesse est normalisée par la valeur maximale qu'elle prendrait au sein d'un écoulement de drainage classique : $v_{adim} = v(r)/(3h_0\omega\sqrt{2R/D}/8)$ (cf. eq. (2.6)). L'indentation est simplement normalisée par l'amplitude d'oscillation de la sphère h_0.

sollicitées.

Néanmoins, le questionnement présenté, en particulier concernant les longueurs caractéristiques, ne résout pas le problème de la mesure des effets associés : pour pouvoir mesurer la réponse d'un système substrat + film, il faut non seulement que les distances de coupure soient dans la gamme des confinements accessibles expérimentalement, mais aussi que les forces associées soient suffisamment importantes pour être mesurées. Ces forces seront d'autant plus grandes que le produit $\eta\omega R^2$ sera important. Cependant la normalisation des figures présentées dans cette section par ce coefficient $\eta\omega R^2$ révèle qu'agir sur l'un de ces paramètres ne changera pas l'écart entre réponse élastique et visqueuse qui peut atteindre plusieurs décades. Enfin il faut noter que la mesure d'impédance étant intrinsèquement une mesure de raideur, tout système de mesure compliant sera source de problème, car on risque de mesurer plutôt la rigidité du système de mesure que les impédances hydrodynamiques.

Pour mesurer la réponse de films minces supportés, nous avons donc besoin d'un système très rigide, utilisant soit des hautes fréquences, soit des grandes sphères (le liquide devant lui rester adaptable) et capable de très bien distinguer la phase de la réponse en impédance hydrodynamique. Un tel système va être présenté dans la section suivante. Nous montrerons de plus au chapitre 3 l'adaptation d'une mesure *in-situ* de l'épaisseur des films étudiés, qui se révèlera très utile dans le cas de films incompressibles dont la rigidité dépend bien plus de l'épaisseur que des caractéristiques mécaniques intrinsèques.

2.3 L'appareil à forces de surfaces dynamique (dSFA)

L'ensemble des mesures d'impédance hydrodynamique présentées dans ce manuscrit a été réalisé sur l'Appareil à Forces de Surfaces dynamiques (dSFA) de l'équipe liquides et interfaces de l'Institut Lumière Matière à Lyon (ex-Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures). Si le premier SFA date des années 70 et fut développé par Israelachvili *et. al.* [117], le dSFA présente la particularité de fournir des mesures dynamiques à très haute résolution en force et en déplacement. Son design s'inspire de l'appareil développé dans les années 80 à l'Ecole Centrale de Lyon par A. Tonck [118]. Notre dSFA a été construit il y a maintenant une vingtaine d'années, mais il a reçu de nombreuses améliorations instrumentales depuis [119, 120, 121, 33, 122]. Cet appareil a aussi reçu plusieurs améliorations au cours de ma thèse, tant du point de vue de la calibration que de la finesse des mesures et de la prise en compte d'effets parasites. Ceci fera l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit, la présente section visant à présenter les principales caractéristiques de l'appareil et de son fonctionnement, en particulier concernant l'obtention de l'impédance hydrodynamique, présentée plus haut dans ce chapitre. Le lecteur ne souhaitant pas rentrer dans les détails de l'appareil peut juste se reporter à la section 2.3.4 et aux données sur la résolution de l'appareil du tableau 2.3.

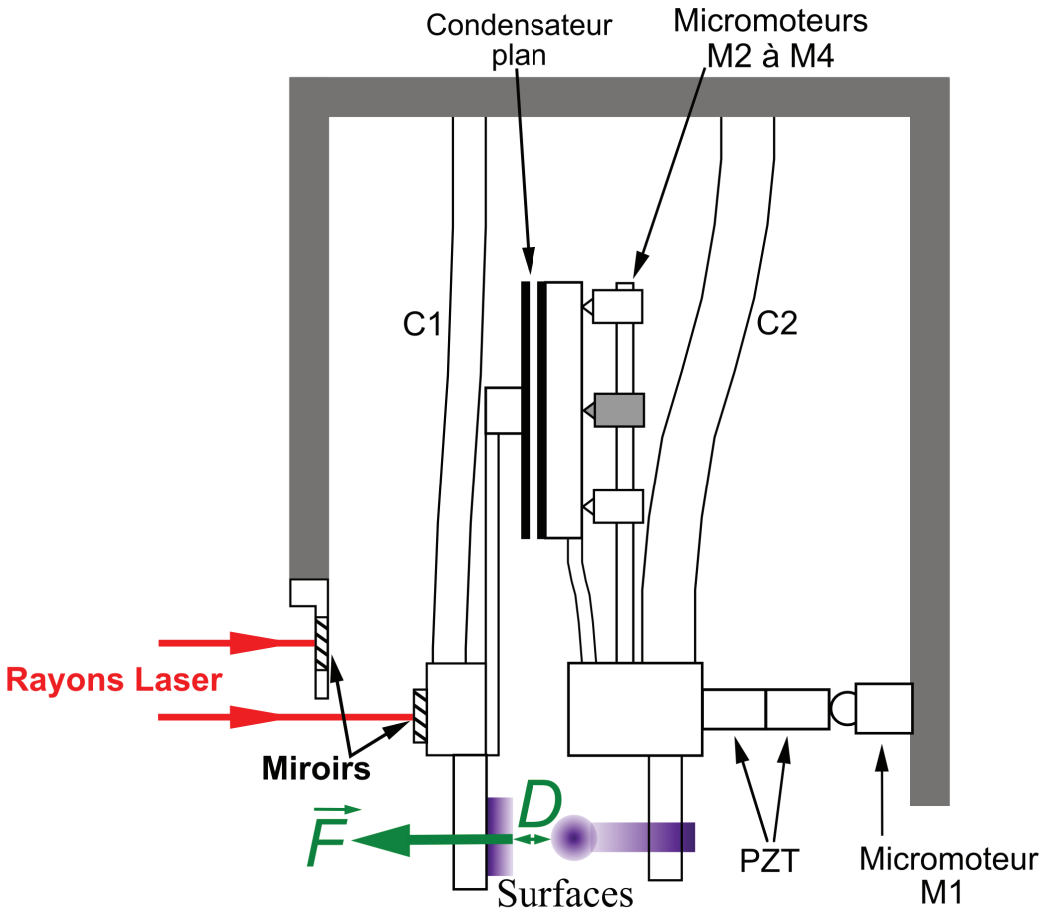
2.3.1 Architecture générale

Un diagramme général et une vue d'ensemble du dSFA sont présentés en figure 2.14. On reconnaît le plan et la sphère servant à confiner le liquide, tels que présentés aux sections précédentes de ce chapitre (par exemple sur la figure 2.1). La photographie 2.15 présente un zoom sur ces surfaces, ici constituées de pyrex. Le plan est ici en verre flotté (pyrex), ce qui lui garantit une rugosité subnanométrique. Il est tenu par deux mors en métal, visibles au premier plan de la photographie 2.15, solidaire d'un bilame (ou double cantilever) C1 libre. La sphère est obtenue par fusion de l'extrémité d'une tige de pyrex, la capillarité du verre fondu assurant la sphéricité et la très faible rugosité (nanométrique) de la surface. La tige de pyrex est fixée dans 2 mors solidaires d'un second bilame (ou double cantilever) C2.

Pour obtenir une « sonde fluide », soit on insère le liquide étudié entre la sphère et le plan à l'aide d'une micropipette ou d'une seringue, soit on peut complètement immerger la sphère et le plan, comme le montrent les photographies de la figure 2.16. Dans le premier cas, où la tige de pyrex est normale au plan, on parle de « configuration normale » ou « configuration en goutte ». Dans le second on parle de « configuration déportée » ou « configuration immergée ».

Si le bilame C1 est libre, en vue de la mesure de force, le bilame C2 est appuyé sur deux éléments piézoélectriques (PZT sur la figure 2.14) afin d'assurer le mouvement relatif de la sphère par rapport au plan. On les alimente à l'aide d'une source de tension continue (pour fixer la position moyenne de la sphère, ou, ce qui est équivalent, la taille du gap sphère-plan) superposée avec une tension oscillante (pour obtenir un mouvement dynamique de la sphère de faible amplitude). On peut aussi avancer la sphère plus grossièrement avec le micromoteur M1, couplé à une vis qui permet aussi une avancée manuelle. Ces avancées sont utiles au début d'une expérience, lors de la phase dite de « recherche du contact », pour approcher la sphère du plan à quelques micromètres de distance.

On rappelle que d'après l'équation (2.1) on doit mesurer à la fois la distance sphère-plan D et la force agissant sur le plan $\vec{F}$. On peut en effet voir sur le schéma de la figure 2.14 les deux rayons lasers d'un interféromètre frapper deux miroirs, un fixe et l'autre rigidement lié au bilame porte-plan : ils serviront à la mesure de force, décrite en section 2.3.2. On peut aussi voir que chaque bilame est rigidement lié à une armature de condensateur



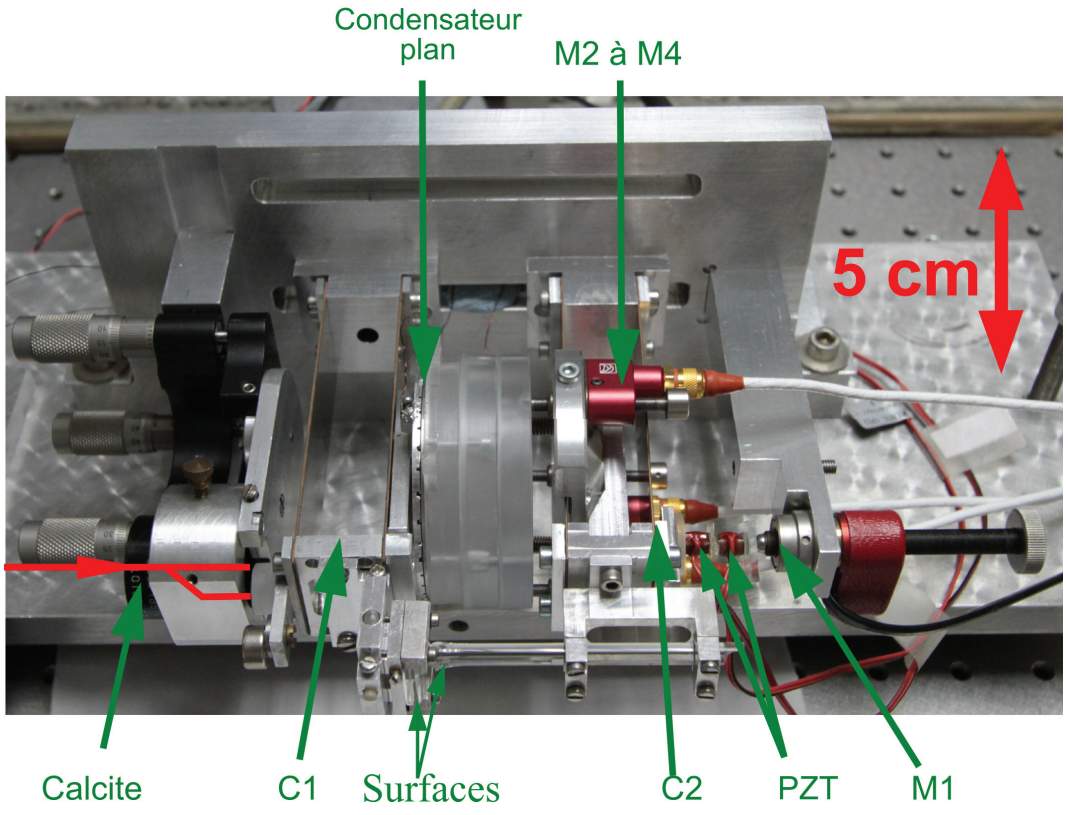


FIGURE 2.14 – Schéma général de fonctionnement du dSFA et vue d'ensemble de l'appareil en configuration « normale » (appelée aussi configuration « en goutte »).

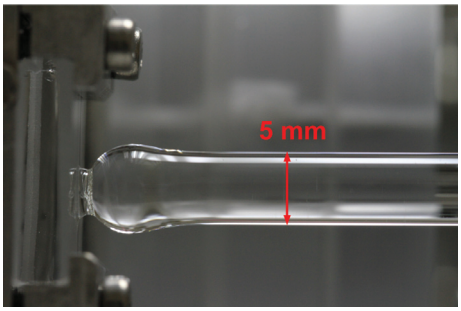


FIGURE 2.15 – Liquide confiné et surfaces (sphère et plan) confinantes montées sur le dSFA en configuration « en goutte » .

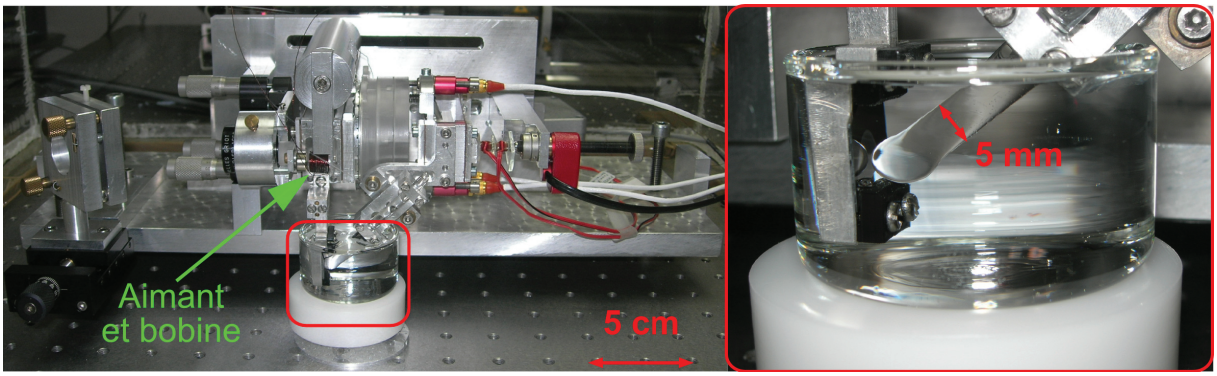


FIGURE 2.16 – dSFA en configuration « déportée » (appelée aussi configuration « immergée »).

plan : celui-ci sert à la mesure de la taille du gap entre la sphère et le plan et sera décrit en section 2.3.3. La calibration de l'appareil s'effectue à l'aide d'un système bobine-aimant, l'aimant étant solidaire du plan et visible sur les figures 2.14 et 2.16. La bobine est solidaire du bâti de l'appareil et est visible sur la figure 2.16.

Enfin l'appareil est monté sur une table anti-vibration, elle-même montée sur une dalle en béton découplée du bâtiment. L'appareil est de plus situé dans une enceinte (que l'on peut remplir de gaz au besoin) elle-même située dans une salle grise, mise en surpression à l'aide d'air filtré lorsqu'il n'y a pas d'expérience. La salle est régulièrement nettoyée à fond (toutes les surfaces non sensibles sont aspirées et nettoyées à l'aide de nettoyant ménager, les surfaces sensibles l'étant à l'aide de lingettes pour salle blanche et d'isopropanol) et l'accès y est réservé aux expérimentateurs équipés de protection de type salle blanche. Tout matériel apporté dans cette salle doit de plus être soigneusement dépoussiéré. Ces précautions garantissent un environnement très peu empoussiéré, ce qui est une condition *sine qua none* pour la réalisation d'expériences de SFA, la moindre poussière entre la sphère et le plan empêchant d'une part les forts confinements de films liquides et donnant lieu d'autre part à des forces élastiques non désirées.

2.3.2 Mesure en force

La mesure de la résultante $\vec{F}$ agissant sur le plan du fait de la pression transmise par le mouvement du liquide (ou du fait d'un contact direct entre la sphère et le plan) est effectuée à l'aide d'un relevé interférométrique mesurant la déflexion du bilame C1. Connaissant les caractéristiques mécaniques du bilame, on pourra alors passer de sa déflexion x_{opt} à la force agissant sur lui F. Pour cela un interféromètre de Nomarski est utilisé. Sa photographie est présentée en figure 2.17. La lumière issue d'un laser He-Ne stabilisé à 1 MHz passe d'abord par un isolateur de Faraday, afin d'éviter les réflexions vers le laser qui pourraient l'endommager. Puis la lumière passe par un compensateur de Babinet, dont le rôle sera précisé plus bas. Le faisceau passe alors par un séparateur et est envoyé vers la lame de calcite, montrée sur la photographie de la figure 2.14. Cette lame a été préalablement alignée de sorte que le faisceau incident soit polarisé à 45 °par rapport à ses lignes neutres. La lame sépare alors le faisceau incident en deux faisceaux polarisés linéairement, l'un des faisceaux frappant un miroir solidaire du bâti et l'autre un miroir solidaire du plan. La différence de marche x_{opt} entre ces miroirs crée alors un déphasage entre les faisceaux réfléchis qui vaut :

$$\Phi = \frac{4\pi x_{opt}}{\lambda} \quad [2\pi] \tag{2.35}$$

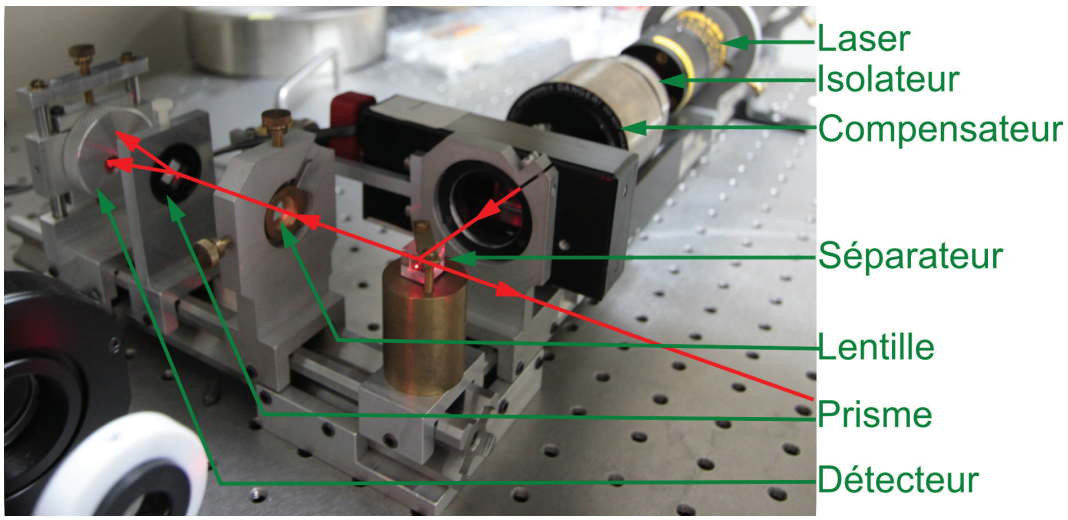


FIGURE 2.17 – Interféromètre de Nomarski utilisé pour la mesure de déflextion du bilame porte-plan.

où λ est la longueur d'onde du laser (ici 632.8 nm). Le but est alors de déterminer Φ pour avoir accès à x_{opt}. x_{opt} est égal, à une constante additive près, à la déflexion du bilame porte-plan par rapport à sa position au début de l'expérience (ou, ce qui est équivalent, à force nulle). On confondra par la suite x_{opt} et cette déflexion effective.

Cette analyse repose sur une mesure d'interférences : la calcite recombine les faisceaux qui sont alors envoyés sur la lame séparatrice, puis à travers une lentille et un prisme de Wollaston qui va reséparer les polarisations et les envoyer sur deux photodiodes, générant ainsi deux courants transformés ensuite à l'aide d'un convertisseur courant-tension en deux tensions V_a et V_b :

$$V_a = KI_0[1 + cos(\phi + \alpha + \psi)] \qquad V_b = KI_0[1 - cos(\phi + \alpha + \psi)] \tag{2.36}$$

où K est le gain de l'amplificateur courant-tension à bas bruit utilisé, I_0 l'intensité du faisceau et α le déphasage constant dû au compensateur de Babinet. Cependant il faut noter qu'au début d'une expérience, la différence de marche n'est pas nulle, alors que la force appliquée au plan est nulle. De plus, la dérive thermique et la relaxation des contraintes mécaniques internes à l'appareil vont modifier le déphasage entre les polarisations en permanence, même si on n'applique pas de forces sur le plan par la sonde fluide. On modélise cette différence de marche initiale et ces dérives sous la forme d'un déphasage ψ, variant lentement au cours du temps et linéairement sur des temps typiques de quelques dizaines de minutes à quelques heures, si la machine a été au repos déjà durant quelques heures.

Le convertisseur peut de plus aussi générer une tension différentielle $V_{opt,theo}$ proportionnelle à la fonction de contraste et au gain A_{theo} :

$$V_{opt,theo} = A_{theo}\frac{V_a - V_b}{V_a + V_b} = A_{theo}cos\left(\frac{4\pi x_{opt}}{\lambda} + \alpha + \psi\right) \tag{2.37}$$

On constate que si $\alpha + \psi = 0[\pi]$ et qu'on travaille à force statique nulle, la sensibilité du capteur de déplacement $dV_{opt,theo}/dx_{opt}$ est nulle : on voit alors que le rôle du compensateur de Babinet est d'adapter α pour éviter ce phénomène. L'expérimentateur doit ajuster α au début de l'expérience puis régulièrement au cours de celle-ci à cause de la dérive de ψ. De plus, si au cours des expériences la force statique et donc le déplacement restent en général faibles, ce n'est plus le cas lorsqu'on a un contact direct entre la sphère et le plan. On observera alors un phénomène de repliement de la mesure en déflexion et en force, qu'il faudra déplier.

Cependant la mesure réelle V_{opt} en sortie du convertisseur différentiel est légèrement différente : en effet, des coefficients de réflexion et de transmission non rigoureusement identiques pour chaque polarisation vont modifier l'intensité du faisceau associé, ce qui transforme I_0 différemment pour chaque polarisation dans l'équation (2.36). Le facteur K peut aussi varier pour chaque polarisation dans cette même équation à cause de légères différences de gain et de la présence d'offsets électroniques dans les photodiodes et le convertisseur courant-tension. On réécrit alors l'équation (2.36) sous la forme :

$$V_0 = a[1 + cos(\phi + \alpha + \psi)] \qquad V_1 = b[1 - cos(\phi + \alpha + \psi)] \tag{2.38}$$

En supposant que ces sources d'erreurs sont faibles, on obtient $a \sim b$. Si on suppose de plus que le compensateur de Babinet a permis d'obtenir $\psi + \alpha \sim \pi/2$ (cas de sensibilité maximale), on peut alors réécrire l'équation

(2.37) :

$$V_{opt} \approx A_{theo}\left[\frac{a-b}{a+b} + \left(1 - \left(\frac{a-b}{a+b}\right)^2\right) sin\left(\frac{4\pi x_{opt}}{\lambda}\right)\right] = V_0 + A \times sin\left(\frac{4\pi x_{opt}}{\lambda}\right) \tag{2.39}$$

On peut alors avoir accès à la déflexion du plan par l'inversion de cette formule :

$$x_{opt} = \frac{\lambda}{4\pi} Arcsin\left(\frac{V_{opt} - V_0}{A}\right) \tag{2.40}$$

Les mesures de V_0 et de A, constantes au cours d'une expérience, s'obtiennent en excitant sinusoïdalement le bilame porte-plan à l'aide du système bobine-aimant. Cette excitation se fait avec une grande amplitude, ce qui permet un déplacement du plan plus grand que $\lambda/4$ à très basse fréquence, typiquement 0.01 Hz. On relève alors les valeurs minimum et maximum de V_{opt} qui donnent ainsi les valeurs recherchées :

$$A = \frac{V_{opt,max} - V_{opt,min}}{2} \qquad V_0 = \frac{V_{opt,max} + V_{opt,min}}{2} \tag{2.41}$$

Pour être sûr que les valeurs extrêmales de V_{opt} sont bien atteintes, on vérifiera qu'on obtient bien le repliement dû à l'excitation sinusoïdale d'une fonction elle-même sinusoïdale, comme on le voit sur la figure 2.18. On constate d'ailleurs sur cette figure qu'après reconstruction, la déflexion du plan ne peut varier que sur $\lambda/4 \approx 158$nm avant repliement (la différence de marche correspondante aura varié de π).

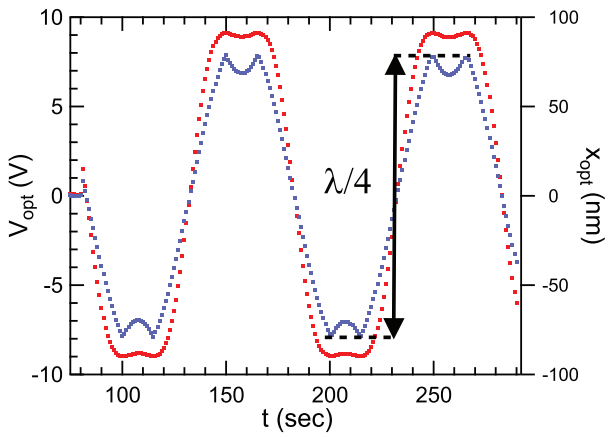


FIGURE 2.18 – Signal optique relevé lors d'une calibration du signal en force (courbe rouge) et déflexion x_{opt} correspondante (courbe bleue).

La force F s'obtient alors en écrivant la fonction de transfert du système comprenant le bilame porte-plan, le système de fixation du plan et le plan lui-même. On peut la modéliser comme la réponse d'un système masse-ressort amorti :

$$m\ddot{x}_{opt} + \lambda\dot{x}_{opt} + kx_{opt} = F_{exc} \qquad gT_b = \frac{\tilde{F}_{exc}(\omega)}{\tilde{x}_{opt}(\omega)} = k\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j\frac{1}{Q}\frac{\omega}{\omega_0}\right] \tag{2.42}$$

La fréquence de résonance et le facteur de qualité s'obtiennent lors d'une première calibration dans laquelle on excite la bobine à différentes fréquences et avec une tension constante. Le circuit comprenant la bobine étant excité à des fréquences très basses (typiquement 1 à 100 Hz) devant sa fréquence de résonance, on obtient un courant traversant la bobine linéaire avec la tension appliquée, et ainsi une force agissant sur l'aimant (lié rigidement au bilame porte-plan) linéaire elle-aussi avec la tension excitatrice. Comme de plus cette tension est faible, on obtient une faible amplitude de déflexion du plan ce qui rend x_{opt} quasiment linéaire avec V_{opt}.

On mesure alors le rapport entre le signal optique et le signal excitateur du circuit comprenant la bobine (signal en volts, lui même proportionnel au courant excitateur de la bobine et donc à la force agissant sur l'aimant solidaire du plan), qui est donc au final égal à une constante multiplicative près au rapport $\tilde{x}_{opt}(\omega)/\tilde{F}_{exc}(\omega)$. La courbe de résonance se fitte alors à l'aide de l'équation (2.42) ce qui permet d'obtenir la fréquence de résonance et le facteur de qualité du bilame porte-plan, comme on peut le voir sur la figure 2.19.

Pour obtenir le troisième paramètre de l'équation (2.42), à savoir la raideur du bilame, on utilise la méthode des masses ajoutées : on fixe sur le bilame porte-plan des masses δm très précisément pesées et on relève à

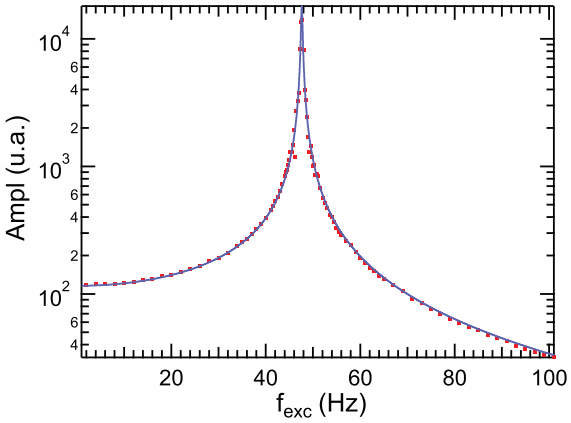


FIGURE 2.19 – Module de la fonction de transfert du bilame porte-plan mesuré (points rouge) et fitté (trait bleu) à l'aide de l'équation (2.42). L'amplitude relevée est égale à $|V_{opt}(\omega)|/|V_{exc}(\omega)| = \alpha|x_{opt}(\omega)|/|F_{exc}(\omega)|$ avec α une constante non déterminée.

chaque fois la fonction de transfert correspondante. En particulier, on mesure la fréquence de résonance du bilame qui vaut, si sa masse « à vide » est m_0 :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_0 + \delta m}} \tag{2.43}$$

Le tracé de δ_m vs ω_0^{-2} permet alors de lire directement la raideur du bilame (et sa masse à vide équivalente), comme on peut le voir à la figure 2.20.

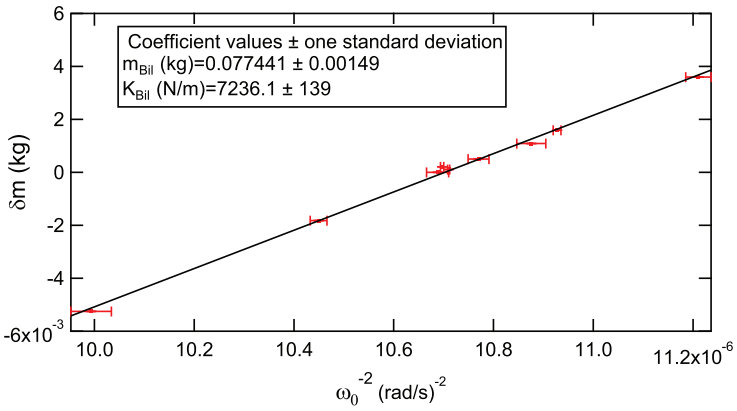


FIGURE 2.20 – Détermination de la raideur du bilame porte-plan par la méthode des masses ajoutées (voir eq. (2.43)). La pente du fit linéaire est égale à la raideur recherchée.

Comme le facteur de qualité et la fréquence de résonance du bilame porte-plan dépendent de sa masse effective et de l'amortissement effectif s'y appliquant, la calibration de ces paramètres doit être faite à chaque changement de configuration du dSFA (passage de la configuration en goutte à la configuration immergée, changement de porte-plan...). La raideur du bilame n'a besoin d'être calibrée quant à elle qu'à chaque changement de bilame, ou tous les 2 ans environ pour tenir compte de l'usure du bilame.

La raideur du bilame est de 7240±140 N/m (elle n'a pas changé de manière sensible au cours des 3 ans d'étude). Comme nous l'avons écrit plus haut, x_{opt} ne peut varier que sur $\lambda/4 \approx 158$nm avant repliement. Cela implique que l'intervalle entre deux repliements en force sera de 7240×158.10^{-9}=1.14 mN.

Le facteur de qualité varie de 100 à 1000 selon les expériences (il sera par exemple plus faible en configuration immergée du fait de l'amortissement supplémentaire induit sur le porte-plan par le liquide). La fréquence de résonance varie peu quant à elle, autour de 47 à 49 Hz (elle sera par exemple plus faible pour des mors plus lourds). L'influence d'une mauvaise calibration du bilame, en particulier au niveau du facteur de qualité, sera discutée au chapitre suivant (phénomène de « recopiage »).

Une fois ces calibrations obtenues, on a accès tout d'abord à la force statique agissant sur le plan :

$$F_{dc} = k \times x_{optMoy} = k\frac{\lambda}{4\pi} Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} - V_0}{A}\right) \tag{2.44}$$

l'indice « Moy » signifiant qu'on utilise la valeur correspondante moyennée sur 1 seconde.

La force dynamique complexe F_{ac} s'obtient quant à elle à l'aide d'une détection synchrone SR830 (Stanford Research System) sur laquelle on envoie le signal optique. La détection est synchronisée sur la fréquence d'excitation de la sphère et fournit alors un signal complexe (à deux composantes) V_{optDyn}. Comme les amplitudes d'excitation h_0 sont toujours petites devant la taille du gap sphère-plan, afin de travailler en réponse linéaire, le signal optique dynamique reste toujours lui-aussi de faible amplitude. Le passage du signal optique dynamique (en Volts) au déplacement x_{optDyn} se fait donc en divisant le signal optique dynamique par la sensibilité du capteur $\frac{dV_{opt}}{dx_{opt}}$ calculée à partir de la valeur moyenne V_{optMoy} (on approxime localement la relation sinusoïdale par une relation linéaire). On passe enfin à la force dynamique en multipliant le déplacement x_{optDyn} par la fonction de transfert du bilame :

$$F_{ac} = gT_b \frac{V_{optDyn}}{sens_{opt}(V_{optMoy})} \tag{2.45}$$

$$sens_{opt}(V_{optMoy}) = \left.\frac{dV_{opt}}{dx_{opt}}\right|_{V_{optMoy}} = \frac{4\pi A}{\lambda} cos\left(Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} - V_0}{A}\right)\right)$$

Le fait que la relation signal optique-déplacement ne soit pas rigoureusement linéaire sera discuté au chapitre 3. En particulier on y montrera que, pour des signaux optiques de valeurs moyennes inférieures à 3 V et d'amplitudes dynamiques inférieures à 1 V en module, l'erreur commise sur le déplacement et donc la force n'est que de 0.3% au plus.

2.3.3 Mesure en déplacement

L'autre mesure nécessaire à l'obtention d'une impédance hydrodynamique à différents confinements est l'épaisseur du film de liquide, confiné entre la sphère et le plan, au niveau de l'apex de la sphère D (l'épaisseur du film à tout autre endroit est donnée par simple relation géométrique). Le dSFA utilise pour cela un capteur capacitif qui mesure les variations de cette épaisseur, ce qui est suffisant pour une mesure dynamique mais requiert une référence pour obtenir une mesure de distance statique. Cette référence peut soit s'obtenir à l'aide de la force statique, censée être quasiment nulle si la sphère ne touche pas le plan, et non-nulle sinon, soit pour les systèmes sans glissement (ni couche de liquide adsorbée aux parois) en regardant l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique, qui à faible confinement est une droite pointant vers la position du contact sphère-plan (cf. eq.(2.4)). Le chapitre 3 présentera une autre méthode reposant sur un nouveau capteur de distance absolue.

La figure 2.14 montre que les deux armatures d'un condensateur plan sont montées sur les deux bilames porte-plan et porte-sphère. La rigidité de la chaîne mécanique transmettant les efforts du plan (resp. de la sphère) à la première (resp. la seconde) armature du condensateur assure que l'on obtienne, en l'absence de bras de levier :

$$h_c = D + Cte \tag{2.46}$$

où h_c est la taille de l'espace inter-armatures. Cela implique que les armatures soient suffisamment parallèles, ce qui fait partie des réglages pré-expérimentaux. En pratique on règle le parallélisme à l'aide des vis solidaires des micromoteurs M2 à M4 (voir figure 2.14) puis en utilisant les micromoteurs eux-mêmes pour un réglage fin.

La capacité du condensateur plan étant proportionnelle à $1/h_c$, sa mesure va donc pouvoir nous fournir D. Pour la mesurer très précisément on a inclus ce condensateur dans un circuit résonant (avec une bobine d'inductance L et deux capacités C_1 et C_2) autour de 10 MHz. Sa fréquence vaut :

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\frac{h_c}{\epsilon_0 S} + \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}{L}} \tag{2.47}$$

où S est la surface des armatures.

Les faibles variations de h_c (devant $\epsilon_0 S/C_1 + \epsilon_0 S/C_2$) lors d'une expérience assurent la quasi-linéarité de la relation fréquence-déplacement, avec une sensibilité d'environ 18 à 25 Hz/nm, sensibilité quasiment constante au cours d'une expérience, mais d'autant plus élevée d'une expérience à l'autre que la valeur de départ de h_c est faible. On lit alors la valeur quasi-statique de f à l'aide d'un fréquencemètre HP53132A, qui donne une valeur à 12 digits toutes les secondes.

Pour obtenir la valeur dynamique de la fréquence et donc de h_c (il s'agit donc d'un battement entre 10 et 100 Hz sur une porteuse autour de 10 à 11 MHz) on branche le circuit résonant sur une boucle à verrouillage de phase

ou PLL (*phase-locked-loop* en anglais). Cette boucle transforme la (haute) fréquence lue en une tension qu'on peut alors envoyer sur une deuxième détection synchrone (synchronisée sur la basse fréquence et verrouillée en phase avec l'autre détection synchrone mesurant la force). La sensibilité de la PLL est de 250 μV/Hz. Cependant celle-ci possède une gamme de variations très limitée, car elle fonctionne en comparant la fréquence du circuit résonant avec la fréquence d'un oscillateur de référence (ici un générateur de fonction contrôlé par GPIB). Lorsque l'écart devient trop important, il faut changer la fréquence de référence (comme on mesure toujours une différence relative ce n'est pas grave). Ceci oblige l'expérimentateur à être vigilant lorsqu'il bouge la sphère quasi-statiquement, car cela fait changer la fréquence moyenne d'oscillation du circuit résonant et peut faire décrocher la PLL, provoquant ainsi la perte de points expérimentaux.

La relation fréquence-déplacement étant très bien approximée par une relation linéaire au cours d'une même expérience, la calibration se révèle plus simple que pour la force. En fait, on utilise la calibration du capteur optique pour calibrer la réponse du circuit oscillant : lorsque la sphère est suffisamment loin du plan (quelques centaines de nm à quelques μm selon que le liquide est respectivement peu ou très visqueux) il n'y a quasiment pas de forces transmises par le liquide. On a donc l'égalité entre le déplacement relatif du plan Δx_{opt} et la variation de la taille du gap sphère-plan $\Delta h_c = \Delta D$. Lors de l'excitation sinusoïdale à très basse fréquence du plan (0.01 Hz) à l'aide du système bobine-aimant, on relève donc aussi f et un simple fit linéaire sur la courbe f vs. x_{opt} donne la sensibilité quasi-statique $sens_{freq}$ du capteur de déplacement.

La mesure de distance quasi-statique est donc donnée par la formule :

$$D = \frac{f}{sens_{freq}} + Cte \tag{2.48}$$

la constante étant donnée par la position du contact sphère-plan (à déterminer par l'impédance hydrodynamique à grande distance, par la force statique ou par l'utilisation d'un capteur de distance absolue).

La calibration dynamique s'effectue de la même manière, en comparant le signal issu de la PLL et relevé par la détection synchrone avec le signal x_{optDyn} issu de la calibration du capteur de force :

$$sens_{CapaDyn} = \frac{V_{PLLDyn}}{x_{optDyn}} = \frac{V_{PLLDyn}}{V_{optDyn}} \times sens_{opt}(V_{optMoy}). \tag{2.49}$$

Attention, cette formule ne vaut que si les forces transmises par le liquide sont négligeables. À l'inverse de la mesure optique, la sensibilité en fréquence varie peu au cours d'une expérience, le paramètre $sens_{CapaDyn}$ est donc constant au cours d'une expérience.

2.3.4 Mesure d'impédance hydrodynamique en temps réel

Au final, l'impédance hydrodynamique est calculée à partir des relevés des deux détections synchrones :

$$\boxed{Z(\omega, D) = gT_b \frac{V_{optDyn}}{V_{PLLDyn}} \frac{sens_{CapaDyn}}{sens_{opt}(V_{optMoy})}} \tag{2.50}$$

Dans cette formule seules gT_b et $sens_{CapaDyn}$ sont constants au cours d'une expérience. De plus, toutes les variables de cette formule sont *a priori* complexes, hormis la sensibilité du capteur optique qui est réelle.

Si l'on ajoute à cette mesure la mesure de la taille du gap sphère-plan donnée par la formule (2.48) et la mesure de la force quasi-statique (2.44) agissant sur le plan, on obtient toutes les grandeurs nécessaires à notre étude.

L'acquisition des signaux en force et en déplacement se fait en temps réel à l'aide de programme développés par S. Leroy (voir[32]), conformément au schéma de la figure 2.21. Les signaux quasi-statiques sont acquis à l'aide d'une carte d'acquisition (e1415) et d'une interface Labview (National Instruments), qui fait la moyenne des signaux sur chaque seconde et les renvoie sur un second ordinateur en utilisant le protocole TCP/IP. L'interface Labview sert aussi à contrôler l'avancée quasi-statique de la sphère et à réinitialiser l'oscillateur PLL lorsqu'il a décroché. Le deuxième ordinateur contrôle l'oscillation dynamique de la sphère, donne la référence en fréquence à la PLL et reçoit les signaux dynamiques issus des détections synchrones. Son interface Igor (Wavemetrics) permet à l'utilisateur de traiter les signaux en temps réel, notamment pour reconstruire l'impédance hydrodynamique selon l'équation (2.50) et la tracer en fonction du déplacement de la sphère.

2.3.5 Résolution et limitations principales

Résolution

La sensibilité en force quasistatique dV_{opt}/dF_{dc} vaut typiquement 25mV/μN d'après l'équation (2.44). Un relevé temporel montre que le niveau de bruit (principalement dû aux vibrations du système et aux dérives) est d'environ 3 à 7 mV selon les expériences, ce qui donne une résolution en force statique d'environ 100 à 300 nN.

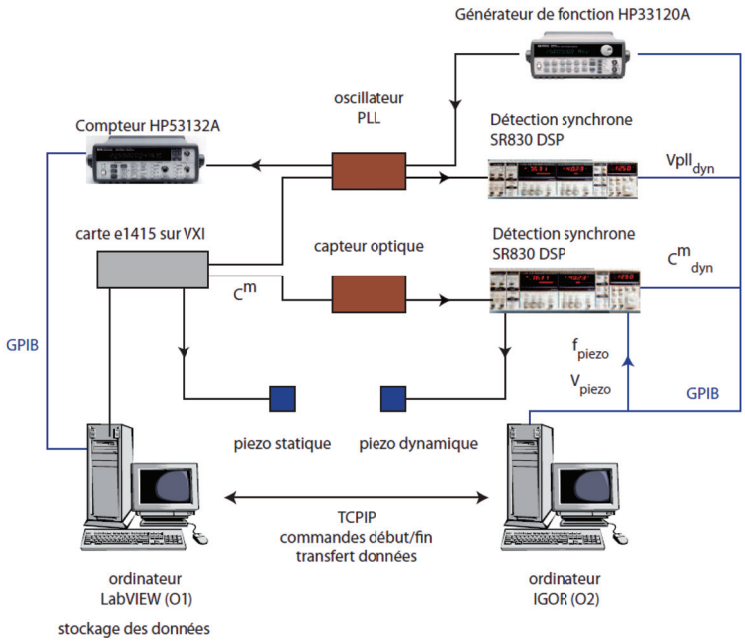


FIGURE 2.21 – Fonctionnement du contrôle et de l'acquisition des données en dSFA. Cette figure provient de la thèse de S. Leroy [32].

La sensibilité dynamique en force vaut elle aussi environ 25 mV/μN selon l'équation (2.45). En revanche le niveau de bruit est très diminué du fait de l'utilisation de détections synchrones. Si la résolution intrinsèque de la détection synchrone permettrait en théorie d'avoir une résolution meilleure que le nN, en pratique des relevés de spectre montrent que la résolution obtenue est d'environ 20 nN/$\sqrt{Hz}$ pour les fréquences les moins bruitées (voir figure 2.22), que l'on choisit pour travailler, ce qui donne un niveau de bruit d'environ 10 nN. Ce niveau de bruit est obtenu en considérant la bande passante équivalente pour le bruit (ENBW en anglais pour *Equivalent Noise BandWidth*) pour les 24 dB d'amplification utilisés, donnée par la formule ENBW=5/64T où T est le temps d'intégration qui vaut 300 ms.

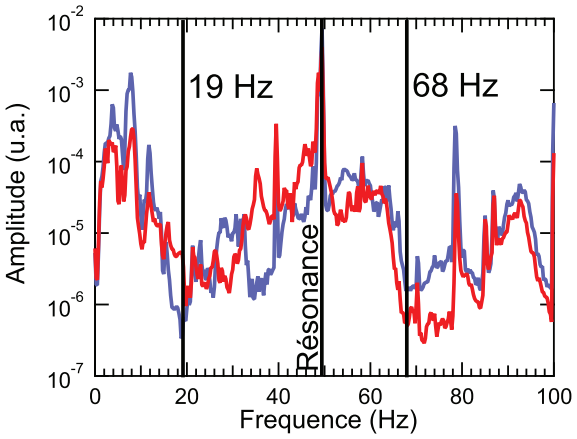


FIGURE 2.22 – Deux relevés du niveau de bruit sur le signal optique sur la gamme 0-100 Hz. Le relevé a été effectué en branchant le signal provenant du capteur optique sur un analyseur de spectre (HP 35670A Dynamic Signal Analyzer) alors que ni la sphère ni le plan n'étaient excités. La sphère et le plan étaient en configuration « goutte ». Les fréquences de 19 et 68 Hz auxquelles les expériences de cette étude ont été menées sont indiquées, elles correspondent aux niveaux de bruit les plus faibles. La résonance du bilame porte-plan est elle aussi visible sur ces relevés.

La sensibilité en déplacement quasi-statique est obtenue en dérivant l'équation [2.47] et vaut environ 20 Hz/nm. Le niveau de bruit sur le fréquencemètre est d'environ 1 à 3 Hz (ce qui est faible devant les 10 à 11 MHz de la porteuse mais qui n'est pas non plus de l'ordre de la résolution de 12 digits du fréquencemètre), ce qui donne une résolution quasi-statique en déplacement d'environ 1 Å.

La sensibilité dynamique en déplacement est donnée par les équations (2.47) et la sensibilité de la PLL

(environ 250 μV/Hz). Elle vaut environ 5 mV/nm. Comme pour la mesure en force, la résolution intrinsèque de la détection synchrone permet en théorie d'atteindre une résolution meilleure que le pm, mais en pratique des relevés de spectre montrent que la résolution obtenue est d'environ 10 pm/$\sqrt{Hz}$ ce qui donne une résolution dynamique en déplacement d'environ 5 pm.

Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 2.3. Bien entendu, les sensibilités sont recalibrées au début de chaque expérience.

	Résolution statique	Résolution dynamique
Capteur de déplacement	1 Å	5 pm
Capteur de force	100-300 nN	10 nN

TABLE 2.3 – Résolutions expérimentales du dSFA.

Dérives temporelles

Cependant plusieurs phénomènes viennent limiter cette résolution. Tout d'abord la dérive temporelle, mentionnée précédemment, fait varier la force et le déplacement quasi-statiques. Lorsque l'on installe les éléments du contact (sphère, plan et liquide), on introduit des contraintes mécaniques et on modifie l'équilibre thermique de la machine et de la pièce dans laquelle elle se trouve, malgré la présence d'une climatisation réversible stabilisant la température de cette pièce. Il faut donc tout d'abord attendre plusieurs heures, voire une nuit si possible, que ces effets relaxent. Il restera alors l'effet des vibrations, limitant la résolution de l'appareil comme discuté ci-dessus, et une dérive temporelle lente des signaux quasi-statiques.

Pour corriger la dérive en force, on retire une droite à la courbe F_{dc} vs. t qui doit être nulle en-dehors du contact, tant que la force de Reynolds $6\pi\eta R^2 v/D$ liée à l'avancée quasi-statique à vitesse v est suffisamment faible, ce qui est le cas en pratique. Cette correction est illustrée en figure 2.23.

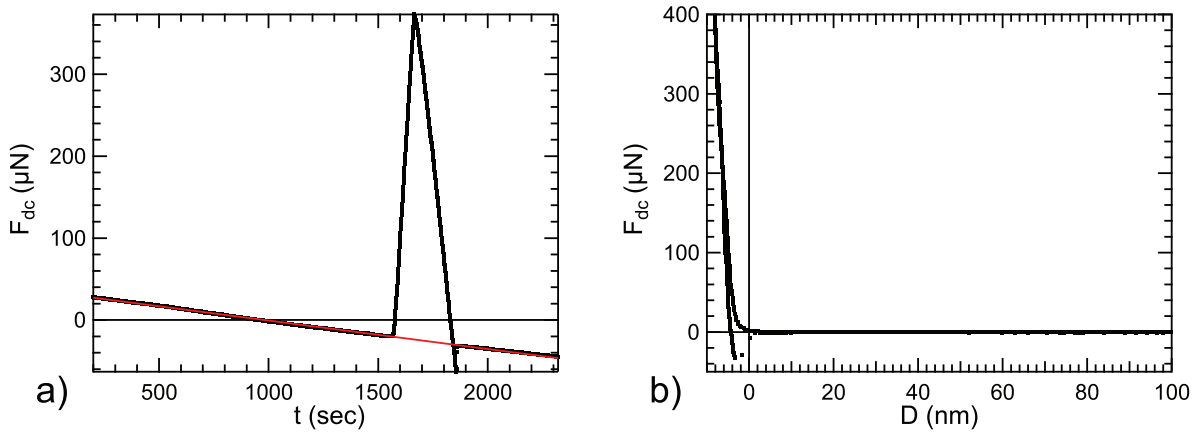


FIGURE 2.23 – Force statique relevée lors d'une expérience, avant (a) et après (b) correction de la dérive en force.

Le retrait des dérives en déplacement de la capacité est plus délicat. En effet, la valeur de la fréquence mesurée varie en permanence. Cependant on sait que l'impédance hydrodynamique tracée en fonction du confinement est indépendante du fait que l'on approche quasi-statiquement de la sphère ou qu'on s'en éloigne, tant que les caractéristiques du liquide et des surfaces confinantes n'ont pas changé en cours d'expérience. Un tel changement peut survenir si la sphère touche le plan, auquel cas au début du retrait de la sphère il y aura adhésion. Une autre source de changement est le changement de la viscosité du liquide, par exemple si la température change. La régulation de température de la salle d'expérimentations contenant le dSFA se révèle donc encore une fois essentielle. Si ces changements n'interviennent pas, l'écart entre les courbes d'approche et de retrait ne peut traduire que la dérive temporelle en distance, ce qui peut être corrigé par le retrait à la distance D d'une fonction affine du temps pour chaque aller-retour (on corrige alors la dérive par une fonction affine par morceaux). En faisant pointer $Z^{"-1}$ vers $D = 0$ à grand D (en l'absence de glissement) on profite ainsi de cette correction pour transformer la mesure de distance relative sphère-plan en mesure absolue. Cette correction est illustrée en figure 2.24.

Dissipation résiduelle

Un autre effet vient affecter les mesures : lorsqu'on bouge la sphère et donc qu'on modifie la distance entre les armatures du condensateur plan, l'écoulement de la lame d'air crée une dissipation visqueuse non négligeable.

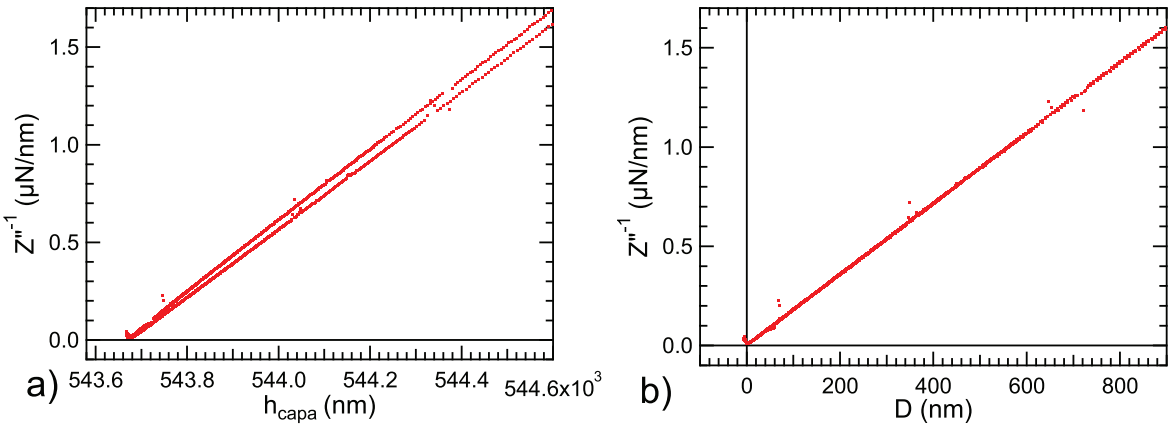


FIGURE 2.24 – Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $Z^{"-1}$ relevée lors d'une expérience (huile silicone v20 confinée entre une sphère et un plan de pyrex), avant (a) et après (b) correction de la dérive en distance. D'après l'équation 2.3 $Z^{"-1}$ doit être proportionnelle à D et ne dépend pas du fait que la sphère s'approche ou s'éloigne du plan. Les points non alignés sur la droite après correction de la dérive proviennent du décrochement temporaire de la PLL, tel qu'expliqué à la section 2.3.3.

Cela se traduit par l'apparition d'une partie imaginaire additive sur l'impédance hydrodynamique mesurée. Ce phénomène et le moyen d'y remédier ont été décrits en détail dans [122]. En résumé, comme cette dissipation ne dépend pas des forces transmises au niveau de la sphère et du plan mais uniquement de la position relative des armatures du condensateur plan, à la fin d'une expérience on brise le ménisque de liquide (ou on retire la sphère du liquide en cas de configuration « immergée » du dSFA) et on remesure l'impédance hydrodynamique pour la gamme de distances inter-armatures explorées durant l'expérience. On obtient alors une impédance hydrodynamique résiduelle Z_{Res}, linéaire en fréquence d'excitation $\omega/2\pi$ et variant lentement avec la taille du gap du condensateur en h_c^{-3} (l'impédance hydrodynamique entre deux disques de rayon R séparés par un film fluide -ici de l'air- d'épaisseur h_c et de viscosité η_a vaut $Z_{Res}(\omega, D) = 3j\pi\eta_a\omega R^4/2h_c^3$ [123]), qu'on peut simplement soustraire à l'impédance mesurée expérimentalement pour enlever cet effet. Dans la pratique on constate que cette impédance est quasiment imaginaire pure, mais qu'une petite impédance réelle, de l'ordre de 10^{-2} μN/nm demeure, dont nous ne comprenons pas la provenance, mais qui de par sa constance est facilement soustrayable.

Il est à noter que le condensateur a été usiné (on l'a percé et rainuré) afin de diminuer la dissipation visqueuse de la lame d'air entre les armatures, mais elle n'est cependant pas négligeable. Expérimentalement ce résiduel est gênant surtout pour les liquides peu visqueux, pour lesquels l'impédance devient rapidement faible quand on s'éloigne du contact. La dépendance de ce résiduel en h_c^{-3} invite alors à travailler à valeur de h_c et donc fréquence du circuit résonant plus élevées, ce qui cependant se fait au détriment de la sensibilité du capteur de déplacement.

Pour un liquide tel que l'eau entre des surfaces de verre, la correction du résiduel s'impose dès qu'on a un gap sphère-plan de plus d'une centaine de nm. À l'aide de la correction du résiduel, on peut avoir un signal corrigé acceptable sur plusieurs micromètres, cependant au-delà il est délicat d'avoir une mesure fiable, car les forces transmises par le liquide deviennent négligeables par rapport à la dissipation inter-armatures. Une telle mesure corrigée est montrée sur la figure 2.25

A l'inverse, pour un liquide suffisamment visqueux tel qu'une huile silicone v20 ou v100 (viscosités de 0.02 et 0.1 Pa.s respectivement), l'impédance corrigée peut être suivie jusqu'à près de 10 μm, la limitation étant alors due à la course des éléments piézoélectriques bougeant la sphère.

Autres phénomènes : limitations des détections synchrones, effets de la calibration et raideur machine

La section 2.2 a montré que les différences entre les parties réelles et imaginaires des impédances hydrodynamiques pouvaient atteindre plusieurs ordres de grandeur. Or la résolution en phase des détections synchrones n'est pas infinie : en pratique, on ne peut distinguer un rapport entre partie réelle et imaginaire plus grand que 1000 (ou plus petit que 0.001). Au-delà de ce rapport apparaît le phénomène de « recopiage » : le signal le plus faible se voit imputer une petite partie du signal le plus fort (l'inverse est aussi vrai mais ne pose bien entendu pas de problème). Cette petite partie peut alors complètement masquer la vraie valeur du signal le plus faible.

Cependant on observe expérimentalement que ce phénomène se produit dès qu'on a des rapports partie imaginaire sur réelle d'environ 100 (en pratique c'est toujours la partie imaginaire de l'impédance qui domine,

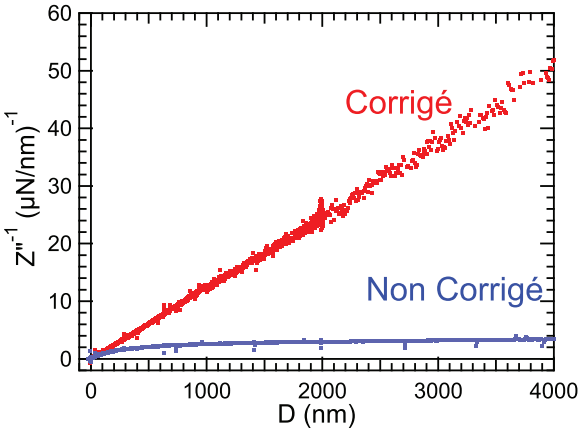


FIGURE 2.25 – Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $Z^{"-1}$ relevée lors d'une expérience (eau confinée entre une sphère et un plan de pyrex) avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) retrait de la dissipation résiduelle du condensateur plan.

sauf dans le cas d'un liquide très confiné entre des surfaces homogènes ou alors dans le cas d'un contact sphère-plan). Le chapitre suivant montrera que ce phénomène est dû à une mauvaise calibration des nombres complexes intervenant dans l'équation (2.50).

Il reste alors un dernier effet à prendre en compte, lui aussi décrit en détail au chapitre suivant : la rigidité finie du lien unissant la sphère et le plan à leurs armatures de condensateur respectives. En effet la relation $D = h_c + Cte$ n'est pas rigoureusement vraie. Ceci aura une incidence très importante sur les parties réelles des impédances mesurées.

La correction de ces différentes erreurs systématiques sera nécessaire pour atteindre les résolutions picométriques de l'appareil, ce qui révèlera au chapitre 4 des effets surprenant sur le comportement de liquides confinés entre des surfaces de verre *a priori* extrêmement rigides.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'impédance hydrodynamique permettait de sonder avec précision, tant la rhéologie, même complexe, de liquides confinés, que les propriétés mécaniques des parois confinant ces liquides, dans ce dernier cas grâce au concept de « confinement élastique ». Ce confinement élastique donne lieu à des impédances modélisables aux allures caractéristiques du comportement des parois. La comparaison avec des impédances expérimentales devrait en théorie pouvoir fournir les propriétés mécaniques des parois, comme dans une mesure par contact, mais sans la limitation liée à l'adhésion, ce qui devrait permettre de pouvoir sonder les propriétés de films supportés très minces. Afin d'obtenir une caractérisation fine de telles propriétés, nous avons développé les calculs élasto-hydrodynamiques de S. Leroy et E. Charlaix [31], en particulier en calculant les indentations des parois et les profils radiaux ainsi qu'en développant un algorithme permettant de simuler précisément la réponse de parois stratifiées à un écoulement. D'autres développements théoriques effectués au cours de ma thèse seront présentés en annexe 6.4 et au chapitre 5, en vue d'inclure la compressibilité du liquide et la visco-élasticité des parois dans le modèle élasto-hydrodynamique.

Nous avons ensuite présenté l'appareil à Forces de Surfaces dynamique (dSFA) de l'équipe liquides et interfaces de l'Institut Lumière Matière, dont le design original permet de mesurer des impédances hydrodynamiques avec une très haute résolution tant en déplacement qu'en force. Cet appareil permet ainsi de contrôler et de quantifier le « confinement élastique », grâce à ce que nous appelons la « sonde fluide ». L'utilisation de cet appareil semble donc adaptée à la mesure des propriétés des systèmes liquides confinés-parois. Cependant le chapitre suivant montrera qu'il faut corriger plusieurs erreurs systématiques gênant la mesure de telles impédances. On y introduira de plus un nouveau dispositif instrumental, que j'ai développé au cours de cette thèse, permettant de résoudre le caractère relatif de la mesure de distance en dSFA ou de mesurer *in-situ* l'épaisseur de films déposés, dont le chapitre 1 a montré qu'elle jouait plus sur leur raideur que leur module d'Young.

Bilan

– **L'impédance hydrodynamique est un outil efficace de mesure des propriétés des interfaces solides/liquides.**

– **La théorie élasto-hydrodynamique permet de tirer de l'impédance hydrodynamique des mesures quantitatives des propriétés mécaniques des films élastiques, notamment le module d'Young et le coefficient de Poisson, à l'aide de distances caractéristiques. Pour notre étude, les deux distances essentielles sont celles associées au film épais, D_C, et celle associée au film mince incompressible, $D_{1/2}$:**

$$D_C = 8R\left(\frac{\eta\omega(1-\nu^2)}{E}\right)^{2/3}$$

$$D_{1/2} = \tau\left(\frac{4\eta\omega}{E}\right)^{1/3}$$

– **Cette théorie prévoit qu'aux confinements importants ($D < D_C$ ou $D < D_{1/2}$) le liquide situé entre la sphère et le plan déformables ne s'écoule plus.**

– **Le dSFA est un outil performant pour mesurer précisément les impédances hydrodynamiques.**

Chapitre 3

Développements expérimentaux et instrumentaux

Introduction

Le chapitre 1 a montré la nécessité d'une méthode très précise pour la mesure des propriétés mécaniques de films minces solides. L'impédance hydrodynamique, présentée au chapitre 2, est un candidat pertinent pour ces mesures, et le dSFA un outil adapté pour contrôler et mesurer cette impédance sur des systèmes très variés. Cependant, les tentatives de mesurer des impédances très faibles et/ou avec une forte différence entre parties réelle et imaginaire ont révélé la présence d'erreurs systématiques expérimentales ou provenant du traitement des données. Ces erreurs ont dû être analysées puis enlevées pour permettre d'effectuer des mesures suffisamment précises, qui seront présentées dans les chapitres suivants.

Les figures théoriques présentées en 2.2 permettent de comprendre la difficulté des mesures en dSFA : pour caractériser avec une grande précision un système déformable, il faut effectuer des relevés sur plusieurs ordres de grandeur tant en confinement qu'en impédance hydrodynamique, avec parfois plusieurs ordres de grandeur séparant la partie réelle de la partie imaginaire de l'impédance.

Nous allons donc présenter dans une première section de ce chapitre les améliorations tant du point de vue de la préparation des surfaces que de la calibration du dSFA qui ont permis d'atteindre la précision souhaitée.

De plus, la mesure d'impédance hydrodynamique étant intrinsèquement une mesure de raideurs, toute déformation ou amortissement dans la chaîne de transmission des efforts lors des mesures de force et de déplacement créera une ou plusieurs erreurs systématiques qu'il faudra supprimer. La caractérisation et la correction de ces effets feront l'objet d'une deuxième section.

Enfin, le chapitre 1 et la section 2.2 du chapitre 2 ont révélé que la mesure des propriétés mécaniques de films solides très minces nécessitaient de parfaitement connaître leur épaisseur. Or cette épaisseur peut varier entre deux échantillons préparés de la même manière. De plus, une mesure d'épaisseur post-expérience pose le problème de l'endommagement de l'échantillon et surtout de son éventuel gonflement ou rétrécissement lors de l'expérience de dSFA, qui se fait en présence d'un solvant, solvant dont la présence empêche des mesures d'épaisseur comme celles par AFM (si le solvant est trop visqueux, ce qui est le cas pour nos mesures). L'idéal est donc une mesure *in-situ* de l'épaisseur de l'échantillon. Cela est rendu possible par le développement d'un nouveau capteur directement implémenté sur le dSFA, présenté en section 3.4 de ce chapitre. Nous verrons d'ailleurs que ce capteur peut aussi être utilisé pour la caractérisation fine de la rhéologie de liquides confinés ou pour l'examen des conditions aux limites hydrodynamiques (par exemple le glissement tel que présenté en section 2.1.2 du chapitre 2). La réalisation de ce capteur a donné lieu à une publication le 13 août 2013 dans le volume **84** de la revue *Review of Scientific Instruments*.

Le lecteur souhaitant passer les détails instrumentaux et désirant connaître les résultats obtenus sur les liquides confinés entre deux surfaces très rigides (de verre) peut passer au chapitre 4 ; s'il souhaite connaître les résultats sur les films solides, il peut passer au chapitre 5, cependant la description du capteur de distance absolue décrit en section 3.4 du présent chapitre lui sera utile pour les résultats du chapitre 5.

3.1 Préparation d'une expérience de dSFA

La réalisation d'une mesure d'impédance hydrodynamique par dSFA nécessite tout d'abord qu'une gamme suffisamment large de confinements soit accessible. En effet l'étude des liquides très confinés impose de pouvoir accéder à des confinements (sub)nanométriques mais aussi d'avoir accès à des confinements bien plus lâches, pour comparer avec le comportement du liquide en volume et quantifier les confinements à partir desquels le

comportement change éventuellement. Le cas des surfaces déformables nécessite aussi une gamme de confinements distribuée largement autour de la distance caractéristique pertinente du système comme présentées en section 2.2.

Dans le cas des forts confinements, le facteur limitant sera simplement la qualité des surfaces : nous devons disposer de surfaces de rugosité nanométrique voire subnanométrique et extrêmement propres, c'est-à-dire libres de toute « poussière » ou débris même nanométrique, que ces débris viennent des surfaces, du liquide ou de l'environnement. Ceci nécessite énormément de précautions expérimentales et des protocoles de préparation et d'installation des surfaces robustes. Ces aspects, bien qu'indispensables pour l'obtention de résultats fiables et ayant occupé une grande partie de ma thèse, peuvent paraître secondaires au lecteur. Nous les présentons donc en annexe 6.5.

Nous présentons seulement ici l'impact d'une mauvaise qualité des surfaces sur les mesures expérimentales, ce qui nous servira à montrer la robustesse de nos mesures dans les chapitres suivants.

Effet de la rugosité des surfaces ou d'une poussière sur les mesures d'impédance hydrodynamique

L'obtention de liquides très confinés entre une sphère et un plan nécessite un excellent état des deux surfaces : toute rugosité va bloquer l'avancée de la sphère vers le plan, comme le montre la figure 3.1. Si la grande taille de la sphère permet d'obtenir des effets amplifiés (par exemple l'impédance hydrodynamique associée à la force de Reynolds varie comme R^2), donc de mesurer de très petites déformations ou de très faibles changements de comportements de liquides, cela impose en contrepartie une grande difficulté expérimentale. En effet, le rayon de courbure de la sphère étant extrêmement grand devant la distance sphère-plan, localement les deux surfaces sont presque parallèles, donc une poussière ou une rugosité même nanométrique et située à des distances aussi élevées que plusieurs micromètres de l'apex de la sphère va être gênante.

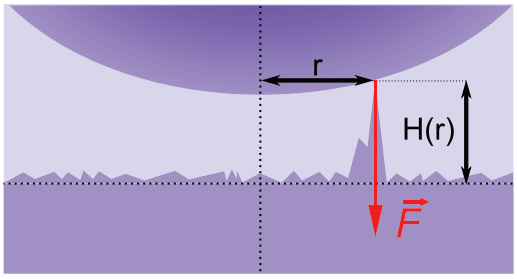


FIGURE 3.1 – Effet d'une rugosité ou d'une impureté située entre la sphère et le plan. Les séparations sphère-plan plus petites que la taille de la séparation au moment du contact ne sont pas accessibles, à moins d'indenter la rugosité, ce qui crée une transmission de forces non désirée.

Plus précisément, l'épaisseur du film de liquide à une distance r de l'axe de symétrie du système est donnée, dans l'approximation parabolique, par :

$$H(r) = D + \frac{r^2}{2R} \tag{3.1}$$

Pour une sphère de 3 mm de rayon, un confinement $D = 1$ nm ne sera pas atteignable sans contact direct s'il y a par exemple une impureté de 10 nm de hauteur dans un rayon de 7.3 μm autour de l'apex de la sphère !

Il existe cependant trois exceptions à ce problème de « poussière » :

- Dans le cas de l'étude de la réponse de films solides déposés très épais et très mous, la distance de coupure associée peut être micrométrique, et le fait que des confinements inférieurs à la centaine de nanomètres ne soient pas accessibles n'est pas un problème. C'est par exemple le cas pour les tapis de cellules présentés en annexe 6.1, bien que dans ce cas la rugosité du tapis soit plutôt micrométrique, ce qui revient juste à un changement d'échelle du problème ;
- S'il s'agit d'une poussière faiblement liée aux parois confinantes, en les rapprochant on peut l'expulser jusqu'à une distance à l'axe de symétrie suffisamment grande pour qu'elle ne soit plus gênante. On peut alors reculer la sphère (lentement pour éviter un effet d'aspiration vers l'axe) et recommencer l'expérience sans poussière. Ce phénomène a été observé plusieurs fois lors des expériences notamment sur le pyrex nu du chapitre 4.
- Dans le cas d'une poussière ou d'une rugosité suffisamment petite, en particulier si cette poussière/rugosité est très molle ou si l'une des surfaces confinantes au moins est très molle, la force associée peut être suffisamment faible pour ne pas perturber la mesure. Plus précisément, il faut que sa dérivée par rapport à la distance sphère-plan soit petite devant les parties réelles et imaginaires de l'impédance hydrodynamique

mesurées. En effet, le contact direct tel que représenté à la figure 3.1 va créer une impédance parasite :

$$Z_{para}(D) = \frac{dF_{dc}}{dD} \tag{3.2}$$

La comparaison est accessible lors d'une expérience, puisqu'on mesure à la fois l'impédance globale (somme de cette impédance parasite et de celle provenant de la réponse (élasto)hydrodynamique du système liquide + parois) et la force quasi-statique en fonction de D.

On voit ainsi que la rugosité et la propreté des surfaces et du liquide sont surtout critiques dans le cas de surfaces très dures. La qualité des surfaces et du liquide se révèle lors d'une expérience : toute rugosité ou poussière gênante sera associée à une force quasi-statique et une impédance (quasi-systématiquement réelle, c'est-à-dire élastique) non négligeables perturbant la mesure et imposant de recommencer l'expérience. À l'inverse, une force quasi-statique quasiment nulle jusqu'au contact indiqué par le zéro hydrodynamique (c'est-à-dire vers la position où la courbe $Z"^{-1}$ à grands D intercepte l'axe des abscisses, cf. eq. (2.4)), en l'absence de glissement, témoigne d'un contact propre. Un tel cas est présenté en figure 3.2. Dans le cas où les surfaces sont nues ou recouvertes d'un revêtement très rigide et non susceptible de se décoller, la présence d'une forte adhésion lors de la courbe de retrait en force témoigne aussi de la propreté des surfaces : en effet, une poussière ou une rugosité diminue l'aire de contact créée lors du contact entre la sphère et le plan, et donc l'énergie d'adhésion qu'il faudra vaincre au retrait de la sphère. Ceci n'est pas applicable au cas de surfaces recouvertes de polymères, car certains filaments peuvent venir se coller sur la surface opposée et créer une forte adhésion même en présence de rugosités ou de poussières. Toutefois, comme nous l'avons dit ci-dessus, la présence d'impuretés est moins gênante dans ce cas.

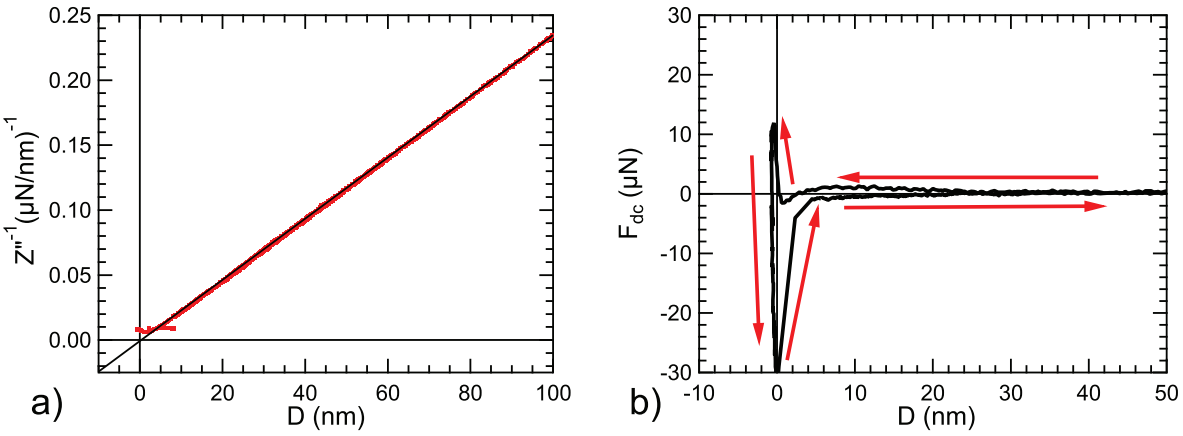


FIGURE 3.2 – Expérience de dSFA sur des surfaces de platine (non polarisées) propres. (a) : Détermination de la position du contact sphère-plan ($D = 0$) par intersection de $Z"^{-1}$ avec l'axe des abscisses. À grand D, on doit en effet toujours retomber sur la loi de Reynolds (eq. (2.4)) qui donne $Z \propto D^{-1}$. (b) Force statique lors de l'approche et du retrait de la sphère. La force varie de moins de 1 μN jusqu'à 10 nm du contact (ce niveau est un peu au-dessus de la résolution en force statique de l'appareil et provient vraisemblablement de la dérive temporelle des signaux qui n'est pas parfaitement corrigée). La présence de (faibles) forces attractives d'une portée de quelques nanomètres est visibles à l'aller, il s'agit probablement de forces de Van der Waals. Le contact coïncide presque parfaitement avec le zéro hydrodynamique. La présence d'une forte adhésion est visible au retrait de la sphère, signe de la propreté du contact (les surfaces n'étant pas recouvertes de polymères, pouvant donner lieu à une très forte adhésion même pour des surfaces rugueuses et/ou sales).

Comme la durée de préparation d'une expérience de dSFA est d'environ une journée, il convient de s'assurer de la qualité des surfaces à étudier avant de mener une campagne de manipulations. Des images topographiques par microscope à force atomique (AFM) ont été systématiquement menées à chaque changement de types de surfaces (surfaces de pyrex, de métal ou de polymères, les images de tapis de cellules ayant été obtenues par microscopie confocale). La figure 3.3 présente ce relevé dans le cas d'une surface plane de pyrex obtenue par la méthode du verre flotté (Schott Borofloat). La sphère, constituée du même matériau, fondu lui aussi comme dans la méthode du verre flotté, présente le même état de surface. Les états des autres surfaces seront présentées lors de leur étude. On constate une rugosité de 0.2 nm RMS, cependant c'est la rugosité pic-à-pic qui est pertinente, ici de -3.4/+1.3 nm. Celle-ci est principalement due à la présence de sillons dans le verre, que l'on observe systématiquement pour le verre flotté utilisé. Néanmoins ces sillons ne sont pas problématiques car ils ne gênent pas les mesures d'impédance hydrodynamique ; de plus, leur faible largeur implique que le volume de liquide susceptible d'y couler sera très faible. La contribution de ce liquide dans les sillons, certes confiné de manière différente du reste du liquide, doit donc être négligeable, puisque l'impédance hydrodynamique est une mesure

moyenne sur un volume de l'ordre de $2\pi RD^2$, grand devant le volume qu'on peut associer à ces sillons du fait de la taille de la sphère, et ce même pour des confinements nanométriques. Quant aux rugosités dépassant de la surface du verre, elles sont de hauteur 1.3 nm au plus, et les relevés de force statique montreront au chapitre 4 que si elles peuvent créer des forces indésirables, celles-ci restent négligeables, de même que les raideurs (donc les impédances parasites) associées.

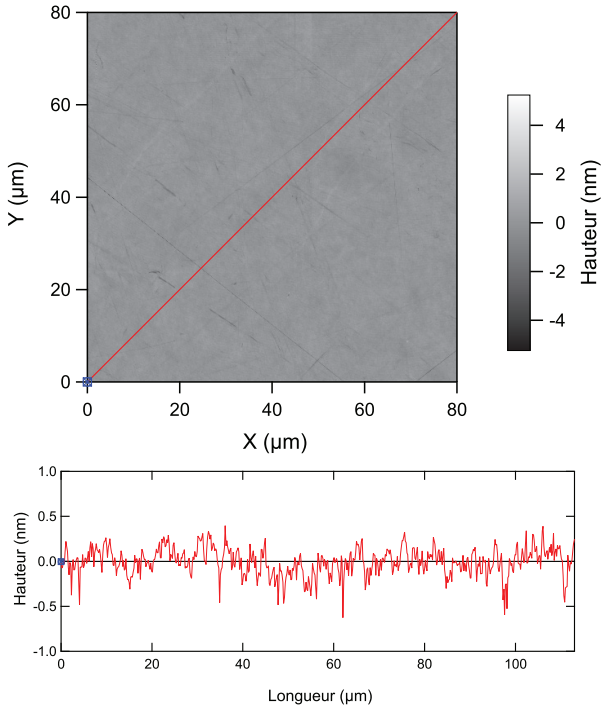


FIGURE 3.3 – Relevé topographique à l'AFM (ASylum MFP-3D) en mode contact intermittent d'une surface plane de pyrex obtenue par la méthode du verre flotté. La section correspondant à la diagonale (en rouge sur l'image) est donnée sur la figure du dessous. La rugosité sur toute l'image est inférieure à 0.2 nm RMS et vaut -3.4/+1.3 nm pic-à-pic.

3.2 Reconstruction du signal d'impédance hydrodynamique

Si l'effet limitant à fort confinement tient à la qualité des surfaces, à faible confinement, c'est-à-dire à grande distance D, c'est la présence de possibles forces parasites qui est critique, ainsi que la qualité de la mesure des faibles impédances hydrodynamiques. Cette qualité tient surtout à la bonne reconstruction des signaux d'impédance à partir des signaux bruts.

Les forces parasites ont déjà été traitées lors des précédentes études sur le dSFA, un résumé en est fourni en section 2.3.5. Par contre, nous avons découvert lors de cette thèse certains aspects de calibration et de dépouillement des mesures brutes dont j'ai établi l'importance. Nous présentons dans cette section ces effets et leur correction.

On rappelle que l'impédance est reconstruite à partir des signaux bruts selon la formule (2.50) :

$$Z(\omega, D) = gT_b \frac{V_{optDyn}}{V_{PLLDyn}} \frac{sens_{CapaDyn}}{sens_{opt}(V_{optMoy})} \tag{2.50}$$

La résolution très fine attendue sur Z nécessite que la calibration et la reconstruction du signal bénéficie de la même finesse. Comme la sensibilité optique rejaillit à la fois sur le calcul d'impédance, sur la mesure en force statique mais aussi sur la calibration de la PLL (voir la sous-section 2.3.3) et donc sur la mesure en distance, celle-ci doit être particulièrement bien calibrée. Nous examinerons donc dans un premier temps l'effet de la non-linéarité intrinsèque à la mesure optique.

Nous présenterons ensuite l'effet d'une calibration imparfaite des nombres complexes intervenant dans le calcul de l'impédance, en particulier la fonction de transfert du bilame, qui s'est révélé expérimentalement être la plus problématique.

3.2.1 Effets de la non-linéarité de la relation entre déflexion du plan et tension mesurée

Nous présentons ici un calcul permettant de déterminer quelle est la force oscillante maximale que peut supporter le plan, sans que la non-linéarité de la relation entre cette force et le signal mesuré en tension ne soit gênante. On rappelle en effet que dans l'équation (2.50) les relations entre signaux dynamiques bruts et signaux dynamiques en force et déplacement sont supposés linéaires, ce qui se traduit par des sensibilités constantes. Plus précisément, la sensibilité du capteur de distance est constante au cours d'une expérience (ce qui se révèle une très bonne approximation) tandis que la sensibilité du signal optique mesurant la force est supposée constante autour de sa valeur moyenne V_{optMoy}, c'est-à-dire que l'excursion dynamique du signal optique autour de cette valeur moyenne est supposée suffisamment faible pour que la relation reste linéaire. Or ce n'est pas forcément le cas, comme nous allons le voir ci-dessous.

Partons donc d'une excitation sinusoïdale de la sphère, qui crée une déflexion sinusoïdale du plan :

$$x_{opt} = x_{optMoy} + Re\left(x_{optDyn}e^{j\omega t}\right) = x_{optMoy} + \Delta x_{opt}cos(\omega t + \phi). \tag{3.3}$$

A l'excursion Δx_{opt} est donc associée une excursion ΔV sur le signal optique mesurant cette déflexion. On rappelle l'équation (2.45), qui donne la relation entre la déflexion sinusoïdale du bilame porte-plan et la tension renvoyée par la détection synchrone la mesurant :

$$F_{ac} = gT_b\frac{V_{optDyn}}{sens_{opt}(V_{optMoy})} \tag{2.45}$$

$$sens_{opt}(V_{optMoy}) = \left.\frac{dV_{opt}}{dx_{opt}}\right|_{V_{optMoy}} = \frac{4\pi A}{\lambda}cos\left(Arcsin\left(\frac{V_{optMoy}-V_0}{A}\right)\right)$$

Dans cette formule, le terme $sens_{opt}(V_{optMoy})$ correspond à la pente rouge sur la figure 3.4. On déduit de cette sensibilité le Δx_{opt} calculé à partir des mesures de tension :

$$\Delta x_{calcule} = \frac{\Delta V}{sens_{opt}(V_{optMoy})} = \frac{\lambda}{4\pi}\frac{\Delta V}{A}\frac{1}{cos\left[Arcsin\left(\frac{V_{optMoy}-V_0}{A}\right)\right]} \tag{3.4}$$

Or cette équation n'est pas rigoureusement exacte, car elle suppose que la relation entre le signal optique et la déflexion est linéaire localement. La vraie relation est donnée par l'équation (2.40) :

$$x_{opt} = \frac{\lambda}{4\pi}Arcsin\left(\frac{V_{opt}-V_0}{A}\right)$$

Cette relation correspond à la courbe noire sur la figure 3.4.

L'approximation faite dans l'équation (3.4) revient en fait à approximer l'excursion ΔV parcourue sur l'arc de sinusoïde d'un graphe V_{opt} vs. x_{opt} par une droite, comme représenté sur la figure 3.4.

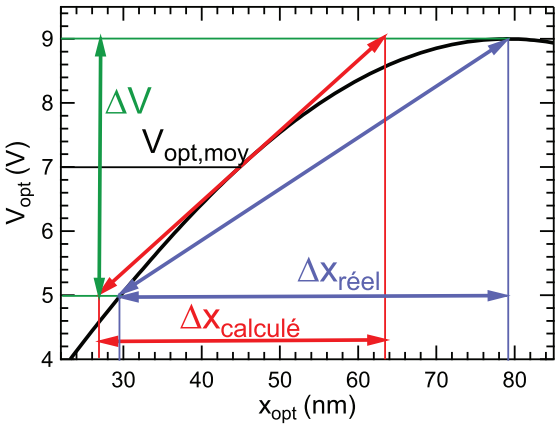


FIGURE 3.4 – Illustration de l'effet de la non linéarité de la relation entre le signal optique V_{opt} et la déflexion du bilame x_{opt} sur le calcul d'une amplitude dynamique de déflexion du plan Δx_{opt}. Le signal optique vaut $V_{optMoy}+(\Delta V/2)cos(\omega t+\phi)$ mais la mesure de ΔV multipliée par l'inverse de la pente rouge ($\frac{dV_{opt}}{dx_{opt}}$ en V_{optMoy}) ne donne pas le bon Δx_{opt}.

Le vrai Δx_{opt} doit valoir (en prenant par simplification $V_0 = 0$, ce qui ne change pas les résultats) :

$$\Delta x_{reel} = \frac{\lambda}{4\pi}\left[Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} + \Delta V/2}{A}\right) - Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} - \Delta V/2}{A}\right)\right] \tag{3.5}$$

L'erreur relative commise vaut donc (toujours en supposant $V_0 = 0$) :

$$\frac{\Delta x_{reel} - \Delta x_{calcule}}{\Delta x_{reel}} = 1 - \frac{\Delta V}{A}\left[\sqrt{1 - \left(\frac{V_{optMoy}}{A}\right)^2}\left(Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} + \Delta V/2}{A}\right) - Arcsin\left(\frac{V_{optMoy} - \Delta V/2}{A}\right)\right)\right]^{-1} \tag{3.6}$$

Le résultat de cette équation est donné sur la figure 3.5 pour une une amplitude $A = 9$V (valeur typique d'une expérience réelle) et des excursions $\Delta V = 2$V et 1 V. On voit que l'erreur commise est toujours d'au moins 0.1% à $\Delta V = 1$V et d'au moins 0.2% à $\Delta V = 2$V. On peut cependant garder l'erreur sous la barre des 0.3%, ce qui reste acceptable par rapport à la résolution générale de l'appareil, si on laisse $|V_{optMoy}| < 3$V.

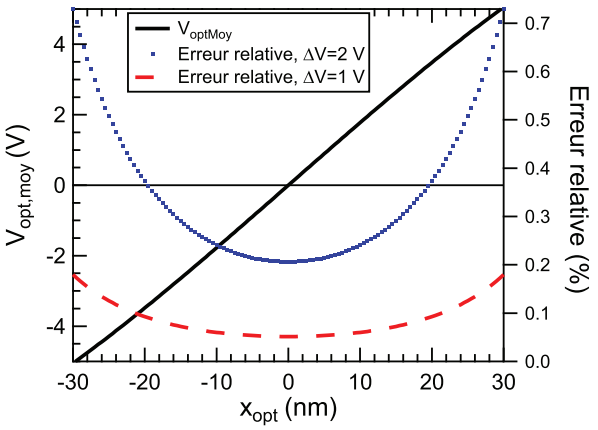


FIGURE 3.5 – Erreur relative $\frac{\Delta x_{reel} - \Delta x_{calcule}}{\Delta x_{reel}}$ pour différentes valeurs de $V_{opt,moy}$, une amplitude $A = 9$V et deux excursions $\Delta V = 1$V et $\Delta V = 2$V.

Lors d'une expérience de dSFA, on visualise en direct V_{optMoy} et ΔV. Le critère donné au paragraphe précédent est toujours respecté : on garde $\Delta V < 2$V en diminuant au besoin l'excitation de la sphère, et on ajuste V_{optMoy} à l'aide du compensateur de Babinet pour éviter qu'il ne dépasse les 3 V en valeur absolue. Cela amène notamment à anticiper les effets de dérive temporelle de V_{optMoy} , par exemple en réglant sa valeur initiale à -2 V au début de l'expérience si la dérive est positive.

Cependant ce critère se révèle contraignant lors d'une expérience à fréquence élevée ou utilisant un liquide très visqueux. En effet la limitation $\Delta V < 2$V impose que l'amplitude dynamique de la force ressentie par le plan ne peut pas dépasser les 40 μN. Or une expérience de dSFA menée à 68 Hz, avec une sphère de 3 mm (valeurs typiques), un ratio h_0/D gardé sous les 3% (ce qu'impose la linéarité) et une huile de viscosité 0.1 mPa.s amène à des forces de Reynolds d'environ 220 μN. Il faudra donc baisser la fréquence d'excitation ou le ratio h_0/D dans ce type de situations, ce qui se fera au détriment du rapport signal-sur-bruit. Il faut cependant nuancer cette analyse en remarquant que l'utilisation d'un liquide très visqueux ou d'une fréquence élevée a au départ l'effet d'apporter un fort rapport signal-sur-bruit. Cette limitation nous dit donc qu'on ne peut pas augmenter infiniment le rapport signal-sur-bruit en changeant de liquide ou de fréquence.

Pour ce type d'expériences à haute fréquence/liquide visqueux, on diminue dans la pratique un peu l'amplitude d'excitation de la sphère et on diminue aussi l'erreur en étant plus sévère sur les valeurs de V_{optMoy} autorisées, qu'on contraint entre +1 et -1 V. Il serait bien entendu aussi possible de changer le calcul de Δx_{opt} pour prendre en compte les effets de non-linéarité, cependant nous n'en avons pas eu besoin en pratique. Un bon moyen de vérifier que ces effets de non-linéarité ne sont pas gênants est de changer l'amplitude des oscillations de la sphère et d'observer l'impédance hydrodynamique $Z \propto \Delta x_{opt}/h_0$: si elle ne change pas, c'est que les effets de non-linéarité sont négligeables.

3.2.2 Effet sur le signal dynamique en force d'une mauvaise calibration de la réponse en force du bilame

L'effet décrit au paragraphe précédent peut être évité si des précautions suffisantes sont prises. Cependant son effet restera limité au module de Z, ce qui est un « moindre mal ». Par contre, toute erreur de calibration affectant au contraire la phase de Z va créer un phénomène plus gênant, dit de « recopiage ». Pour illustrer ce phénomène et comprendre en quoi il est particulièrement gênant, regroupons l'ensemble des coefficients permettant de passer des signaux bruts à l'impédance dans un nombre complexe $Se^{i\phi}$, alors que le « vrai »préfacteur devrait être $S'e^{i(\phi-\Delta\phi)}$:

$$Z_{Mes} = Se^{i\phi}\frac{V_{optDyn}}{V_{PLLDyn}} \approx \frac{S}{S'}\left((Z'_{vrai} - \Delta\phi Z"_{vrai}) + i(Z"_{vrai} + \Delta\phi Z'_{vrai})\right) \tag{3.7}$$

On voit alors qu'une fraction de la partie réelle sera imputée à la partie imaginaire et *vice-versa*. Même avec un $\Delta\phi$ très petit, l'effet peut être important car la différence entre Z' et $Z"$ peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, le chapitre 2 a montré que c'était notamment le cas pour la réponse élasto-hydrodynamique de parois déformables à grand D. La figure 3.6 montre l'effet de ce phénomène sur une impédance mesurée avec une calibration imparfaite. On voit aussi dans l'équation 3.7 qu'une erreur sur le module S est moins « grave », car si elle est petite elle ne peut pas fortement modifier Z' et $Z"$, contrairement à une petite erreur en phase.

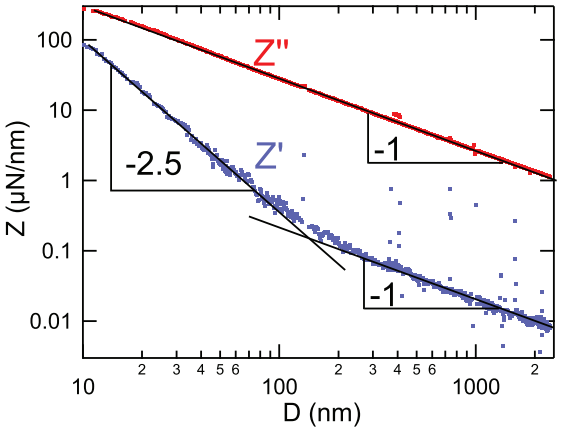


FIGURE 3.6 – Effet du recopiage dû à une mauvaise calibration de la fonction de transfert du bilame porte-plan sur l'impédance hydrodynamique reconstruite. $Z"$ étant toujours plus grande que Z', la partie visqueuse de l'impédance n'est pas affectée. Par contre lorsque $Z' << Z"$, Z' se voit attribuer une partie de $Z"$ qui masque totalement le comportement attendu, en $D^{-2.5}$ (il s'agit ici de la mesure de la réponse d'un massif déformable, voir pour cela l'équation (2.27)).

Lorsque nous avons étudié la réponse de systèmes dont les impédances hydrodynamiques attendues devaient posséder de faibles parties réelles, c'est sous cette forme (avec en plus l'effet de raideur machine décrit à la section suivante) que nous avons observé les mesures de Z. Dans certains cas, Z' devenait même négatif, alors qu'aucune force attractive (pouvant donne lieu à des impédances de partie réelle négative) n'était en jeu. Un tel cas est présenté sur les figures 3.6 et 3.7.

On a constaté que dans la formule de reconstruction de l'impédance à partir des signaux bruts (2.50), la sensibilité au facteur de qualité Q du bilame porte-plan était dramatique, comme le montre la figure 3.7. Or, les mesures antérieures des facteurs de qualité n'étaient pas satisfaisantes, car peu reproductibles. Nous avons donc établi un protocole rigoureux de mesure de Q donnant lieu à des valeurs mesurées reproductibles et supprimant les effets dits de « recopiage ».

Pour établir ce protocole, nous avons été amenés à réexaminer la manière dont la réponse en fréquence du bilame porte-plan est mesurée. On rappelle ici son expression :

$$gT_b = k\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j\frac{1}{Q}\frac{\omega}{\omega_0}\right] = |gT_b|e^{i\phi_g} \tag{2.42}$$

dont la phase vaut $Arctan\left(\frac{\omega\omega_0}{Q(\omega_0^2-\omega^2)}\right)$. On rappelle aussi que cette fonction de transfert est obtenue en sollicitant sinusoïdalement en force le porte-plan (à l'aide d'une bobine et d'un aimant, ce dernier étant fixé sur le porte-plan, voir la photographie 6.13 ou 6.12) à différentes fréquences et en relevant le rapport V_{opt}/V_{exc}, ce rapport devant être égal à un facteur multiplicatif réel près à gT_b.

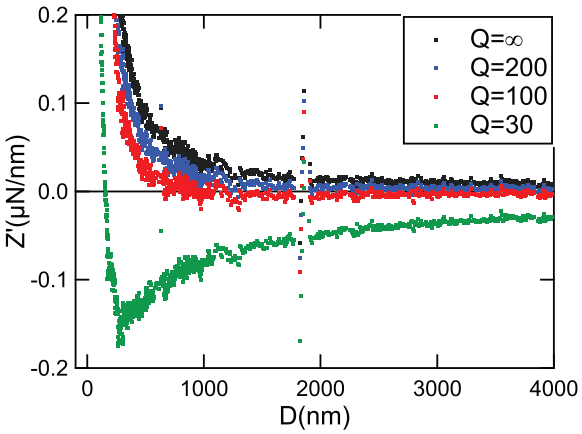


FIGURE 3.7 – Effet du recopiage sur la partie réelle de l'impédance hydrodynamique pour différentes valeurs du facteur de qualité. La valeur initialement mesurée du facteur de qualité était de 30, ce qui conduisait à $Z' < 0$ à grand D, ce qui n'est pas physique puisqu'aucune force attractive (pouvant produire des valeurs négatives de Z') n'était présente. Le bon facteur de qualité vaut en fait environ 200. On peut constater qu'à plus petit D, la « vraie »valeur de Z' devient élevée, le recopiage y est donc moins problématique même si une distorsion demeure.

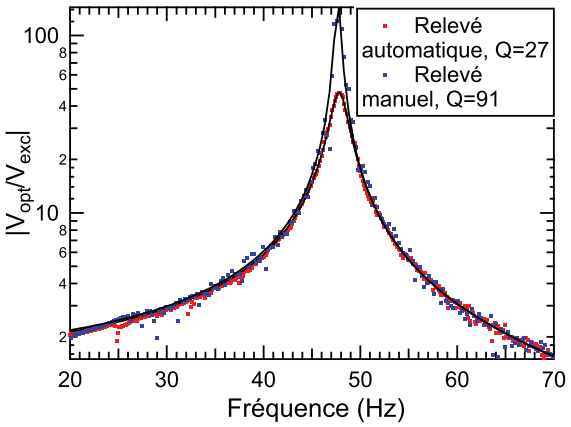


FIGURE 3.8 – Fonctions de transfert du bilame porte-plan relevées à l'analyseur de spectre (HP 35670A Dynamic Signal Analyzer) en mode automatique et manuel. Seul le mode manuel permet d'éviter les saturations et de rester dans le domaine de linéarité de la relation entre force et tension du capteur optique (voir la sous-section 3.2.1), conditions indispensables à la bonne mesure du facteur de qualité.

Si la sensibilité de cette mesure à la fréquence de résonance du bilame porte-plan est très élevée, la sensibilité à son facteur de qualité n'est bonne qu'à proximité du pic de résonance. Or, près de la résonance, l'analyseur de spectre utilisé (HP 35670A Dynamic Signal Analyzer) s'est révélé déficient. En effet, cet analyseur adapte en permanence sa gamme de mesure des signaux d'entrée ainsi que sa tension d'excitation en sortie pour avoir la meilleure sensibilité. Cependant, le fait que le signal optique change de plusieurs ordres de grandeur au pic de résonance saturait l'analyseur, qui n'adaptait pas sa gamme de mesure correctement. Le pic de résonance mesuré était écrêté, comme le montre la figure 3.8.

De plus, l'excitation du plan à la résonance crée de très fortes amplitudes de déflexion, malgré de faibles amplitudes d'excitation, ce qui se traduit aussi par une diminution de l'amplitude du signal optique par rapport au signal qu'on devrait mesurer si la relation déflexion-signal optique était linéaire (voir la sous-section précédente 3.2.1 et en particulier la figure 3.4).

Toute tentative de contrainte ou de relâchement des paramètres de la mesure automatique s'est révélée infructueuse, et seules des mesures manuelles (en changeant à la main la fréquence et l'amplitude d'excitation du signal en sortie ainsi que la gamme de mesure des signaux d'entrée) ont permis de mesurer des courbes pour lesquelles le facteur de qualité était reproductible d'une mesure à l'autre.

Ces mesures ont alors été refaites pour les expériences déjà réalisées. À chaque changement de plan, de porte-plan, de configuration utilisée ou de liquide utilisé (dans le cas de la configuration immergée seulement, car alors le liquide utilisé amortit le déplacement du porte-plan), on a aussi refait les calibrations manuellement et avec soin. Cela explique par exemple que les valeurs des « bons » facteurs de qualité dans les figures 3.7 et 3.8 soient différentes, puisqu'il s'agit de deux expériences différentes avec deux porte-plan différents.

Le phénomène de recopiage n'a alors plus été observé, sauf dans le cas où la différence entre Z' et $Z^{"}$ dépassait environ 10^3 à 10^4. Ces cas sont cependant rares, d'autant que dans ces cas Z' est presque indiscernable du bruit. Cependant cette limite n'est pas dépassable même pour des valeurs de Z' au-dessus du bruit, car elle correspond à la limite de résolution en phase des détections synchrones. Néanmoins la décade ou les deux décades « gagnées » sur Z' par rapport au cas des mauvaises calibrations se sont révélées indispensables pour les mesures présentées aux chapitres suivants.

3.3 Chaîne de transmission des efforts : la « raideur machine »

Outre l'accès à des forts confinements et la bonne reconstruction des signaux en impédance, il existe une troisième et dernière condition à la bonne mesure des impédances hydrodynamiques : il faut que la distance sphère-plan soit elle-aussi correctement mesurée. Les problèmes liés à la mesure déportée de la distance sphère-plan, qui ne se fait pas *in-situ* mais par un condensateur externe, sont traités dans cette section 3.3 ainsi que dans la section 3.4.

En effet, les problèmes de reconstruction d'impédance hydrodynamique présentés dans la section 3.2, bien qu'importants et devant absolument être corrigés, étaient cependant généralement masqués par un autre effet encore plus gênant et qui s'est révélé plus complexe à corriger : l'effet de la « raideur machine ». Nous allons présenter cet effet, émettre des hypothèses sur sa provenance puis montrer comment le corriger précisément.

3.3.1 Présentation du problème

Même en diminuant fortement (voire en supprimant) les effets de « recopiage » à l'aide d'une calibration soigneuse du facteur de qualité Q, et même en corrigeant les effets de résiduel et de dérive en temps des signaux statiques, les impédances hydrodynamiques mesurées présentent systématiquement des parties réelles variant comme D^{-2} à grands D. Or cette loi de puissance ne correspond pas à ce qui est attendu, sauf dans le cas de surfaces conductrices interagissant électrostatiquement (voir la section 3.4 et notamment la sous-section 3.4.2). En constatant que cet effet était fortement réduit en configuration « en goutte » par rapport à la configuration « immergée », nous avons supposé que cet effet était en fait intrinsèque à la machine, et qu'il provenait d'une mauvaise lecture de la distance relative sphère-plan.

Une mesure de distance déportée

On rappelle dans le schéma 3.9 la manière dont est lue la distance relative sphère-plan. Si les liaisons entre le plan et l'armature du condensateur qui lui est liée d'une part, et entre la sphère et l'armature correspondante d'autre part, ne sont pas parfaitement rigides, alors on n'aura pas l'égalité $h_c = D + Cte$.

Si on modélise cette raideur finie par un seul ressort équivalent, de « raideur machine » K, qu'on place entre le plan et son armature par simplicité (si le porte-sphère est aussi de rigidité finie, on aura 2 ressorts en série qu'on peut toujours rassembler dans un seul ressort équivalent), alors la relation entre la distance « vraie » D

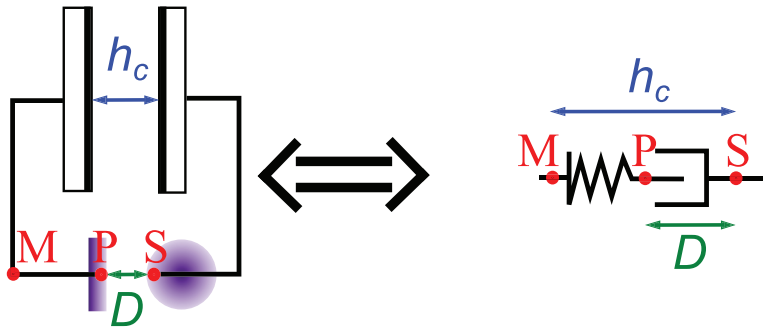


FIGURE 3.9 – Principe de la « raideur machine » : la chaîne de transmission des efforts entre le plan (point P) et l'armature du condensateur lié au plan (point M) n'est pas parfaitement rigide. La mesure de distance sphère-plan $D = \overline{SP}$, effectuée par la mesure de la distance inter-armatures h_c se retrouve alors affectée d'un offset proportionnel à la force appliquée sur le plan, comme si un ressort de raideur K (la « raideur machine ») liait le point M au point P (un tel ressort peut aussi lier la sphère à son armature de condensateur, cependant on inclut cet éventuel ressort sphère-condensateur dans un seul ressort équivalent qu'on place entre le plan et le condensateur). Dans le cas d'une force de Reynolds (modélisable par un amortisseur car associée à une impédance hydrodynamique imaginaire pure Z_{Rey}, cf. eq. (2.4)) appliquée par la sphère sur le plan, on obtient un modèle ressort-amortisseur créant une impédance hydrodynamique mesurée $Z_{Rey} + |Z_{Rey}|^2/K$.

et la distance mesurée h_c devient :

$$h_c = D + \frac{\sum F}{K} + Cte. \tag{3.8}$$

Ici, $\sum F$ désigne la somme des forces s'appliquant sur le bilame porte-plan. En l'absence de contact direct sphère-plan, elles sont de deux natures : la force F transmise par le liquide, et la force F_{res} provenant de la dissipation inter-armatures.

Cette « raideur machine » aura deux conséquences : elle modifiera l'impédance hydrodynamique mesurée et créera une distorsion sur la mesure de distance lue dans le contact. Ce deuxième effet est identique à celui bien connu en AFM de la raideur du levier : lorsque les forces statiques (très faibles voire nulles en-dehors du contact) deviennent grandes dans le contact, l'indentation δ lue vaut $\delta = D + F/K$ si bien qu'à grande indentation la courbe force-indentation devient une droite de pente K.

Supposons alors que la calibration et la reconstruction de l'impédance hydrodynamique sont parfaitement réalisées (les erreurs systématiques de la section précédente n'apparaissent donc pas). De plus, les dérives en temps n'affectant pas les signaux dynamiques, elles ne seront pas problématiques pour le calcul de l'impédance. L'impédance mesurée vaut alors :

$$Z_{Mes} = \frac{\sum \tilde{F}}{\tilde{h_c}} = \frac{F_{ac}ei\phi + F_{res}ei\phi'}{h_0 + \frac{F_{ac}ei\phi + F_{res}ei\phi'}{K}} = \frac{Z_v + Z_{res}}{1 + \frac{Z_v + Z_{res}}{K}} \tag{3.9}$$

On rappelle que $D = D_0 + h_0 cos(\omega t)$, $F = F_{dc} + F_{ac}ei\phi$ et que le résiduel n'est que dynamique (la partie quasi-statique due à la force électrostatique est négligeable vue la faible polarisation et la forte distance inter-armatures). On désigne de plus par l'indice « v » la « vraie » impédance, celle à laquelle on souhaite accéder.

Pour voir l'effet de la raideur machine sur une impédance hydrodynamique mesurée, plaçons-nous dans le cas d'un écoulement de drainage classique (ce qui est toujours l'approximation que l'on peut faire à D suffisamment grand), d'impédance $Z_{Rey} = j6\pi\eta R^2\omega/D$. Supposons de plus que l'effet du résiduel est négligeable : l'effet de la raideur machine sur le résiduel est un effet d'ordre 2, une correction sur une correction, que nous traitons certes lors de nos mesures, mais qui ne change pas notre présente explication. En corrigeant le résiduel, on obtient donc une première impédance corrigée qui vaut :

$$\begin{aligned} Z_{Corr1} &= \frac{j|Z_{Rey}|}{1 + j\frac{|Z_{Rey}|}{K}} \\ &\approx j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} + \frac{(6\pi\eta R^2\omega)^2}{KD^2} \end{aligned} \tag{3.10}$$

On constate alors l'apparition d'une partie réelle, certes faible, mais qui ne peut pas être négligée car il n'y a pas d'autre partie réelle plus grande dans l'impédance ainsi obtenue. On obtient alors une loi de puissance en D^{-2} pour la partie réelle de l'impédance hydrodynamique à grand D. La figure 3.10 montre que c'est effectivement ce qui est mesuré pour une huile silicone de viscosité 100 mPa.s à D plus grand que quelques dizaines de nanomètres.

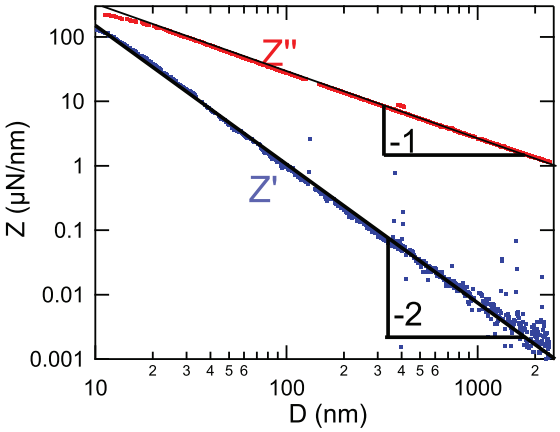


FIGURE 3.10 – Effet de la raideur machine sur une impédance mesurée (le recopiage et les autres erreurs systématiques possibles ont été enlevés afin de faciliter la compréhension).

Effet dynamique ou cinématique ?

D'après ce qui vient d'être explicité, une correction adéquate de la raideur machine par un coefficient constant K devrait permettre de corriger cet effet. Expérimentalement, on constate cependant que le coefficient nécessaire à la correction de cet effet change un peu d'une expérience à l'autre en configuration « en goutte » et surtout change d'un à deux ordres de grandeur lorsqu'on passe de la configuration « en goutte » à la configuration « immergée », K étant le moins élevé dans ce dernier cas et ne variant quasiment pas d'une expérience immergée à une autre.

Cette constatation nous a amené à supposer que la raideur finie de la liaison entre plan (resp. sphère) et armature montée sur le bilame porte-plan (resp. porte-sphère) avait pour origine une torsion des bilames autour d'un axe dont la direction est la longueur des bilames (voir la photographie 3.11). Dans ce cas, le mouvement du bilame n'est pas une translation pure, mais est accompagné d'une petite rotation. Cette rotation introduit alors un changement de la valeur de la capacité mesurant h_c, ce qui se traduit par un différentiel entre distance mesurée h_c et distance sphère-plan D.

Et en effet, sous cette hypothèse de torsion, il est normal que la raideur soit plus faible en configuration immergée, le bras de levier entre le point d'application des forces sur le plan (resp. la sphère) et l'axe de torsion du bilame porte-plan (resp. porte-sphère) étant bien plus grand qu'en configuration « en goutte ». De plus, le point d'application des efforts sur le plan en configuration « en goutte » est proche de cet axe de torsion, ce qui explique qu'une petite variation de ce point d'application (par exemple si la sphère n'est pas tout à fait centrée sur sa tige, ce qui en pratique arrive très souvent lors de la fonte de la sphère à cause de la gravité) peut amener à modifier sensiblement le bras de levier et donc la raideur machine, ce qu'on constate d'une expérience en goutte à l'autre. Au contraire, la variation du point d'application des forces sera négligeable en configuration immergée devant le bras de levier déjà existant, ce qui explique la stabilité des raideurs machines mesurées dans ce cas.

Cependant un autre effet inattendu a remis en question cette interprétation : lorsqu'on dépassait la fréquence de résonance du bilame, *le signe de la raideur machine semblait changer*. Une raideur changeant de signe n'étant pas physique, nous avons cherché à comprendre ce qui se passait. Pour cela nous avons mené l'expérience suivante : nous avons enfoncé une sphère de pyrex dans un plan de pyrex, suffisamment loin pour que la contribution dominante dans l'impédance hydrodynamique proviennent de la raideur machine (cf. figure 3.12).

En effet, lorsqu'on enfonce très loin la sphère, l'impédance Z_v qui devrait être mesurée en cas de raideur machine infinie contient deux contributions : la composante élasto-hydrodynamique liée au liquide entourant le contact, et la composante liée au contact lui-même, qui dans le cas de deux surfaces de verre suffisamment indentées peut se ramener à un contact de Hertz, d'impédance $\frac{d}{d\delta}(4/3 \times E^*/2 \times \sqrt{R}\delta^{3/2}) = E^*\sqrt{R\delta}$ où E^* est le module du pyrex et δ l'enfoncement de la sphère dans le plan. Comme l'impédance hydrodynamique devient très élevée lorsque le liquide est très confiné et que l'impédance du contact de Hertz devient elle-aussi très élevée au fur et à mesure que la sphère et le plan se rapprochent, l'impédance Z_v tend vers l'infini, et l'équation (3.9) montre que l'impédance mesurée devient égale à la raideur machine. C'est d'ailleurs l'une des méthodes que nous avons utilisé pour mesurer K (voir 3.3.2). On constate qu'effectivement, Z_{Mes} vient saturer à une valeur presque purement réelle pour un enfoncement suffisant, comme le montre la figure 3.12. Cette saturation nous assure que l'impédance « vraie » issue du liquide et du contact ne nous gênera pas dans nos mesures.

Nous avons alors relevé l'impédance mécanique donnée par la sphère très enfoncée dans le plan à différentes fréquences. Le résultat est représenté sur la figure 3.13 (c). On constate qu'effectivement, entre les mesures à 19

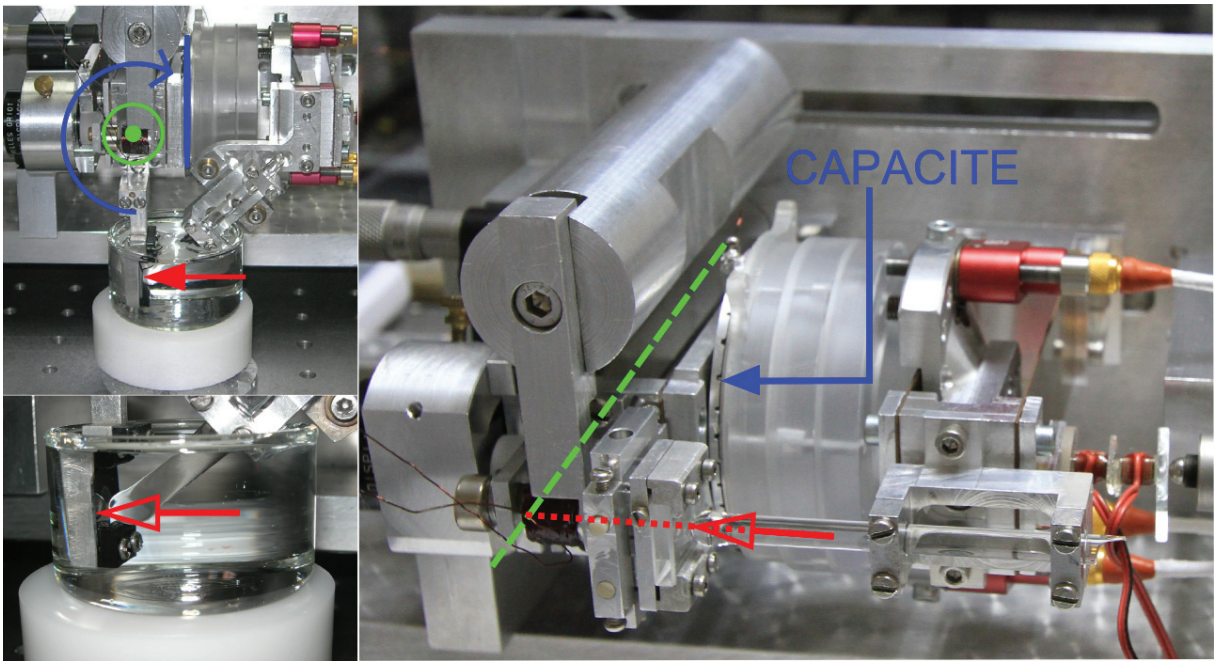


FIGURE 3.11 – Torsion du bilame porte-plan en configuration « immergée » (à gauche) et « en goutte » (à droite). La droite d'application de la force appliquée sur le plan, en rouge, n'intersecte pas l'axe de torsion des bilames, en vert, ce qui crée une torsion du bilame et une inclinaison de l'armature du condensateur (en bleu), donnant lieu au phénomène de « raideur machine ». Dans la configuration en goutte, le bras de levier entre l'axe d'application de la force et l'axe de torsion du bilame est tout petit, ce qui crée une raideur machine bien plus grande.

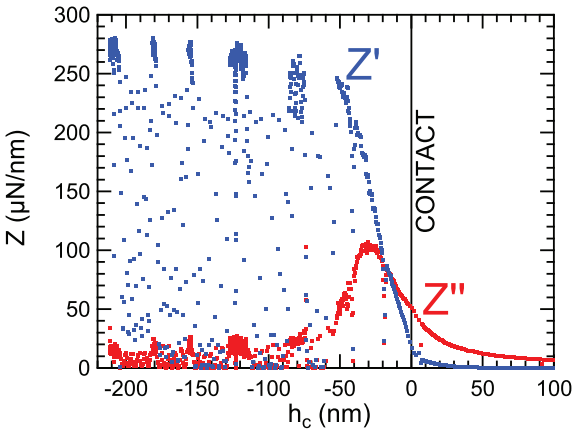


FIGURE 3.12 – Impédance hydrodynamique relevée lors de l'enfoncement de la sphère dans le plan. L'excitation dynamique a été maintenue à 19 Hz. La distance en abscisse est égale à h_c corrigée d'un offset pour qu'on ait le contact sphère-plan en $h_c = 0$. Hors du contact on a ainsi $h_c = D$ mais dans le contact il faudrait corriger h_c de F_{dc}/K_{eq} pour avoir accès à l'indentation, avec la raideur équivalente K_{eq} donnée par l'association en série de la raideur machine et de la raideur du contact de Hertz. On constate qu'au fur et à mesure de l'enfoncement l'impédance mesurée sature à une valeur réelle qui est directement la raideur machine. Les points très dispersés de Z' sont dûs à la sous-estimation du déplacement du bilame lorsque la phase du signal optique se replie (voir la partie 3.2.1)

.

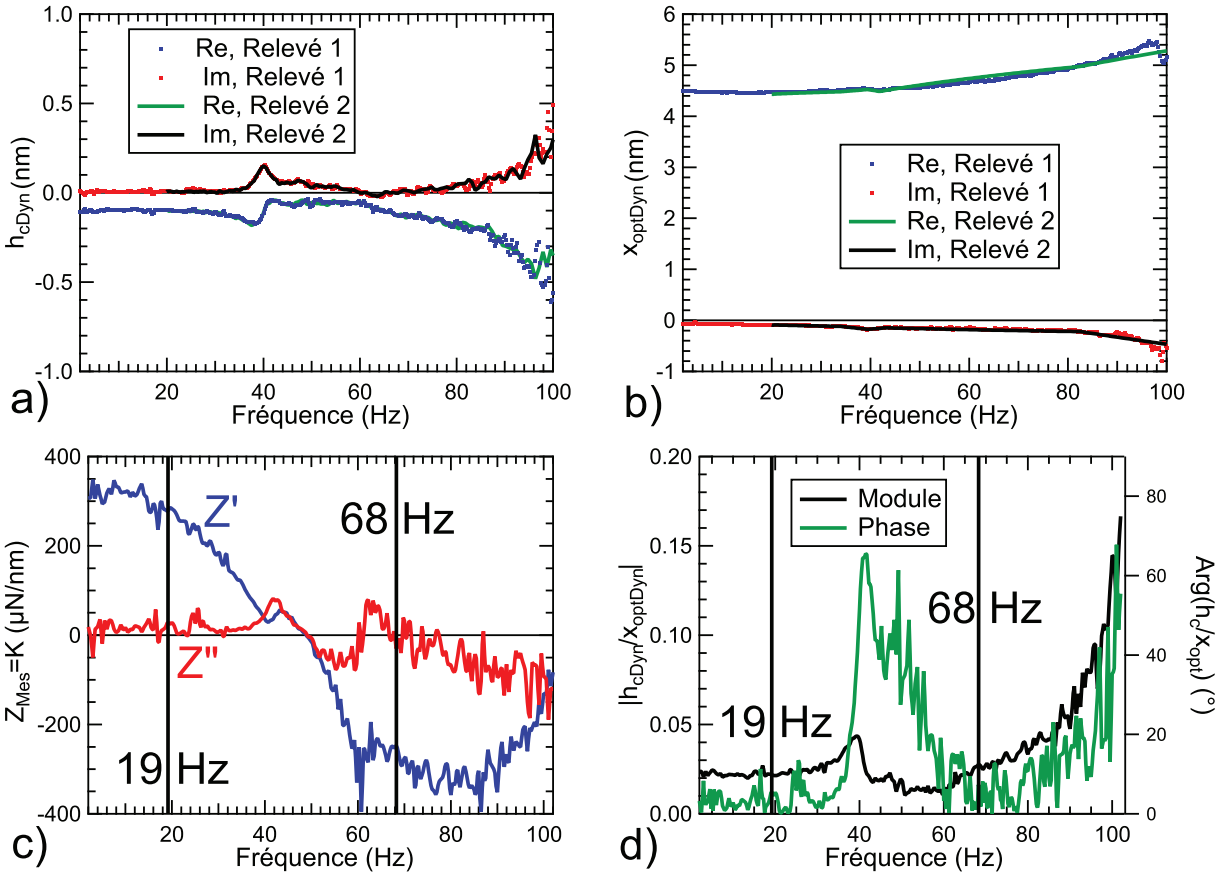


FIGURE 3.13 – "Fonction de transfert de la raideur machine" mesurée par l'impédance hydrodynamique obtenue par excitation de la sphère à différentes fréquences alors que la sphère était enfoncée dans le plan. On mesure pour chaque fréquence entre 0 et 100 Hz la variation de distance h_{cDyn} de l'espace inter-armatures de la capacité (figure (a)) et la déflexion dynamique du bilame porte-plan x_{optDyn} (figure (b)). La reproductibilité des mesures a été testée en faisant deux relevés à environ 30 min d'écart. x_{optDyn} est quasiment constante puisque, la sphère étant agitée à amplitude constante et la sphère étant enfoncée dans le plan, le plan doit lui aussi être agité à amplitude constante. Le rapport $gT_b \times x_{optDyn}/h_{cDyn}$ donne accès à l'impédance hydrodynamique Z_{Mes} dans le contact, qui doit être égale à la « raideur machine » K si le contact est suffisamment rigide. Cette représentation (figure (c)) montre un changement de signe de la raideur machine dû à la résonance du bilame, ce qui suggère que l'effet de raideur machine devrait plutôt être considéré de manière cinématique, selon l'équation (3.11). Cette équation fait apparaître le rapport h_{cDyn}/x_{optDyn} dont la représentation sur la figure (d) montre qu'on peut le considérer comme quasiment réel de valeur 0.02 à 0.03 sur les gammes 0-35 Hz et 60-75 Hz.

et 68 Hz (qui sont les fréquences de travail habituelles car peu bruitées, voir la figure 2.22), la raideur machine semble changer de signe. Cependant on observe que le comportement de la « raideur machine » ainsi mesurée est très complexe : elle semble contenir une partie imaginaire, et sa partie réelle diminue continûment de 0 à 80 Hz environ afin de remonter. De manière très surprenante, à la résonance du bilame *la raideur machine semble nulle !*

Toutefois, en regardant les figures 3.13 (a) et (b), on peut voir que ce changement de signe est en fait introduit par la fonction de transfert du bilame porte-plan. Si l'on évite la résonance du bilame porte-plan et qu'on reste à fréquence suffisamment basse (en-dessous de 80 Hz environ, ce qui est approximativement la fréquence maximale à laquelle on travaille en dSFA), alors on constate que le rapport entre l'oscillation de l'espace inter-armatures du condensateur et la déflexion du bilame porte-plan, h_{cDyn}/x_{optDyn}, est à peu près constant et réel. Cette constatation nous a amené à reconsidérer notre modèle en supposant que la relation entre h_c et D n'était pas dynamique (dépendant de la force) mais cinématique : la différence entre h_c et D dépendrait en fait de la déflexion du plan x_{opt} :

$$h_c = D + A \times x_{opt} + Cte. \tag{3.11}$$

Le rapport entre les grandeurs dynamiques h_{cDyn}/x_{optDyn} donne alors le coefficient A, comme le montre la figure 3.13 (d). Et effectivement, en prenant un coefficient A constant et réel, on a pu corriger les mesures d'impédance hydrodynamique aux différentes fréquences étudiées, notamment à 19 et 68 Hz.

3.3.2 Caractérisation

Si l'explication cinématique de la « raideur machine » (qui ne semble donc pas avoir pour origine une véritable raideur mais une relation cinématique) se révèle plus satisfaisante pour comprendre la variation de la relation entre distance sphère-plan et distance inter-armatures avec la fréquence, dans la pratique il est plus aisé de travailler avec le point de vue dynamique (eq. (3.8)), car on peut raisonner à partir d'une raideur machine en série avec l'impédance élasto-hydrodynamique (qui est aussi intrinsèquement une raideur) ou avec la raideur du contact sphère-plan. D'autant qu'aux fréquences utilisées dans cette étude, à savoir 19 et 68 Hz (qui sont des fréquences où le bruit mécanique semble minimum quelle que soit la configuration du dSFA, voir la figure 2.22), K est quasiment purement réel : les deux points de vue (cinématique et dynamique) sont alors équivalents du point de vue de la correction de cet effet.

On va alors considérer que K est effectivement réel, le mesurer par une des techniques décrites ci-dessous, puis lors des corrections d'impédances on calculera le facteur cinématique $A = K/|gT_b|$. Les corrections expérimentales montrent, en accord avec la figure 3.13 (d), que A est presque réel et que sa partie imaginaire est une correction du second ordre. Dans les faits cette correction supplémentaire n'a pas été nécessaire pour les résultats présentés dans ce manuscrit.

Utilisons donc le point de vue dynamique, en prenant l'équation (3.8) et en considérant K réel (au besoin négatif). On dispose de 3 méthodes pour mesurer K :

1. Dans le contact, la relation entre force statique F_{dc}, distance sphère-plan (négative dans le contact) D et distance mesurée par la capacité h_c s'écrit (en prenant $\delta = h_c = 0$ au contact) :

$$D = h_c - \frac{F_{dc}}{K_{eq}} \qquad \frac{1}{K_{eq}} = \frac{1}{K} + \frac{1}{K_{Hertz} + Z} \tag{3.12}$$

   en supposant un contact de Hertz de raideur K_{Hertz} et une impédance hydrodynamique (provenant du film de liquide entourant le contact) de valeur Z. Lorsque la sphère est suffisamment enfoncée dans le plan, on obtient $K_{eq} \approx K$ et $D \approx Cte$, donc le tracé de F_{dc} en fonction de h_c donne une droite de pente K. En pratique, cette mesure statique fonctionne assez mal, car elle est très sensible aux dérives à la fois en force et en distance. De plus, si K est trop élevé, par exemple en configuration « normale », il faut beaucoup enfoncer la sphère dans le plan pour que la raideur machine soit très faible devant la raideur du contact, ce qui crée une forte déflexion du bilame porte-plan et crée des effets parasites (peut-être d'autres modes de déformation du ou des bilames) résultant en une courbe F_{dc} vs. h_c non linéaire.
   Il faut aussi noter que cette mesure est une mesure quasi-statique de K et donc de A, qui ne convient que si l'on travaille à basse fréquence (typiquement 19 Hz).

2. Le fonctionnement dynamique du dSFA donne en fait *directement* accès à la pente de la courbe F vs h_c, à la fréquence de travail qui plus est, par la mesure de l'impédance hydrodynamique. C'est ce que nous avons présenté lors de la mesure de K à différentes fréquences (figure 3.13) : pour un contact suffisamment rigide, la raideur du contact ainsi que l'impédance hydrodynamique « réelle » (celle qui serait mesurée si l'on avait directement accès à D) deviennent très grandes devant la raideur machine, si bien que l'impédance mesurée vaut cette raideur machine, conformément à l'expression (3.9). Une telle mesure de la raideur machine est présentée sur la figure 3.12, où l'on voit notamment la rigidification du contact puis le fait que Z'_{Mes} atteigne une valeur quasiment constante.

Ce type de mesure est plus précis que la mesure issue de la force statique, notamment car il n'est pas affecté par les dérives en temps des signaux statiques, mais cependant il sera fortement affecté par l'erreur de reconstruction lié à la non-linéarité de la relation entre force et signal optique mesurée, comme expliqué dans la partie 3.2.1. En effet, l'indentation de la sphère et du plan va créer de fortes forces statiques, donc des signaux optiques dont la phase variera sur toute la gamme disponible, y compris au niveau des extrémums des courbes V_{opt} vs. x_{opt}, là où la mesure de Z perd toute sensibilité à la force. Ceci explique à la fois la perte de points expérimentaux et la dispersion des points restants sur la figure 3.12.

De plus, cette méthode ne fonctionne pas si la machine est trop raide, car comme pour la mesure statique il faut que le contact soit suffisamment rigidifié pour que Z' sature à la valeur de la raideur machine. Or pour des raideurs supérieures à 1000 μN/nm, on constate expérimentalement qu'on ne peut atteindre la saturation de Z' avec la gamme de 10 μm de déplacement autorisés par les éléments piézoélectriques déplaçant la sphère. Il faudrait alors avancer la sphère dans le plan à l'aide des micromoteurs, ce qui risquerait d'endommager le dispositif expérimental.

3. En fait, les méthodes de contact se révèlent bien moins performantes que les mesures de raideur machine hors-contact. Celles-ci sont réalisées en prenant l'équation (3.10) qui donne une partie réelle Z' égale à $(6\pi\eta R^2\omega)^2/(KD^2)$ à grands D. Le tracé de la partie réelle de $Z - Z_{Res}$ (on rappelle qu'on peut mesurer le résiduel indépendamment du reste en éloignant la sphère du plan en fin d'expérience) à la puissance -0.5 en fonction de h_c ou de D donne alors une mesure assez précise de la raideur machine, comme le montre la figure 3.14.

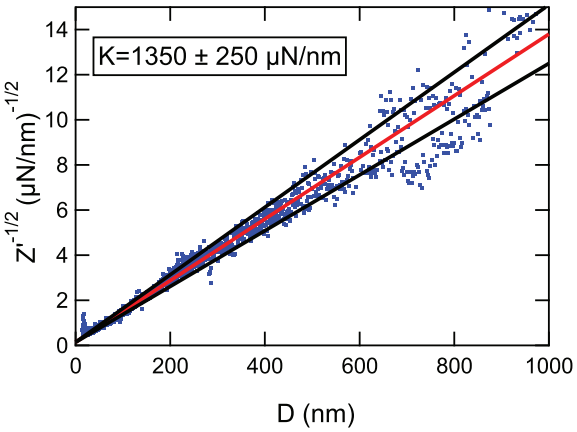


FIGURE 3.14 – Mesure expérimentale de la raideur machine. L'impédance hydrodynamique mesurée (pour un liquide de viscosité 0.1 Pa.s confiné entre deux surfaces de verre et sollicité à 19 Hz) corrigée uniquement de la dissipation résiduelle possède une partie réelle dominée par la raideur machine $Z' \approx (6\pi\eta\omega R^2)^2/KD^2$ (cf. eq. 3.10). Le fit de $Z'^{-1/2}$ vs. D pour $D > 50$ nm donne effectivement une droite pointant vers l'origine des distances. Cette origine est aussi donnée par la partie imaginaire de l'impédance qui à ces faibles confinements (grands D) est égale à l'expression de Reynolds $Z" = 6\pi\eta\omega R^2/D$. Les pentes des deux fits de $Z'^{-1/2}$ et de $Z"^{-1}$ vs D permettent alors de retrouver la valeur de la raideur machine.

Ces mesures, en particulier la mesure hors-contact, permettent ainsi d'avoir une mesure assez juste de la raideur machine, ou si l'on préfère du coefficient cinématique A.

En configuration « immergée », comme la raideur est assez faible et ne varie quasiment pas d'une expérience à une autre (voir l'explication basée sur les bras de levier entre point d'application des forces et axe de torsion donnée en 3.3.1), on pourra se contenter de la valeur relevée lors d'une expérience d'indentation de la sphère et du plan (tous deux sans couche molle déposée).

En configuration « en goutte », comme on s'attend à ce que (et qu'on observe que) la raideur varie beaucoup d'une expérience à l'autre, on utilisera systématiquement le relevé de Z' en fonction de D à très grande distance, là où l'effet de la raideur machine domine, pour en obtenir une mesure précise, comme cela est montré sur la figure 3.14.

Dans tous les cas, la correction de l'impédance mesurée Z_{Mes} des phénomènes de résiduel et de raideur machine se fait en inversant l'équation (3.9) :

$$Z_{Corr} = \frac{Z_{Mes}}{1 - \frac{Z_{Mes}}{A_{Corr} \times gT_b}} - Z_{Res} \tag{3.13}$$

où A_{Corr} désigne le coefficient cinématique utilisé pour la correction. Si le « vrai » coefficient est A et la

« vraie » impédance à mesurer est Z_v, on obtient :

$$Z_{Corr} = \frac{Z_v + Z_{Res}}{1 - \frac{Z_v + Z_{Res}}{A' \times g T_b}} - Z_{Res} \tag{3.14}$$

où $A'^{-1} = A^{-1} - A_{Corr}^{-1}$. Si $A_{Corr} = A$ alors $Z_{Corr} = Z_v$. Sinon, tout se passe comme si on avait remplacé le coefficient A (ou la raideur machine K) par un coefficient bien plus grand A' (resp. par une raideur machine bien plus élevée), ce qui a pour effet d'éliminer au moins en partie la distorsion de raideur machine. Par ailleurs, plus A (ou K) sera élevé au départ, plus sa mesure sera difficile (sa signature dans Z_{Mes} étant plus faible), mais moins l'imprécision sur A_{Corr} (ou K_{Corr}) sera problématique.

Expérimentalement, la précision sur K (lors de la correction fine) est d'environ 10% (c'est-à-dire qu'on ne voit presque pas de différence dans l'effet de la correction lorsqu'on varie K_{Corr} de 10% environ). Pour une raideur $K \approx 10^6$ N/m (valeur typique en configuration « en goutte ») on obtient après correction une impédance qui serait égale à l'impédance mesurée sans correction pour une machine de raideur environ 10^7 N/m. De manière générale, la correction de raideur machine permet de gagner un ordre de grandeur environ entre la raideur de départ K et la raideur équivalente « après correction » K'. Cela signifie donc que la correction de raideur machine est limitée dans ses effets et que pour étudier un système rigide (un film très mince par exemple) il faudra toujours privilégier la configuration « en goutte » (raideur après correction de l'ordre de 3 à 20 MN/m) à la configuration « immergée » (raideur après correction de l'ordre de 0.4 à 1 MN/m).

Enfin, on peut noter qu'il existe un autre phénomène produisant un effet semblable à celui de la raideur machine : la compressibilité Ξ du liquide utilisé entre la sphère et le plan produit en effet une impédance hydrodynamique réelle variant comme D^{-2} à grande distance. L'annexe 6.4 présente cet effet. Nous y montrons que cet effet reste faible et que nous le corrigeons en même temps que la raideur machine. Il implique cependant qu'une machine infiniment raide présentera toujours une raideur équivalente finie à cause de cette compressibilité (on pourrait dire que dans la transmission des efforts le liquide aussi a une raideur finie valant $4\pi R/\Xi$).

Conclusion des sections 1 à 3

Nous avons montré dans ces sections que les expériences de dSFA nécessitaient de grandes précautions expérimentales, notamment concernant la préparation des surfaces, mais aussi de grandes précautions concernant l'interprétation des mesures, qui sans traitement se révèlent entachées d'erreurs systématiques, provenant soit de la reconstruction des données à partir des mesures brutes, soit des limitations intrinsèques de la machine ("raideur machine") et des instruments acquérant les données (limitation de la résolution en phase des détections synchrones). Les mesures nécessitent donc un long travail de dépouillement qui ne peut être réalisé finement qu'à la fin d'une expérience, en prenant en compte toutes les calibrations réalisées auparavant. Néanmoins le traitement en temps réel des données lors d'une expérience de dSFA permet de faire une première reconstruction des données, certes grossière (le résiduel est par exemple corrigé par une constante), mais permettant tout de même de vérifier que les signaux en cours d'acquisition sont en cohérence avec le système étudié.

3.4 Le capteur de distance absolue

Si les sections précédentes de ce chapitre, ainsi que le chapitre précédent, montrent comment accéder aux impédances hydrodynamiques et comment les comparer à des modèles existants (notamment dans le cas de surfaces confinantes déformables), ces mesures d'impédance peuvent se révéler insuffisantes dans certains cas :

- Si le zéro-hydrodynamique est différent de la position du contact sphère-plan, en particulier si des couches de liquides sont adsorbées sur les parois et ne peuvent être expulsées. Dans ce cas, la mesure de force statique ne fournira pas la bonne position du contact sphère-plan et ne donnera pas de renseignement sur la présence et la taille des couches adsorbées.
- Dans le cas de films minces solides supportés, la mesure d'impédance n'est pas suffisante pour avoir accès aux propriétés mécaniques du film. En effet les équations (6.37) et (2.30) montrent que l'impédance du film dépend du rapport entre l'épaisseur du film τ et son module E, et que dans le cas incompressible la réponse du film dépend bien plus de son épaisseur que de son module. La mesure de l'épaisseur du film avant ou après l'expérience de dSFA pose problème, notamment car la mesure en question ne pourra pas forcément être faite avec le solvant utilisé lors de l'expérience de dSFA (par exemple une mesure par AFM sera très délicate si un solvant très visqueux est utilisé). Or l'épaisseur d'un film de polymère réticulé (films dont l'étude fait l'objet du chapitre 5) peut dépendre du solvant avec lequel il est en contact, ou de l'absence de solvant.
- Un dernier exemple est présenté dans [92] : dans cette étude, un revêtement de surface est pénétré en partie par l'écoulement. Il s'agit de brosses de polymère (PDMS non réticulé) ancrées sur un substrat de silicium, en contact avec un « bon » solvant (c'est-à-dire un solvant présentant une forte affinité avec la brosse et

capable de la gonfler). La comparaison entre force statique et hydrodynamique montre que le liquide non seulement pénètre mais aussi coule dans les brosses, sur une certaine épaisseur hydrodynamique, ce qui a de nombreuses implications en particulier sur le comportement et la tribologie de ces brosses. Cependant cette épaisseur doit être rapportée à l'épaisseur totale de la brosse, qui nécessite l'accès à l'interface avec le substrat « enterrée » sous la brosse.

De manière plus générale, une mesure de dSFA serait bien plus aisée si l'on avait directement accès à la distance sphère-plan D, que ce soit pour la phase d'approche initiale lors de laquelle la distance sphère-plan passe de quelques centaines de μm à quelques μm, ou lors de l'expérience à proprement parler, afin d'adapter l'oscillation de la sphère h_0 ou la vitesse d'approche quasi-statique de la sphère à la taille du gap sphère-plan D. En effet, cette adaptation repose sur la mesure de $Z^{"}$ qui à grand D doit varier comme $1/D$. Toutefois, la dissipation résiduelle fait dévier $Z^{"}$ de cette loi : il faut donc corriger le résiduel durant l'expérience, ce qui pose problème car la correction fine du résiduel ne peut précisément se faire qu'à la fin d'une expérience (voir la partie 2.3.5) !

Pour surmonter ces difficultés, nous présentons dans cette section la réalisation expérimentale d'un capteur de distance absolue donnant directement accès à D en temps réel. Ce capteur repose sur l'application d'un potentiel constant entre la sphère et la plan rendus conducteurs. On profite alors du mode dynamique qui implique une oscillation de la capacité sphère-plan ainsi réalisée, générant un courant oscillant à la fréquence d'excitation mécanique de la sphère et variant comme $1/D$, que l'on mesure. Cependant la polarisation de la sphère et du plan crée des forces et donc des impédances non souhaitées, que nous caractériserons et pourrons soit négliger par adaptation de la polarisation, soit supprimer par traitement des données.

La réalisation de ce capteur a donné lieu à une publication le 13 août 2013 dans le volume **84** de la revue *Review of Scientific Instruments*.

3.4.1 Fonctionnement général

Fonctionnement théorique

La capacité existant entre une sphère de rayon R et un plan, tous deux conducteurs, séparés par un milieu diélectrique de permittivité absolue ϵ et d'épaisseur D_{EL} (au niveau de l'apex de la sphère) est donnée par [124] :

$$C = 4\pi\epsilon R sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{sinh(n\alpha)} \qquad cosh(\alpha) = 1 + \frac{D_{EL}}{R} \tag{3.15}$$

Si $D_{EL} << R$, on peut simplifier cette expression en [125] :

$$C_{SP} \approx 2\pi\epsilon R \left(ln\left(\frac{2R}{D}\right) + \frac{23}{20} + \frac{\kappa}{63} \right) \tag{3.16}$$

où κ est une constante comprise entre 0 et 1.

Dans le cas d'une expérience de dSFA, la sphère est millimétrique, le gap entre la sphère et le plan est nanométrique à micrométrique et le liquide comme les couches organiques éventuellement déposées sur le plan conducteur possèdent une permittivité diélectrique relative d'environ 2.5. Pour nos mesures, nous utiliserons deux huiles silicones (Rhodorsil 47v20 et 47v100, Bluestar Silicones) de permittivités diélectriques relatives 2.68 et 2.80. La capacité sphère-plan vaut donc typiquement 1 à 10 pF : cette valeur est non seulement faible, donc susceptible d'être affectée par toute capacité parasite du circuit électrique utilisé, mais en plus elle varie lentement (logarithmiquement) avec la valeur à mesurer D_{EL}. La mesure directe de C_{SP} n'est donc pas un bon candidat pour mesurer la grandeur D_{EL} qui nous intéresse pour ce capteur de distance.

Nous allons donc, à l'instar de la méthode proposée par André Tonck [17, 118], mesurer la dérivée de cette capacité par rapport à la distance sphère-plan. Notons que cette méthode a aussi été reprise dans les mesures de forces de Casimir par AFM à sonde colloïdale [126, 127, 128]. Pour cela, on profite de l'oscillation de la sphère qui crée une oscillation $h_0 cos(\omega t)$ sur D_{EL}. Cette variation implique aussi une variation temporelle de la capacité sphère-plan. Si on impose une différence de potentiel constante V entre la sphère et le plan conducteurs, on obtient alors une charge $C_{SP}V$ variable avec le temps et donc un courant qui vaut :

$$I(t) = V\frac{dC_{SP}}{dt} = Re\left[\tilde{I}e^{j\omega t}\right] \qquad \tilde{I} = -jh_0\omega V\frac{2\pi\epsilon R}{D_{EL}} \tag{3.17}$$

C'est ce courant que l'on mesure, à l'aide d'une troisième détection synchrone, synchronisée avec les deux autres (la première faisant osciller la sphère et mesurant la force agissant sur la sphère et la deuxième mesurant la variation relative de distance sphère-plan à l'aide de la capacité plane, voir la section 2.3). Le schéma de principe de cette mesure est décrit sur la figure 3.15. Pour une polarisation de 1 V, un rapport h_0/D_{EL} d'environ 3% et une excitation de la sphère à 19 Hz, le courant $I(t)$ devra être d'environ 1 pA. Nous verrons plus loin que

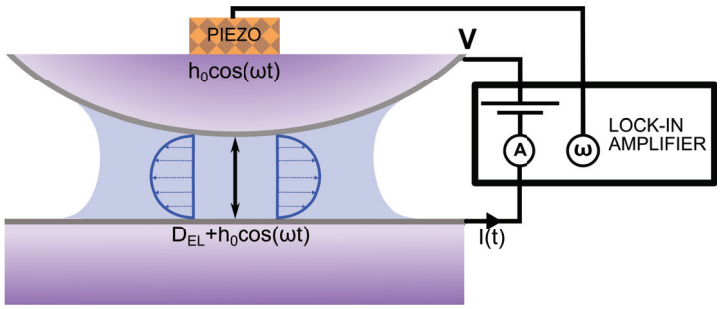


FIGURE 3.15 – Principe du capteur capacitif : l'oscillation de la sphère conductrice, placée en face d'un plan conducteur, crée une capacité oscillante qui, polarisée avec une différence de potentiel constante V, donne lieu à un courant I(t) oscillant à la même fréquence que le mouvement de la sphère et pouvant être mesuré à très bas niveau de bruit à l'aide d'une détection synchrone.

ce courant est bien mesurable à l'aide d'une détection synchrone SR830 (Stanford Research System), avec un rapport signal-sur-bruit d'environ 40 dB.

Le tracé de $h_0/Im(\tilde{I})$ en fonction de D doit donc donner une ligne droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donnera le « zéro électrique », c'est-à-dire qu'il indiquera la position du contact entre les surfaces conductrices, là où $D_{EL} = 0$. On peut noter qu'*a priori*, $D_{EL} \neq D$, puisque D désigne l'épaisseur du film liquide au niveau de l'apex de la sphère. Par exemple, si on a déposé un film d'épaisseur τ sur le plan conducteur, alors $D_{EL} = D + \tau$. De même si une couche liquide d'épaisseur e est immobilisé au niveau des parois, ou si au contraire le liquide glisse sur l'une des parois avec une longueur de glissement b, alors on aura respectivement $D_{EL} = D + e$ et $D_{EL} = D - b$.

La comparaison du « zéro hydrodynamique », donné par la partie imaginaire de Z qui (à D suffisamment grand) indique la position où $D = 0$, avec le « zéro électrique » peut ainsi permettre des mesures de conditions limites de l'écoulement aux parois ou alors de mesurer l'épaisseur d'un film solide déposé sur une paroi. Cependant il faut prendre garde à cette dernière mesure dans le cas où les constantes diélectriques du liquide et du film solide ne sont pas rigoureusement égales : dans ce cas, on n'aura pas $D_{EL} = D + \tau$ mais $D_{EL} = D + \tau'$ où $\tau' = \epsilon_1/\epsilon_2\tau$ où ϵ_1 est la permittivité diélectrique du liquide et ϵ_2 celle du film solide.

Cette expression se justifie en considérant la capacité élémentaire dC créée par l'espace contenu entre les cylindres de rayon r et $r+dr$ centrés sur l'axe de symétrie du système sphère-plan et de hauteurs $D+r^2/2R+\tau$ (voir la figure 3.16). Cette capacité élémentaire provient elle-même de l'association en série de la capacité provenant du film solide, de valeur $\epsilon_2 2\pi r dr/\tau$, et de la capacité du film liquide, de valeur $\epsilon_1 2\pi r dr/(D+r^2/2R)$. La capacité totale s'obtient (à une constante près due aux effets de borne d'intégration) en ajoutant les capacités en parallèle provenant de tous les cylindres de rayon 0 à R :

$$\begin{aligned} C_{SP} &\approx \int_0^R \frac{1}{\frac{\tau}{\epsilon_2 2\pi r dr} + \frac{D+r^2/2R}{\epsilon_1 2\pi r dr}} \\ &\approx \int_0^R \frac{\epsilon_1 2\pi r dr}{D + r^2/2R + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\tau} \\ &\approx 2\pi\epsilon_1 R ln\left(1 + \frac{R}{2\left(D + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\tau\right)}\right) \\ &\approx 2\pi\epsilon_1 R\left(ln\left(\frac{R}{\left(D + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\tau\right)}\right) - ln(2)\right) \qquad (R >> D + \tau) \end{aligned} \tag{3.18}$$

L'épaisseur mesurée du film devient bien alors $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\tau$.

Cependant ces mesures d'épaisseur ou de position des parois vont s'accompagner d'un effet non désiré : la polarisation de la sphère et du plan va créer une force électrostatique attractive, comportant une partie quasi-statique et une partie dynamique. En effet, l'énergie électrostatique contenue dans le condensateur, $0.5 C_{SP} V^2$, varie comme le logarithme de D_{EL}, ce qui crée une force F_{EL} dont l'expression est donnée par la dérivée de l'énergie électrique par rapport à la distance sphère-plan et qui vaut :

$$F_{EL} = -\frac{\pi\epsilon R V^2}{D_{EL}} \tag{3.19}$$

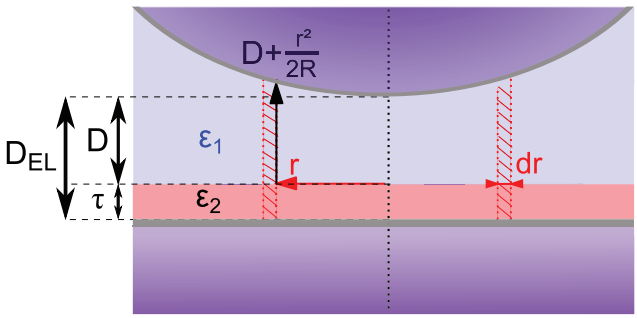


FIGURE 3.16 – Capacité élémentaire dC (hachurée) créée par l'espace contenu entre les cylindres de rayon r et $r + dr$. Cette capacité provient elle-même de l'association en série de la capacité provenant du liquide, de permittivité ϵ_1 et de la capacité provenant du film déposé, de permittivité ϵ_2 et d'épaisseur τ. La capacité sphère-plan totale s'obtient en ajoutant les capacités en parallèle provenant de tous les cylindres de rayon 0 à R.

On notera par la suite $F_{EL} = \alpha/D_{EL}$ avec $\alpha = -\pi\epsilon RV^2$. Par exemple, pour une polarisation de 1 V et une distance sphère-plan D_{EL}=10 nm, cette force est d'environ 20 μN (pour un rayon de sphère de 3 mm), à comparer avec la force de Van der Waals $-AR/6D^2$ (avec A la constante de Hamacker) qui pour un liquide usuel est d'environ 0.1 μN pour la même séparation sphère-plan : il faut donc garder la polarisation la plus basse possible.

Cependant, le plus gênant pour une mesure de dSFA provient du fait qu'à cette force est aussi associée une raideur (donnée par la dérivée de la force électrostatique par rapport à D_{EL}, au signe près), qui se répercute sur l'impédance dynamique Z mesurée :

$$Z_{EL} = -\frac{\pi\epsilon RV^2}{D_{EL}^2} \tag{3.20}$$

Cette composante dynamique est particulièrement gênante, car elle se manifeste sous la force d'une impédance mécanique réelle variant en $1/D_{EL}^2$, c'est-à-dire plus lentement que la réponse en déformation des surfaces confinantes qu'on peut souhaiter vouloir étudier. C'est donc cette force qui dominera la partie réelle de l'impédance hydrodynamique mesurée à grande distance. Cependant nous verrons par la suite (partie 3.4.2) que cet effet peut soit être très fortement diminué (la force électrostatique variant comme la polarisation au carré), soit être simplement soustrait, l'expression de ces forces électrostatiques étant parfaitement connue.

Réalisation

Les surfaces conductrices utilisées sont de deux natures : soit il s'agit de silicium conducteur sous forme de wafers cylindriques épais (5 mm de hauteur pour 12 mm de diamètre) de silicium dopé (Siltronix p-doped (111)), de conductivité 0.1 à 0.01 Ω.cm, soit de surfaces de pyrex (sphère fondue au bout d'une tige de pyrex (Pignat) ou plan de verre flotté (Schott Borofloat)) que l'on a recouvertes de métal par pulvérisation magnétron. Les pulvérisations ont été effectuées au laboratoire, dans un bâti spécialement dédié à nos expériences, au maniement duquel j'ai été formé par Agnès Piednoir. Des photographies de ces surfaces sont présentées sur la figure 3.17.

Pour les métalliser, on place le plan et/ou la sphère sur des porte-échantillons conçus par Gilles Simon (voir la figure 3.17), le tout dans l'enceinte de métallisation que l'on fait descendre en pression jusqu'à environ 10^{-7} Torr avant de la remplir d'Argon jusqu'à environ 10^{-3} Torr. On dépose alors une première couche d'accroche de Chrome, d'environ 6 nm d'épaisseur, puis une couche de Platine d'environ 30 nm d'épaisseur, le tout en dépôt radiofréquence. La couche conductrice obtenue est à la fois stable mécaniquement grâce à la couche d'accroche, très conductrice grâce aux métaux employés et à l'épaisseur déposée, et ne présente en théorie pas de couche d'oxyde superficielle grâce au Platine déposé en surface. Une couche d'oxyde créerait en effet un décalage sur le zéro électrique, de la même manière que toute couche diélectrique.

Comme nous l'avons présenté dans la partie 3.1, les surfaces obtenues doivent être extrêmement propres et peu rugueuses. Le nettoyage décrit dans cette partie permet en effet d'obtenir des wafers de silicium très propres (leur rugosité étant atomique) et des surfaces de pyrex elles-aussi très propres et de rugosité subnanométrique. Les précautions dans le déplacement des surfaces à métalliser (décrites dans la même section) permettent d'obtenir des surfaces métallisées toujours très propres (mais la haute énergie de ces surfaces les rend très facilement salissables, c'est pourquoi leur maniement demande de redoubler de précautions). Leur rugosité après dépôt de métal est elle-aussi très satisfaisante, comme le montre la figure 3.18. On peut notamment y voir le même type de lignes de profondeur subnanométrique que celles rencontrées sur du pyrex nu (voir l'image 3.3), comme si le dépôt de métal épousait parfaitement les reliefs du verre flotté.

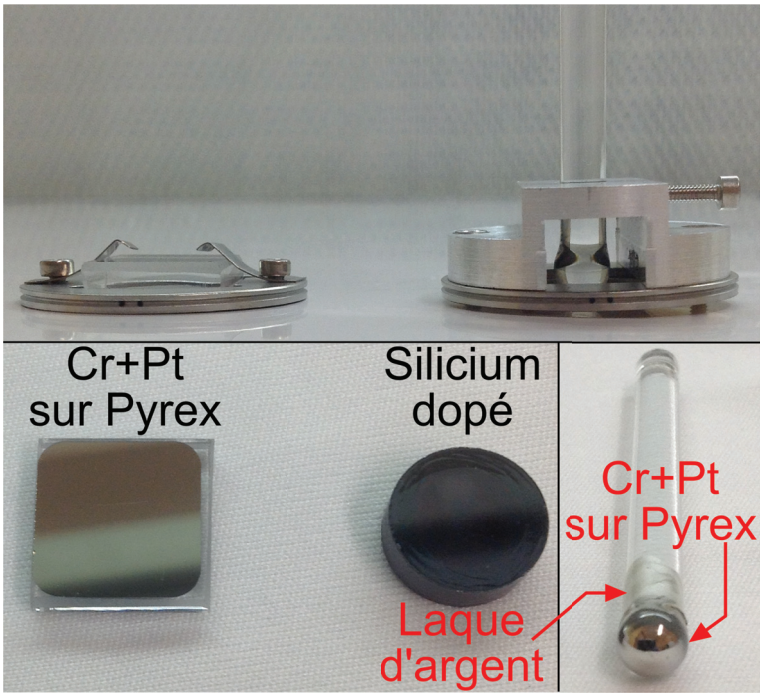


FIGURE 3.17 – Image du haut : porte-échantillons permettant de fixer un plan ou une sphère (celle-ci étant au bout d'un cylindre) de pyrex sur le dispositif de dépôt magnétron, le métal étant déposé sur la surface orientée vers le bas de la photographie. Image du bas : surfaces conductrices utilisées pour les expériences utilisant le capteur de distance absolu. Le plan utilisé est soit constitué du plan de pyrex métallisé (dimensions 15x15x4 mm), soit d'un wafer cylindrique (5 mm de hauteur pour 12 mm de diamètre) de silicium conducteur. La sphère (diamètre d'environ 6 à 7 mm selon les expériences), fondue au bout d'une tige de pyrex, est recouverte de métal près de son apex. Le trait de laque d'argent permettant la jonction électrique entre la partie métallisée de la sphère et le fil électrique servant à la polariser est indiqué sur la photographie.

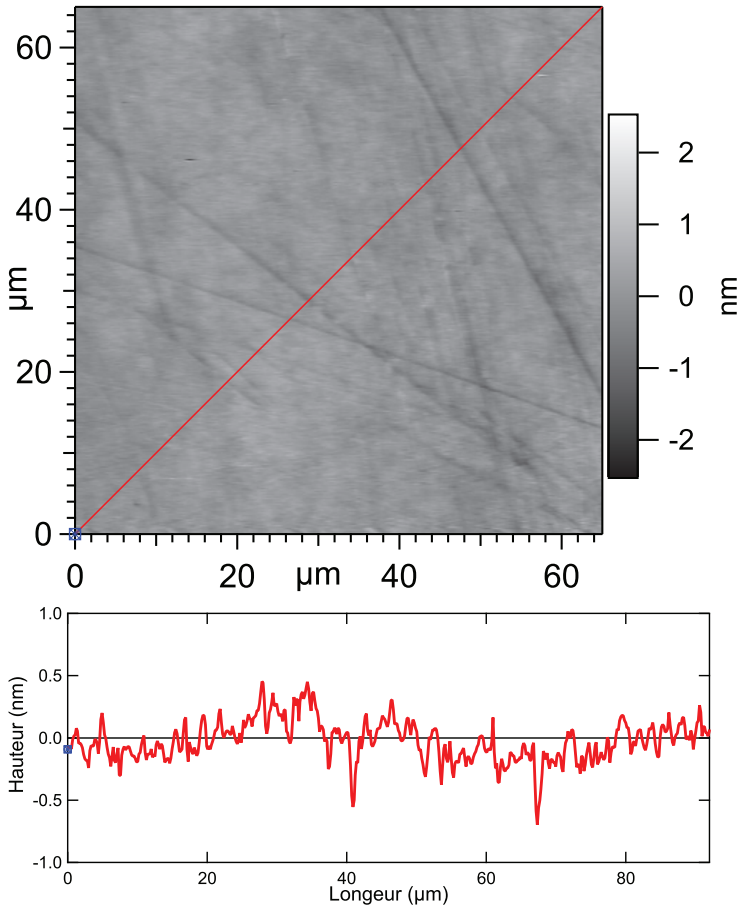


FIGURE 3.18 – Image AFM (en utilisant un Asylum MFP-3D en mode contact intermittent) d'une surface de pyrex plane métallisée. La rugosité totale sur l'image est de 230 nm RMS, -1.35 nm min, +1.75 nm max. Les lignes noires, de profondeur subnanométrique, sont du même type que celles rencontrées sur du pyrex nu (voir l'image 3.3). La section présentée sur la figure du dessous correspond au trait diagonal rouge sur l'image du dessus.

Le schéma 3.15 a été implémenté sur le dSFA de manière assez simple mais en faisant particulièrement attention aux contacts électriques, sources de capacités et de résistances parasites et donc de bruit. En pratique, nous avons asservi une troisième détection synchrone SR830 à l'oscillation de la sphère (la détection synchrone 1 est maître, elle excite la sphère et mesure la force, tandis que la 2 et la 3 sont esclaves, la 2 effectuant la mesure de distance relative et la 3 la mesure de distance absolue). Une sortie en tension continue de cette troisième détection synchrone, programmée par GPIB depuis l'ordinateur O2 (voir schéma 2.21) et contrôlée depuis l'interface Igor, permet de polariser la sphère (resp. le plan). Le plan (resp. la sphère) est quant à lui connecté à l'entrée en courant de la détection synchrone n°3.

Les connexions électriques sont effectuées en deux temps : tout d'abord, on utilise l'âme de deux câbles coaxiaux pour amener la tension et récupérer le courant au niveau du dSFA (les détections synchrones et le dSFA sont dans deux pièces différentes). Les gaines de ces câbles sont reliées entre elles et à la masse, ce qui assure un blindage efficace même pour des câbles assez longs (ils font environ 3 à 5 m chacun). Les connexions entre les âmes des câbles et les surfaces conductrices sont effectuées dans un deuxième temps à l'aide de deux fils électriques de 5 cm de long chacun. La connexion entre les fils et les âmes est enfermée dans une boîte métallique pour prévenir les interférences électromagnétiques au niveau de ce contact sensible. La connexion du fil n°1 avec la sphère métallique se fait en enroulant le fil autour du cylindre de pyrex (au bout duquel se trouve la sphère) puis en déposant un trait de laque d'argent entre le fil et la partie métallique de la sphère. La connexion du fil n°2 au plan se fait en fait au niveau du porte-plan : on enroule le fil autour d'une vis et on le fixe avec de la laque d'argent. Le porte-plan et les mors métalliques assurent la conduction jusqu'au plan. Une photographie de la sphère et du plan conducteurs, montés sur le dSFA et polarisés, est montrée sur la figure 3.19.

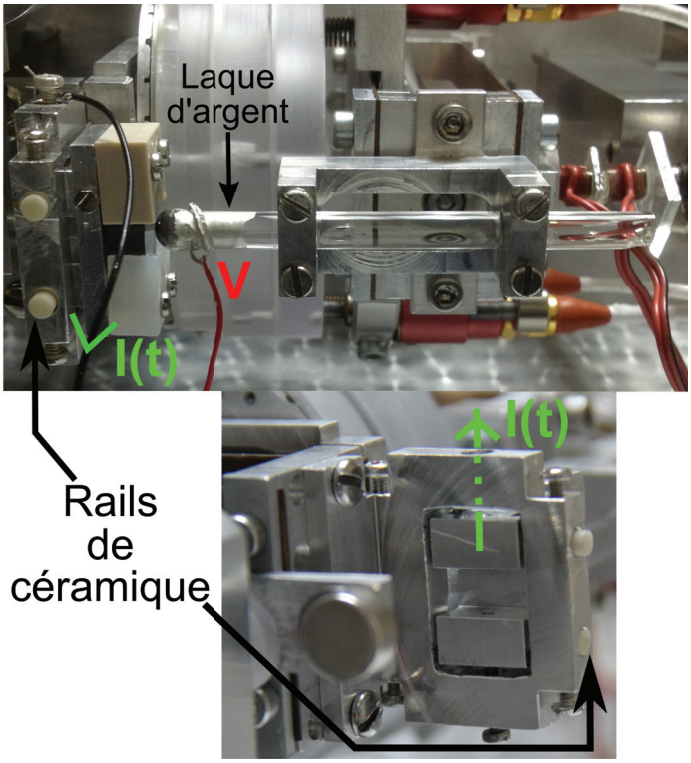


Figure 3.19 – Photographie du système permettant de polariser la sphère conductrice et de récupérer le courant (créé par l'oscillation mécanique de la sphère polarisée) au niveau du plan conducteur. L'isolation du plan, relié électriquement à son porte-plan, est réalisée en montant le porte-plan sur deux rails de céramique isolante et très rigide. La photographie du bas montre que la jonction électrique avec le fil noir passe par une vis (non présente sur cette photographie mais figurée par le trait vert) enfoncée dans la partie du porte-plan sur rails mais ne touchant pas le reste du porte-plan, qui lui est au même potentiel que le bâti du dSFA, c'est-à-dire à la masse.

Les fils utilisés sont très souples, pour éviter toute transmission d'efforts entre la boîte de connexions et les bilames porte-sphère ou porte-plan. L'isolation entre ce circuit et le bâti métallique du dSFA est assuré d'une part par le fait que la sphère n'est métallisée qu'à son apex et que la laque d'argent connectant cet apex au fil électrique ne va pas jusqu'aux mors métallique tenant la sphère : ainsi, il reste du pyrex (isolant) entre le fil n°1 et le bâti du dSFA. D'autre part, le porte-plan métallique, au même potentiel que le plan avec lequel il est en contact, est isolé du reste du dSFA à l'aide de tiges de céramique.

Effets parasites et amélioration possible

Le circuit idéal décrit ci-dessus possèdera évidemment des défauts lors de sa réalisation. L'ensemble des défauts possibles est représenté sur la figure 3.20, à l'exception d'une inductance équivalente dans le circuit provenant d'un effet « antenne » (effet dont nous prévenons l'apparition à l'aide de blindages et en évitant d'avoir de grandes boucles électriques).

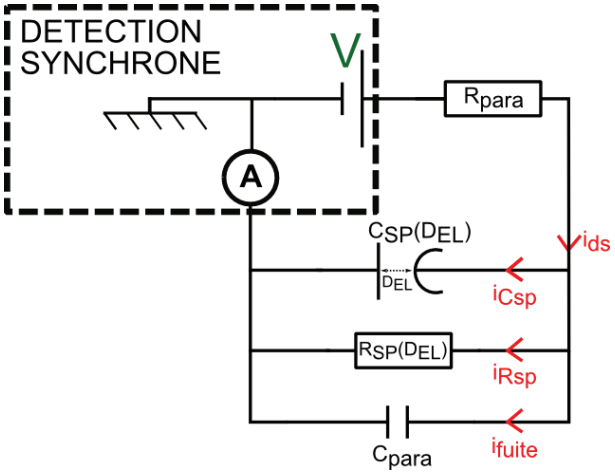


FIGURE 3.20 – Résistances et capacités parasites pouvant exister dans le circuit permettant la réalisation du capteur de distance absolue. Aux fils électriques souples, câbles coaxiaux et jonctions entre éléments conducteurs sont associés la résistance parasite R_{para} et la capacité de fuite C_{para}. Dans le cas d'un liquide non isolant placé entre la sphère et le plan, on aura une résistance R_{SP} en parallèle de la capacité sphère-plan.

Tout d'abord, il y a toujours une capacité de fuite reliant le point chaud à la masse, du fait de la capacité des câbles coaxiaux. Cependant cette capacité (de quelques centaine de pF au plus étant donnée la longueur de câble utilisée) ne pose pas de problème, de même que les termes constants de la capacité sphère-plan (voir (3.16), car ces termes ne dépendent pas de D donc ne contribueront pas au courant créé.

Il y a ensuite la résistance existant entre la détection synchrone n°3 et les surfaces métalliques. Des relevés au conductimètre ont montré que la principale source de résistance provient de la laque d'argent (en fait elle domine toujours très largement la résistance de l'ensemble du circuit). Toutefois, lorsque celle-ci est bien appliquée, la résistance du trait de laque n'est que de l'ordre de quelques kΩ. L'effet de cette résistance, en série avec la capacité équivalente (égale à la somme de la capacité sphère-plan et de la capacité parasite des câbles coaxiaux), est de déphaser le courant oscillant à ω (qui ne sera alors plus en quadrature de phase avec l'oscillation mécanique de la sphère) et de réduire la polarisation effectivement appliquée à la capacité sphère-plan et qui vaut alors :

$$\frac{V}{\sqrt{1+(R_{para}(C_{para}+C_{SP})\omega)^2}}$$

Même avec une capacité parasite de 1 nF et une résistance de 10 kΩ (ce qui est déjà surestimé) l'erreur sur V est complètement négligeable (erreur relative de l'ordre de 10^{-6}).

La principale source de difficultés provient de la possible conductivité électrique du liquide ρ (et du film solide s'il y en a un). En effet on aura dans ce cas une résistance R_{SP} en parallèle de la capacité sphère-plan. Cette résistance dépend de plus de D_{EL}, ce qui va amener à une contribution en courant en phase avec l'excitation mécanique de la sphère. En effet, on peut appliquer le calcul (3.18) à la conductance (en considérant par simplicité qu'il n'y a pas de film solide déposé sur le plan ou la sphère), en sommant les conductances de chaque cylindre de rayon r qui s'ajoutent, puisqu'en parallèle (voir la figure 3.16 qui peut aussi s'appliquer aux conductances) :

$$\begin{aligned} G_{SP} &\approx \int_0^R \frac{2\pi r dr}{\rho(D_{EL}+r^2/2R)} \\ &\approx \frac{2\pi R}{\rho}\left(ln\left(\frac{R}{D_{EL}}\right)-ln(2)\right) \end{aligned} \tag{3.21}$$

Le courant généré par l'oscillation de la sphère vaudra alors dans ce cas :

$$\tilde{I} = -\frac{2\pi R V h_0}{D_{EL}}\left(\frac{1}{\rho}+j\epsilon\omega\right) \tag{3.22}$$

Le courant change alors de phase mais sa dépendance en $1/D_{EL}$ demeure. On voit aussi qu'une solution pour éliminer l'effet de la résistivité du liquide serait d'augmenter la fréquence d'excitation. Par ailleurs, la détection synchrone permet de séparer les contributions de la résistivité et de la capacité du milieu situé entre la sphère et le plan.

Cependant nous avons constaté, lors d'expériences mettant en jeu des liquides faiblement conducteurs (des mélanges d'eau déionisée et de glycérol) en contact avec un film de PDMS réticulé (normalement isolant), que le courant résultant était très instable et bruité en amplitude et en phase. Une hypothèse serait que la conduction s'effectue par l'intermédiaire de canaux de conduction instables, canaux situés dans le liquide lui-même ou au sein de la couche d'élastomère qui doit avoir absorbé un peu de solvant (sinon elle jouerait le rôle de barrière isolante).

On peut enfin noter qu'il existe une possibilité pour se placer en haute fréquence sans changer l'excitation mécanique, ce qui en plus de rendre le milieu isolant aura pour effet d'augmenter fortement les courants générés par la capacité sphère-plan : on peut en effet exciter sinusoïdalement en tension la sphère et ce à haute fréquence $\omega_1/2\pi$:

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{d}{dt}\left(C_{SP}(V_0 + V_1 cos(\omega_1 t))\right) \\ &= -\frac{2\pi\epsilon R h_0}{D_{EL}}\omega sin(\omega t)(V_0 + V_1 cos(\omega_1 t)) - \left(\bar{C}_{SP} - 2\pi\epsilon R ln\left(1 + \frac{h_0}{D_{EL}} cos(\omega t)\right)\right) V_1\omega_1 sin(\omega_1 t) \\ &\approx -\frac{2\pi\epsilon R h_0}{D_{EL}}\left(\omega sin(\omega t)(V_0 + V_1 cos(\omega_1 t)) - \omega_1 cos(\omega t) sin(\omega_1 t) V_1\right) - \bar{C}_{SP} V_1\omega_1 sin(\omega_1 t) \end{aligned} \tag{3.23}$$

(ici $\bar{C}_{SP}$ désigne la valeur moyenne de C_{SP}). En multipliant le courant par $sin(\omega_1 t)$ et en envoyant le résultat sur la détection synchrone synchronisée sur ω (qui agit comme un passe-bande très sélectif), il ne reste qu'un seul terme qui vaut :

$$I(t) = \frac{\pi\epsilon R h_0}{D_{EL}}\omega_1 V_1 cos(\omega t) \tag{3.24}$$

Le courant est alors amplifié par le rapport $(\omega_1 V_1)/(2\omega V)$ par rapport au cas d'une polarisation continue V (cf. éq. (3.17)). En excitant la tension de la sphère dans le MHz (ce qui permet de s'affranchir de la conductivité de nombreux liquides), on peut gagner plusieurs ordres de grandeur sur le courant, ce qui permet de diminuer V_1 (pour éviter les risques de claquage du milieu diélectrique), tout en pouvant régler un possible offset V_0 qui permet par exemple d'annuler la tension de contact pouvant exister entre la sphère et le plan (voir la partie 3.4.2). On annule alors aussi l'effet des forces électrostatiques sur F_{dc} et $Z(\omega)$ (cf. éq. (3.19) et (3.20)), puisque les seules forces restantes sont à haute fréquence.

Cette amélioration du capteur de distance absolue n'a pas été implémentée durant cette thèse, puisque la résolution et le rapport signal-sur-bruit du capteur polarisé à tension constante s'est révélé très satisfaisant (sauf pour une expérience du chapitre 5 où le capteur n'a pu être utilisé avec le mélange eau-glycérol) . Cependant pour d'autres applications cette polarisation oscillante pourrait se révéler utile.

3.4.2 Caractérisation

Niveau de bruit

La figure 3.21 présente une mesure expérimentale de $\tilde{I}$. On constate que le courant mesuré est bien en quadrature de phase avec l'excitation mécanique de la sphère (c'est elle qui donne la référence de phase pour les 3 détections synchrones), ce qui déjà indique qu'il y a une bonne conduction entre la détection synchrone et la sphère et le plan respectivement, mais aussi que les possibles effets inductifs parasites sont négligeables. Le rapport entre partie réelle et imaginaire est d'environ 1%, mais la partie réelle ne varie pas avec D_{EL}.

Le rapport signal-sur-bruit est visiblement satisfaisant. Plus précisément, l'agrandissement de la figure 3.21 montre son amplitude, qui est d'environ 11 fA (déviation standard) une fois que l'on a enlevé la dépendance de $Im(\tilde{I})$ en $1/D_{EL}$. Ce bruit est très proche des mesures que nous avons faites en branchant un simple condensateur commercial de 10 pF sur la détection synchrone n°3 (condensateur excité sinusoïdalement en tension par cette même détection synchrone). En fait, dans ce cas précis le bruit était même plus élevé (16 fA environ), probablement à cause des connexions entre la détection et le condensateur qui n'étaient pas blindées.

Ce très faible niveau de bruit est proche de la résolution intrinsèque de la détection synchrone : le constructeur annonce un bruit de 13 fA/$\sqrt{\text{Hz}}$ pour l'entrée en courant de gain 10^8. La bande passante à considérer pour le bruit est la même que pour les entrées en tension (mesurant force et déplacement relatifs), c'est-à-dire 0.26 Hz (voir le calcul détaillé au 2e paragraphe de la sous-section 2.3.5). Le niveau de bruit intrinsèque est donc d'environ 7 fA, ce qui indique que très peu de bruit parasite est injecté dans le circuit de mesure.

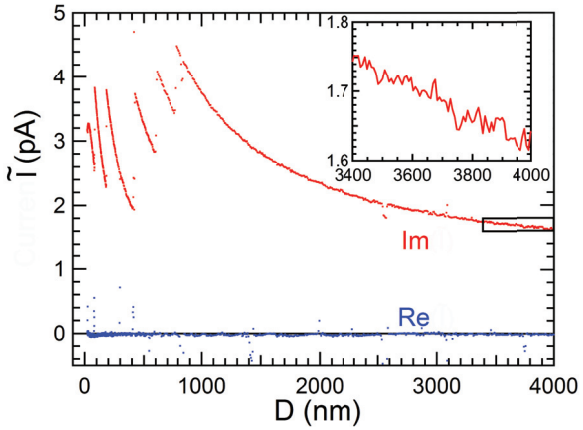


FIGURE 3.21 – Parties réelles et imaginaires du courant généré par l'oscillation de la sphère lors d'une expérience de dSFA. La sphère et le plan conducteurs sont nus (pas de dépôt de film diélectrique), le liquide utilisé est de l'huile silicone v20 ($\epsilon_r = 2.68$), la fréquence d'oscillation de la sphère est de 19 Hz et la polarisation de la capacité est de 2 V. Les sauts observés sur la partie imaginaire de $\tilde{I}$ (qui domine largement la partie réelle, comme attendu) correspondent au changement de l'amplitude d'excitation h_0 qui doit rester faible devant D (au maximum -à $D > 800$ nm-, h_0 vaut environ 23 nm, et de manière générale $h_0 < 0.03D$).

Offset

La figure 3.21 laisse deviner que, lorsque $D_{EL} \to \infty$, $Im(\tilde{I})$ ne tend pas vers 0. En fait, on observe systématiquement un offset sur le niveau de courant, offset qui se retrouve même lors d'une « contre-manip » (séquence d'une expérience de dSFA réalisée à l'issue des relevés d'impédance hydrodynamique, lorsqu'on retire la sphère pour mesurer la dissipation résiduelle qui existe entre les armatures du condensateur plan, voir la partie 2.3.5). Alors que la sphère est à plus d'un centimètre du plan (ce qui devrait donner un courant inférieur à 1 fA), on obtient toujours un courant d'environ 1 pA (voir la figure 3.22), indépendant de la polarisation existant entre la sphère et le plan, en quadrature de phase avec l'excitation h_0 et, de manière plus surprenante, ce courant varie proportionnellement avec h_0 ! Nous ne sommes pas certains à l'heure actuelle de l'origine de ce courant, mais nous avons observé qu'il est indépendant de D_{EL} et que sa valeur est la même lors d'une expérience et d'une « contre-manip ». Une hypothèse vraisemblable peut provenir du fait qu'un aimant permanent est situé à proximité de la sphère et du plan (cet aimant sert à la calibration du dSFA, cf. figure 2.14). Osciller la sphère, même loin du plan, dans un champ magnétique dû à l'aimant, peut alors créer un courant proportionnel à l'oscillation de la sphère mais indépendant de la distance sphère-plan. Nous avons aussi observé qu'un tel offset existe aussi pour la partie du courant en phase avec h_0, même si cet offset n'est que de quelques fA (en-dessous du niveau de bruit, mais la moyenne de $Re(\tilde{I})$ n'est jamais nulle).

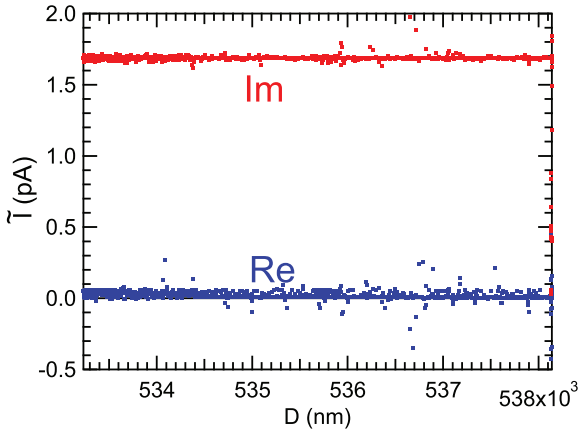


FIGURE 3.22 – Courant relevé lors d'une « contre-manip » (la sphère est alors très loin du plan, à plus d'un centimètre ; ici D n'a de sens qu'en valeur relative et non absolue). Alors que le courant devrait être nul, on observe toujours un courant en quadrature de phase avec l'excitation mécanique de la sphère et proportionnel à cette excitation.

Cet offset complexe est aussi visible lorsque l'on trace la caractéristique courant-tension du capteur de

distance absolue en plaçant la sphère à une position fixe par rapport au plan (à quelques micromètres sur la figure 3.23) : à polarisation nulle, le courant relevé n'est pas nul. On peut de plus voir sur cette caractéristique qu'outre cet offset, le courant n'est pas tout à fait en quadrature de phase avec l'excitation : le rapport entre les pentes des droites $Re(\tilde{I})$ vs. V et $Im(\tilde{I})$ vs. V est ici de 2.6 %, ce qui rend la partie en phase du courant négligeable. Pour toutes les expériences présentées dans ce manuscrit, la partie réelle du courant est toujours inférieure à 5% de la partie imaginaire.

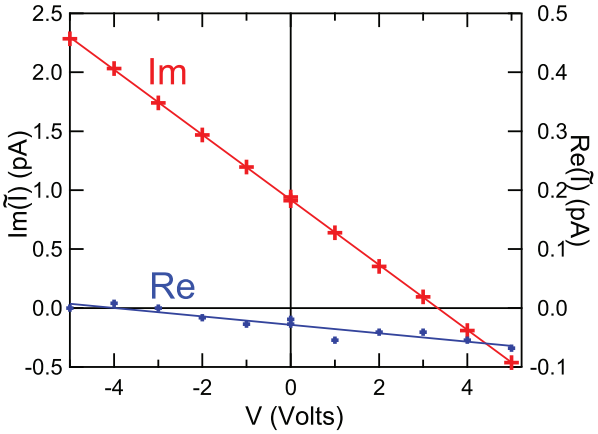


FIGURE 3.23 – Caractéristique courant-tension du condensateur sphère-plan (pour une excitation à 19 Hz et 27.2 nm d'amplitude de la sphère située à environ 5 μm du plan, en utilisant comme milieu diélectrique une huile silicone de permittivité relative 2.68). Pour la partie imaginaire du courant, le coefficient de corrélation R^2 avec la tension vaut 0.9999 contre 0.88 pour la partie réelle. On peut observer ici l'effet de l'offset en courant : à polarisation nulle, le courant n'est pas nul.

Cet offset est donc au final très facile à corriger par la formule :

$$\frac{\tilde{I}}{h_0} = \frac{\tilde{I}}{h_0}\bigg|_{Mes} - \frac{\tilde{I}}{h_0}\bigg|_{ContreManip}$$

Résolution

Nous pouvons maintenant vérifier que le courant répond bien à l'équation (3.17) et qu'il peut donc être utilisé pour mesurer la distance électrique D_{EL}. Pour cela nous traçons $h_0/Im(\tilde{I})$ (corrigé de l'offset) sur la figure 3.24.

On obtient bien des droites, dont les origines sont toutes très proches : en considérant arbitrairement la polarisation de 0.5 V comme étant la référence pour la mesure de distance, on obtient un éparpillement des zéros de $\pm$ 2 nm, ce qui est très faible vu que ces zéros sont obtenus par extrapolation linéaire de signaux mesurés entre 30 nm et plusieurs micromètres. Les pentes diffèrent très peu de l'équation (3.17) : en analysant précisément ces pentes, on se rend compte qu'il existe un offset presque constant entre la pente attendue et celle mesurée. Or dans l'équation (3.17) il est vrai que l'on suppose que la polarisation imposée par la détection synchrone à la sphère (ou au plan) est la vraie polarisation appliquée ; cependant si l'on relâche ce paramètre (la polarisation effective de la capacité sphère-plan) et qu'on le fitte, on constate qu'il existe un offset presque constant de 40 mV dans la polarisation sphère-plan (voir le tableau 3.1). Cette polarisation résiduelle explique notamment que l'on mesure un courant proportionnel à h_0/D_{EL} même à polarisation appliquée nulle. Cet offset, reproductible malgré les changements de polarisation imposée, peut être attribué à la polarisation de contact des surfaces de platine, en accord avec les mesures de forces de Casimir effectuées sur des surfaces métalliques [126, 128, 127].

Si l'on tient compte de ce potentiel de contact, l'accord entre la théorie (éq. 3.17) et l'expérience réalisée est parfait, avec une résolution dans la détermination des distances d'environ 2 nm (on met à part l'expérience à 0 V de polarisation appliquée, où le potentiel effectif est insuffisant pour garantir une mesure de distance correcte) même pour une polarisation de 0.5 V et à une distance de 4 μm. Comme le courant mesuré est proportionnel au champ électrique, on voit ainsi que cette résolution d'environ 2 nm est atteignable pour des champs d'environ 125 kV/m. Ainsi, même si la sphère est à plusieurs dizaines de micromètres du plan, on pourra garder cette résolution nanométrique en adaptant le potentiel sphère-plan. Il faudra cependant dans ce cas faire attention aux forces électrostatiques, variant comme V^2/D (voir la partie suivante 3.4.2).

La comparaison avec l'origine hydrodynamique des distances montre que l'on a presque coïncidence entre D et D_{EL}. Cependant on observe un écart systématique entre les zéros électriques et hydrodynamique : cet

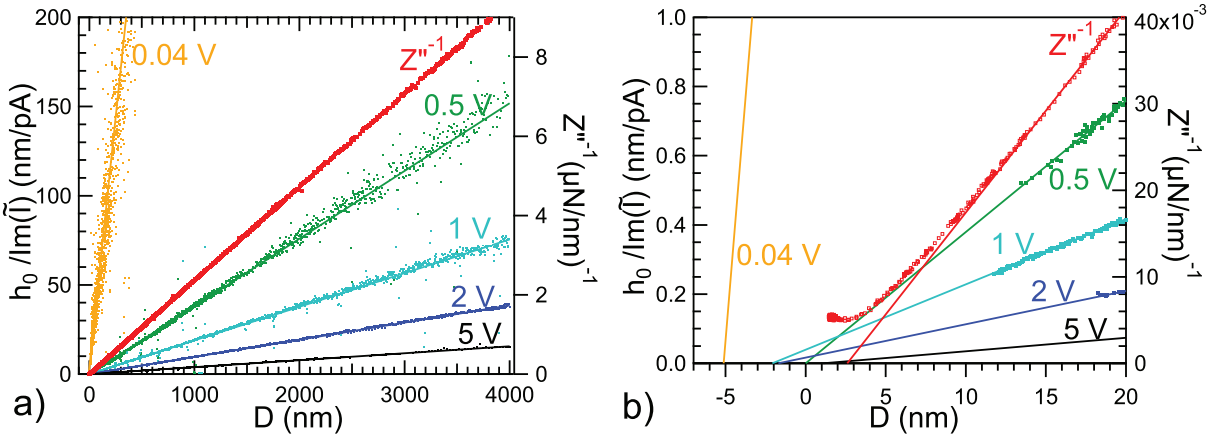


FIGURE 3.24 – Axe de gauche : Tracé de $h_0/Im(\tilde{I})$ (corrigé de l'offset en courant) en fonction de la distance sphère-plan D, ici quasiment égale à D_{EL} (pas de couche diélectrique solide déposée sur la sphère ou le plan), pour différentes polarisations. Conformément à l'équation(3.17), on obtient des droites que l'on fitte avec comme paramètres ajustables la polarisation effective de la sphère par rapport au plan ainsi que le zéro électrique (i.e. la valeur de D pour laquelle $h_0/Im(\tilde{I}) = 0$). Les résultats de ces ajustements sont donnés dans le tableau 3.1. Axe de droite : inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $Z^{"-1}$ en fonction de D. Ici la seule source de déviation par rapport à la force de Reynolds (2.4) peut provenir de la déformation des parois de verre (voir chapitre 4), ce qui s'observe à D suffisamment petit sur le zoom de la figure (b). On observe aussi sur ce zoom que toutes les droites fittées, pour le courant comme pour l'impédance hydrodynamique, donnent des origines de distance (électrique ou hydrodynamique) très proches les unes des autres, à l'exception du courant obtenu à polarisation appliquée nulle (polarisation effectivement mesurée : 0.04 V) qui donne un zéro électrique un peu plus éloigné, la mesure étant ici moins précise.

Polarisation appliquée	Polarisation Mesurée	Origine électrique
0 V	0.035±0.007 V	-5.2 ±6 nm
0.5 V	0.52 ±0.02 V	0 ±0.2 nm
1 V	1.04 ±0.03 V	-2.1 ±0.2 nm
2 V	2.04 ±0.04 V	-1.7 ±0.1 nm
5 V	5.03 ±0.06 V	1.2 ±0.1 nm

TABLE 3.1 – Valeurs ajustées pour la polarisation effective et la position des zéros électriques des courbes $h_0/Im(\tilde{I})$ de la figure 3.24. Nous choisissons arbitrairement la courbe de polarisation 0.5 V comme référence pour l'origine des distances. Les barres d'erreurs pour les paramètres proviennent des ajustements eux-mêmes et de l'incertitude sur le rayon de la sphère, qui vaut $R = 2.86 \pm 0.02$ mm.

écart est d'environ 2.8 nm (toujours en prenant la mesure électrique à 0.5 V comme référence), et l'épaisseur hydrodynamique D (entre les plans de non-glissement au sein du liquide séparant la sphère et le plan de platine) est toujours plus petite que l'épaisseur électrique D_{EL}. Ce résultat est en accord avec les mesures de Georges *et. al.* [17] de conditions aux limites d'écoulements de fondus de polymères (poly-isoprène) sur des surfaces de Cobalt : nous interprétons en effet cette différence d'origine par la présence d'une couche de v20 adsorbée sur les parois et immobilisée, ce qui est cohérent avec la très forte énergie de surface du platine (d'environ 1 à 1.5 J/m^2 [129], ce qui explique que le Platine mouille tous les liquides usuels). Chaque couche ferait alors environ 1.4 nm d'épaisseur, ce qui est un peu plus petit que le rayon de giration des chaînes de PDMS de la v20, qui est d'environ 3 nm (en supposant des chaînes gaussiennes de 40 monomères d'environ 0.5 nm de longueur chacun, sachant cependant que ce type d'huile est assez polydisperse en taille de chaînes). Toutefois, la forte interaction avec les parois peut très bien compacter ou déplier les chaînes de polymère.

Cette comparaison entre zéro électrique et hydrodynamique permet ainsi d'illustrer la capacité du capteur de distance absolue à caractériser très finement les conditions aux limites liquide-solide. Il est à noter que la conductivité de la paroi n'est pas un facteur limitant : les procédés magnétron permettent de recouvrir la surface conductrice de différents matériaux, même diélectriques (par de la silice ou d'autres oxydes par exemple) tout en connaissant parfaitement l'épaisseur de cette couche de surface. La comparaison entre les mesures électriques et hydrodynamiques permettra alors encore de tester les conditions aux limites de l'écoulement, puisqu'on connaîtra l'épaisseur de matériau déposé entre la surface conductrice et le liquide.

La figure 3.24 illustre aussi le fait que nos mesures ont pu être effectuées même sous très fort champ électrique (et ce sans que $Z"$ en soit affecté, ce qui montre notamment que la viscosité de l'huile silicone testée ne dépend pas du champ électrique appliqué). En effet, nous avons pu continuer nos mesures de courant sous polarisation de 5 V jusqu'à une distance sphère-plan d'environ 35 nm, ce qui correspond à un champ électrique de plus de 140 MV/m et ce sans claquage de l'huile silicone diélectrique. Cette valeur de champ est dix fois plus élevée que le champ de claquage indiqué par le fournisseur de l'huile. Étant donné que la présence d'impuretés favorise le claquage d'un milieu diélectrique, nous attribuons la possibilité d'obtenir des champs si élevés à la grande pureté de l'huile (filtrée à l'aide d'un tamis de 0.2 μm) et des surfaces conductrices. Cependant le claquage doit toujours finir par survenir lorsque $D_{EL} \to 0$, ce que nous prévenons en coupant la polarisation de la capacité sphère-plan près du contact. Lors de la mesure à 5 V (menée en dernier) nous avons effectivement constaté le claquage du milieu : lorsque D_{EL} est passé sous les 35 nm, la sphère a violemment été attirée vers le plan puis repoussée à environ 150 nm de celui-ci. Ensuite, un débris (probablement un morceau de métal arraché de la couche conductrice et attiré vers l'apex de la sphère par le gradient radial de champ) est venu s'intercaler entre la sphère et le plan, empêchant d'obtenir des valeurs de D_{EL} inférieures à 100 nm.

Nous présentons enfin ici brièvement un résultat de mesure d'épaisseur de couche mince d'élastomère en PDMS réticulé (RTV 615, GE Silicones). Le détail des mesures d'épaisseur et d'impédance hydrodynamique associées à ces couches fera l'objet du chapitre 5. La figure 3.25 montre une telle mesure : à D suffisamment grand, $Z"^{-1}$ donne une droite (c'est la loi de Reynolds, voir l'équation (2.4)) donnant la position du plan de non-glissement du fluide sur le PDMS réticulé, que l'on identifie à l'interface entre le PDMS réticulé et le liquide, ici de l'huile silicone v100. On n'attend en effet pas de glissement pour ce liquide mouillant les surfaces de platine et de PDMS réticulé, et s'il y a adsorption de PDMS liquide, l'erreur commise sera au plus de quelques nm (comme l'a montré l'analyse de la figure 3.24). Quant à la position du bas de la couche de PDMS, elle nous est donnée par le tracé de $h_0/Im(\tilde{I})$ qui donne une droite pointant vers le plan conducteur supportant le PDMS, ici du silicium dopé très conducteur. Cependant cette mesure électrique doit prendre en compte le fait que les permittivités diélectriques du PDMS liquide ($\epsilon_1 = 2.8\epsilon_0$) et de la couche de PDMS réticulé ($\epsilon_2 = 2.7\epsilon_0$) sont légèrement différentes. Comme nous savons de plus que l'huile silicone vient gonfler le film de PDMS réticulé (voir le chapitre 5), la constante diélectrique effective doit être située entre les deux. Par sécurité, nous prendrons donc la constante de la couche égale à 2.75 ± 0.05. L'épaisseur directement lue sur la figure 3.25, $\tau' = 1330 \pm 2$ nm, donne alors la vraie épaisseur du PDMS réticulé, $\tau = \tau' \times 2.75/2.8 \approx 1306 \pm 26$ nm. L'incertitude est alors plus élevée en raison de l'incertitude sur les permittivités relatives des deux milieux. Cependant une telle incertitude peut être facilement levée en mesurant précisément ces permittivités, par exemple à l'aide d'un dispositif de mesures diélectriques (mieux connu sous le nom anglais de *dielectric test fixture*.

Effets sur la force

La partie 3.4.1 a décrit quels étaient les effets attendus de l'utilisation d'un capteur de distance absolue sur les forces statiques et dynamiques que l'on souhaite mesurer lors d'une expérience de dSFA. La figure 3.26 montre que l'équation (3.19) décrit bien la force statique mesurée par le capteur de force du dSFA : on a bien $F_{EL} = \alpha/D_{EL}$ (on rappelle qu'on doit avoir $\alpha = -\pi\epsilon RV^2$). On constate de plus que pour une polarisation de 1 V, pour laquelle la mesure de distance absolue est très précise même à plusieurs microns de distance sphère-plan, l'effet sur la force est négligeable pour D_{EL} plus grand que quelques centaines de nanomètres. Une mesure précise à la fois en distance absolue et en force est donc possible en coupant la polarisation lorsque D_{EL} est plus petit que 1 μm par exemple. L'autre possibilité est de garder la polarisation jusqu'au contact (ou du moins

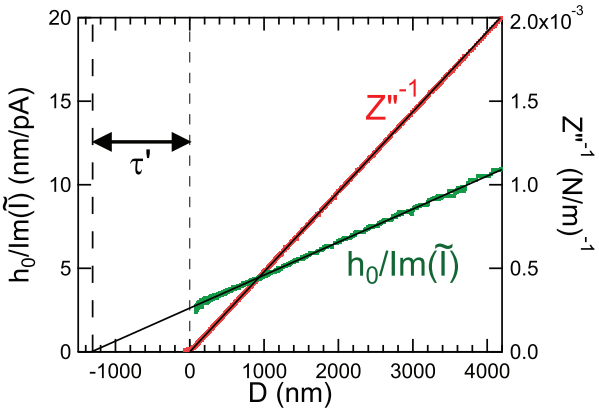


FIGURE 3.25 – Illustration de la mesure de l'épaisseur d'une couche de PDMS réticulé à l'aide du capteur de distance absolue. La mesure hydrodynamique ($Z^{"-1}$) donne la position du haut de la couche (l'interface solide-liquide, ici équivalente au plan de non-glissement), la mesure électrique la position du bas de la couche (c'est-à-dire la position du plan conducteur sur lequel est greffé le PDMS). Cependant la mesure directement lisible $\tau' = 1330 \pm 2$ nm doit être corrigée du rapport des permittivités diélectriques de la couche et du liquide. La vraie épaisseur du film vaut $\tau = 1306 \pm 26$ nm, la source principale d'incertitude étant alors liée à la détermination des permittivités.

jusqu'à quelques dizaines de nm du contact pour éviter le claquage du liquide diélectrique) puis de soustraire la composante électrique de la force,puisqu'elle est parfaitement décrite par l'équation (3.19).

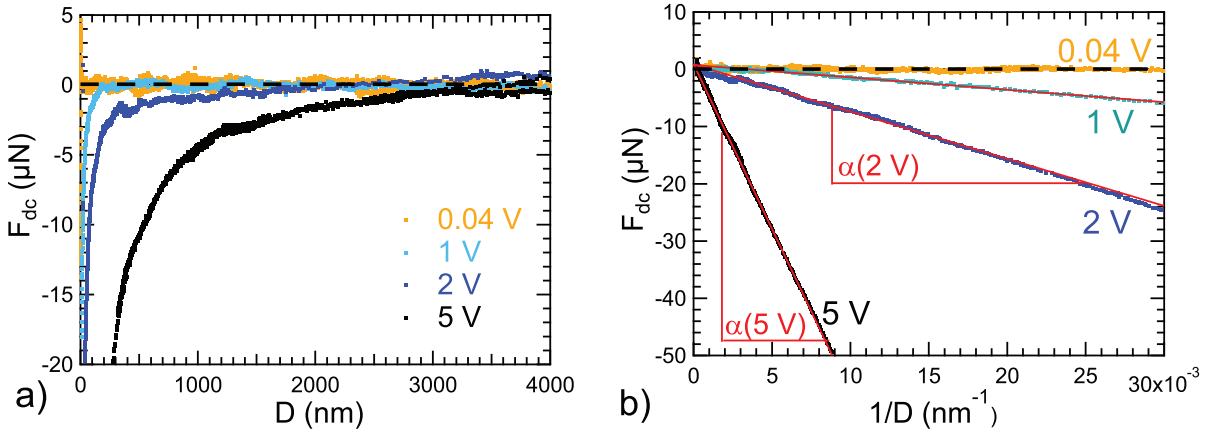


FIGURE 3.26 – Forces électrostatiques relevées durant l'expérience présentée sur la figure 3.24, corrigées des dérives linéaires en temps. Les forces, attractives, sont bien décrites par la formule $F_{dc} = \alpha/D_{EL} \approx \alpha/D$, comme on peut le voir sur la figure (b). Les pentes α obtenues par ajustement linéaire sur la figure (b) sont de plus conformes à l'équation (3.19), comme le montre la figure 3.28.

Pour voir l'effet de la polarisation sur l'impédance mécanique mesurée, ce qui en dSFA est l'effet le plus gênant, plaçons-nous à D suffisamment grand pour que la composante principale de l'impédance (corrigée du résiduel) soit la force de Reynolds (voir l'équation (2.4)). L'impédance mesurée vaudra donc, du fait de l'effet de raideur machine décrit en 3.3 :

$$Z_{Mes} = -\frac{\pi\epsilon R V^2}{D_{EL}^2} + \frac{(6\pi\eta\omega R^2)^2}{KD^2} + j\frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} = \frac{\beta}{D^2} + j\frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} \tag{3.25}$$

$$\beta = f(V) = -\pi\epsilon R V^2 + \frac{(6\pi\eta\omega R^2)^2}{K}$$

en négligeant la différence d'environ 2 nm entre D et D_{EL} lorsqu'ils sont tous deux grands.

Comme nous l'avons vu sur la figure 3.24, $Z^{"}_{Mes}$ obéit bien à la loi de Reynolds jusqu'à environ 10 nm. La déviation en-dessous de ces 10 nm provient de la déformation des surfaces de pyrex supportant la fine couche de métal, puisque la distance caractéristique D_C associée à cette déformation d'un massif est justement de quelques nm (par contre la distance de coupure D_n associée à la déformation de la couche compressible de

métal est picométrique, rendant cette déformation complètement négligeable ; ce cas précis a servi d'exemple dans la discussion présentée en 2.2.6). Nous reviendrons sur cet effet de déformation à la fin de cette partie.

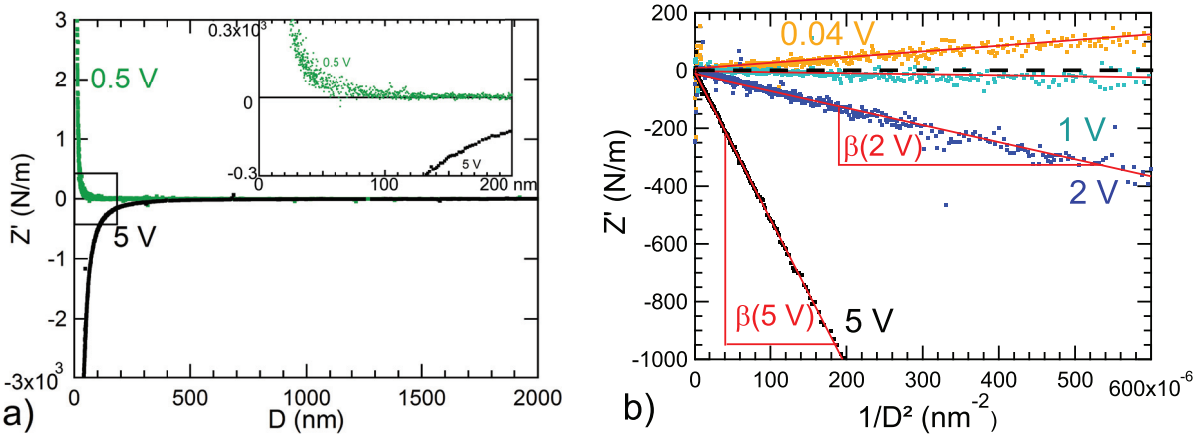


FIGURE 3.27 – Parties réelles de l'impédance mécanique Z' relevées durant l'expérience présentée sur la figure 3.24. (a) : comparaison entre la mesure à 0.5 et 5 V. A 0.5 V c'est l'effet de la « raideur machine » qui domine (voir la section 3.3), donnant une valeur de Z' positive, tandis qu'à 5 V c'est la « raideur électrique » (attractive donc négative) qui domine. On vérifie sur la figure (b) que, pour toutes les polarisations, Z' vaut bien $\beta/D_{EL}^2 \approx \beta/D^2$ à grande distance (faible confinement). Les pentes β obtenues par ajustement linéaire sur la figure (b) sont de plus conformes à l'équation (3.20), comme le montre la figure 3.28.

De plus, comme on a $D \approx D_{EL}$, on s'attend pour D plus grand que ces 10 nm environ à ce que Z'_{Mes} varie comme D^{-2} avec des pentes β différentes selon la différence de potentiel existant entre la sphère et le plan. La figure 3.27 montre que cela est effectivement le cas : à bas potentiel, Z'_{Mes} est positif ($\beta > 0$), car c'est la raideur machine qui domine ; à plus fort potentiel, la raideur électrique domine, et comme celle-ci est associée à une force attractive, β et donc Z'_{Mes} deviennent négatifs.

Comme pour la force statique, on peut s'affranchir de l'effet de la polarisation sur Z' en coupant la polarisation lorsque D devient trop petit. Cependant il est plus pratique de simplement soustraire cette raideur électrique à la partie réelle de l'impédance mesurée, car cette raideur électrique est toujours uniquement additive (cette raideur entre la sphère et le plan vient d'une force électrique qui agit en parallèle de la raideur élasto-hydrodynamique). Pour vérifier que l'on peut effectuer cette soustraction sur la force statique comme sur l'impédance mécanique, nous traçons sur la figure 3.28 les pentes des ajustements linéaires de F_{dc} vs. $1/D$ (c'est-à-dire α) et Z' vs. $1/D^2$ (c'est-à-dire β) en fonction de la polarisation sphère-plan effective (polarisation mesurée d'après les courants relevés, voir la figure 3.24 et la table 3.1). D'après les équations (3.19) et (3.25), on doit obtenir en traçant α et β vs. V_{Mes}^2 deux droites de pentes respectives a_0 et b_0, pentes qui doivent toutes deux être égales à $-\pi\epsilon R = -213\pm 2$ fF (femtoFarad). C'est effectivement le cas, puisque l'ajustement linéaire sur α vs. V_{Mes}^2 donne $a_0 = 219\pm 10$ fF et celui sur β vs. V_{Mes}^2 donne $b_0 = 209\pm 5$ fF. De plus, le tracé de α vs. V_{Mes}^2 donne bien une droite passant par le point (0,0), alors que pour β ce n'est pas le cas du fait de la raideur machine. En écrivant $\beta = b_0 V_{Mes}^2 + b_1$, on trouve que $b_1 = (6\pi\eta\omega R^2)^2/K$: l'intersection du tracé de β avec l'axe des ordonnées ou des abscisses est en fait une mesure assez précise de la raideur machine, que l'on trouve par cette méthode égale à $K = 940 \pm 140$ kN/m.

Le fait que le comportement de la force statique et de l'impédance mécanique soit parfaitement prédictible permet donc de travailler à polarisation même élevée (la limite ne provenant que du champ de rupture du milieu diélectrique séparant la sphère et le plan), puisque les effets de cette polarisation sur la force et l'impédance sont simplement additifs.

Si l'on retire l'expression théorique (3.19) à la force mesurée, il ne reste que du bruit, car il n'existe pas d'autres forces quasi-statiques tant que la sphère et le plan n'entrent pas en contact. De même, la formule (3.20) permet de parfaitement corriger les effets de la polarisation sur l'impédance hydrodynamique mesurée. Pour montrer l'efficacité de cette correction, nous l'effectuons sur l'impédance hydrodynamique relevée à 5 V (celle en noir sur la figure 3.27 (a)). Nous corrigeons aussi l'effet de raideur machine (en utilisant la valeur trouvée de 940 kN/m et l'équation (3.13)), et obtenons alors la figure 3.29.

On constate que $Z^{"}$ est alors peu modifiée par rapport à la loi de Reynolds, sauf à forts confinements, comme nous l'avions déjà remarqué sur la figure 3.24. Quant à Z', elle n'est pas nulle, car il existe encore une force dynamique élastique : c'est la réponse élastique du substrat de verre à la force visqueuse dynamique provenant du drainage du liquide, telle que décrite dans la partie 2.2.3. En fait, la figure 3.29 montre que l'impédance corrigée correspond parfaitement et sans paramètre ajustable à l'impédance hydrodynamique complexe attendue pour la déformation des surfaces de verre. Non seulement on retrouve bien la bonne « forme » de Z (avec en

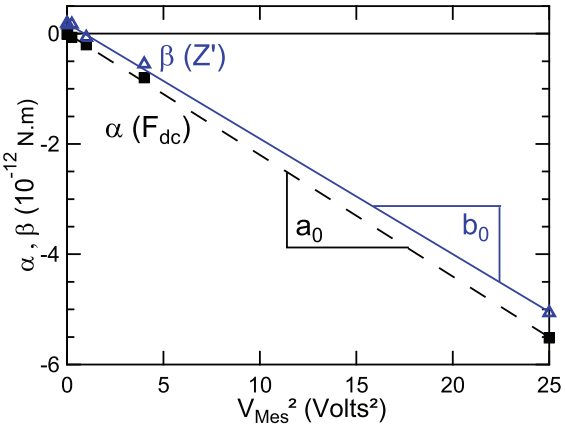


FIGURE 3.28 – Pentes α des fits linéaires des tracés de F_{dc} vs. $1/D$ (carrés pleins noirs), correspondant à la figure 3.26 (b), et pentes β des fits linéaires des tracés de Z' vs. $1/D^2$ (triangles vides bleus), correspondant à la figure 3.27 (b), en fonction de la différence de potentiel sphère-plan effective au carré. On rappelle que l'on doit avoir $\alpha = -\pi\epsilon RV^2$ (avec $D_{EL} \approx D$) et $\beta = -\pi\epsilon RV^2 + (6\pi\eta\omega R^2)^2/K$. On obtient bien deux droites en traçant α et β en fonction de la polarisation mesurée V_{Mes} au carré. La droite α vs. V_{Mes}^2 passe bien par zéro, tandis que β vs. V_{Mes}^2 ne passe pas par zéro. En notant $\alpha = a_0 V_{Mes}^2$ et $\beta = b_0 V_{Mes}^2 + b1$, on doit obtenir $a_0 = b_0 = \pi\epsilon R = 213\pm 2$ fF (femtoFarad), ce qui est la valeur déduite de la constante diélectrique de l'huile v20 utilisée ; l'ajustement linéaire sur les courbes en force quasi-statique donne $a_0 = 219\pm 10$ fF, celui sur les raideurs (Z') donne $b_0 = 209\pm 5$ fF. L'intersection de la droite provenant des raideurs avec l'axe des abscisses donne $b_1 = (6\pi\eta\omega R^2)^2/K$ ce qui donne une mesure de la raideur machine $K = 940 \pm 140$ kN/m.

particulier la loi de puissance en $D^{-2.5}$ pour Z' à faible confinement), mais en plus l'ajustement entre la fonction maîtresse g_k de la relation (2.27) et les mesures expérimentales se fait à l'aide d'un seul paramètre, la distance de coupure $D_C = 8R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$, dans laquelle tout est en fait connu, si bien qu'il n'y a en fait pas de paramètre ajustable. La valeur théorique de D_C est de 4.3 nm (R=2.86 mm, η=23 mPa.s, $\omega/2\pi$= 19 Hz et E^*=67.7 GPa le module du Pyrex ; attention ce module doit être divisé par 2 pour prendre en compte la déformation de la sphère et du plan), tandis que le meilleur ajustement de D_C à l'aide des mesures expérimentales donne $D_C = 4 \pm 0.5$ nm.

L'accord excellent entre théorie élasto-hydrodynamique et courbes mesurées et corrigées des effets électriques permet d'affirmer que, même lorsque la polarisation est élevée (12 à 120 millions de V/m !) et la raideur électrique dominante, l'effet sur l'impédance mécanique est si parfaitement prévisible qu'on peut encore accéder à la mesure précise de la déformation résiduelle d'un massif de verre par un liquide seulement 20 fois plus visqueux que de l'eau. Nous reviendrons en détail au chapitre 4 sur les implications de ces déformations quant à la rhéologie apparente des liquides confinés.

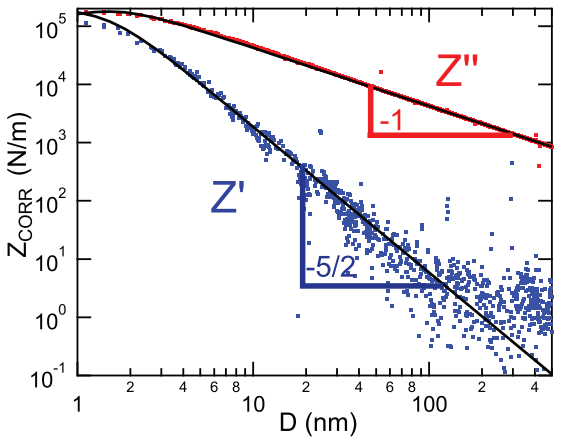


FIGURE 3.29 – Impédance hydrodynamique relevée lors de l'expérience de la figure 3.24 pour une polarisation de 5 V, après correction de la « raideur machine » et de la raideur électrique. On retrouve à grand D les lois de puissance en D^{-1} pour la partie imaginaire (signature d'un écoulement de drainage classique) et en $D^{-2.5}$ pour la partie réelle (signature de la déformation d'un massif, ici le pyrex, voir le chapitre 4).

Une autre illustration de cette correction aisée de la raideur électrique est présentée sur la figure 3.30, dans le cadre d'une mesure simultanée de l'épaisseur d'un film micrométrique de PDMS réticulé déposé sur silicium (c'est la même expérience que pour la figure 3.25) et de l'impédance élasto-hydrodynamique associée à sa déformation. Cette figure montre qu'on ne peut presque pas discerner une mesure acquise sans polarisation d'une mesure à 5 V, une fois que la raideur électrique a été corrigée. Cette mesure simultanée permet en outre d'accéder précisément au module de la couche supportée, selon l'équation (2.30), puisque la comparaison entre impédance théorique et mesurée fait apparaître la distance caractéristique associée à la déformation de la couche $D_{12} = \tau(4\eta\omega/E)^{1/3}$. Extraire de cette mesure le module E du film incompressible nécessite donc de connaître très précisément τ, ce qui est ici le cas, et donne ici $E = 1\pm$ 0.1 MPa. Nous reviendrons en détail sur une série de mesures de modules de films tels que celui-ci au chapitre 5.

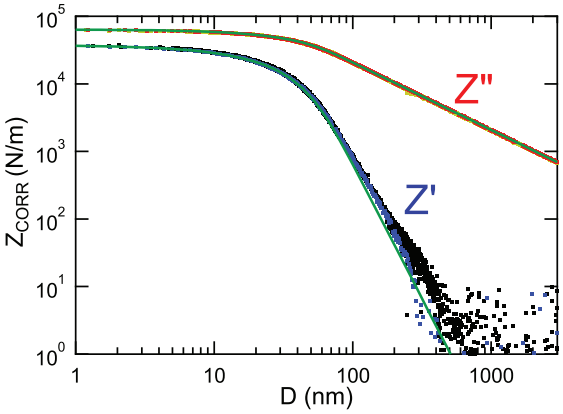


FIGURE 3.30 – Impédance hydrodynamique relevée lors de l'expérience de la figure 3.25 pour des polarisations imposées (pouvant légèrement différer des polarisations effectives) de 0 (courbe noire pour Z' et jaune pour $Z"$) et 5 V (courbe bleue pour Z' et rouge pour $Z"$), après correction de la « raideur machine » et de la raideur électrique. Les impédances imaginaires sont indiscernables quel que soit D, les parties réelles le sont aussi pour D plus petit que quelques centaines de nm (après, Z' est de toute façon dans le bruit). On a superposé en lignes continues vertes les expressions théoriques de l'impédance d'une couche mince incompressible déposée sur un substrat infiniment rigide (la rigidité non infinie du substrat réel explique le petit désaccord théorie-expérience sur Z' à D plus grand que quelques centaines de nm). La superposition se fait en ajustant $D_{1/2}$ (voir l'équation (2.30), ce qui revient à translater la courbe verte sur le tracé en log-log. On trouve $D_{1/2} = 47 \pm 1$ nm, ce qui pour l'épaisseur mesurée (voir la figure 3.25) du film $\tau = 1306 \pm 26$ nm, un liquide de viscosité 96± 2 mPa.s et une fréquence d'oscillation de la sphère de 19 Hz donne un module du film de 1.0± 0.1 MPa.

Conclusion de la section 3.4

Le capteur de distance absolue ici présenté permet donc de mesurer avec une précision de quelques nanomètres et sans besoin de référence (telle que la position du contact sphère-plan) la position de deux surfaces conductrices l'une par rapport à l'autre, ici une sphère et un plan. La réalisation relativement simple de ce capteur (deux surfaces métallisées ou naturellement conductrices, l'une étant polarisée et l'autre servant à la mesure du courant généré par l'oscillation de la distance inter-surfaces) a été implémentée sur le dSFA de l'équipe liquides et interfaces de l'Institut Lumière Matière.

La caractérisation de ce capteur a été effectuée dans un cas « témoin » où la position des deux surfaces était aussi accessible par la mesure de l'impédance hydrodynamique ; cependant la finesse des mesures électriques, peu bruitées et réalisables sur une gamme de distance de plusieurs micromètres, a montré que même ce cas simple présentait un intérêt *per se*, puisque la comparaison entre les mesures électriques et hydrodynamiques a révélé la présence de couches de liquide immobilisées près des parois, démontrant ainsi une application de ce capteur à l'étude des conditions aux limites hydrodynamiques. Ce capteur est d'ailleurs particulièrement adapté à la mesure de longueurs de glissement (voir la sous-section 2.1.2) même nanométriques. En effet, avec ce capteur il n'est plus besoin de mesurer l'impédance hydrodynamique jusqu'au contact (ce qui rend la mesure extrêmement sensible à toute contamination même nanométrique) mais seulement de comparer le zéro hydrodynamique (donné par $Z"$ à D grand devant la longueur de glissement, cf. eq.(2.11)) au zéro électrique.

Une autre application directe a aussi été présentée : c'est la mesure simultanée de l'épaisseur et de la réponse mécanique d'un film d'élastomère supporté, application qui fera l'objet du chapitre 5.

Nous avons aussi montré sur ces deux exemples que le seul effet indésirable de l'emploi de ce capteur était, comme prévu, l'apparition de forces statiques et dynamiques, qui sont soit négligeables à polarisation

faible (mais suffisante pour mesurer la distance entre les surfaces conductrices avec une grande précision), soit parfaitement décrites par des expressions théoriques simples et donc soustractibles, même pour des champs électriques de plusieurs millions de Volts par mètre. En particulier, l'impédance mécanique corrigée des effets électriques devient indiscernable d'une mesure à 0 V, et permet même de retrouver des effets aussi fins que la déformation du substrat de verre supportant les couches conductrices, effet qui fera l'objet du chapitre 4.

Nous pouvons enfin noter qu'il existe de nombreuses autres applications de ce capteur, par exemple l'étude de liquides sous polarisation, comme les liquides ioniques [130] ou ceux susceptibles de présenter de l'électrostriction. Le couplage avec la mesure élasto-hydrodynamique se révèlerait alors particulièrement intéressante, ne serait-ce que pour la mesure de viscosité à divers confinements et/ou champs électriques. Une autre application intéressante à tester est la mesure de l'élasticité sous polarisation de brosses de polyélectrolytes, dont il a déjà été montré que la friction (entre deux brosses en contact) pouvait être contrôlée par un champ électrique [131, 132].

Conclusion

L'ensemble des développements expérimentaux et instrumentaux présentés dans ce chapitre ont permis de corriger les effets qui distordaient les impédances élasto-hydrodynamiques mesurées lors des expériences qui vont être exploitées aux chapitres suivants. La caractérisation fine puis le retrait des erreurs systématiques en question (raideur machine et recopiage principalement), ainsi que le retrait des autres erreurs déjà connues (dérives en temps et dissipation résiduelle) ont en particulier permis de gagner plusieurs ordres de grandeur sur la mesure de l'impédance élasto-hydrodynamique. Sans cette précision, nous n'aurions pas pu montrer que la réponse apparemment complexe de liquides simples confinés était en fait due à la déformation des surfaces confinantes de verre (voir le chapitre suivant), ni mesurer précisément le module visco-élastique de films d'élastomères ultra-minces (voir le chapitre 5). L'implémentation d'un capteur de distance absolue très précis a aussi été essentiel à la précision des mesures sur films minces, la mesure d'impédance seule étant insuffisante et nécessitant une mesure d'épaisseur d'autant plus précise que le film est mince. Ce capteur facilite aussi le déroulement des expériences de dSFA en fournissant à l'expérimentateur la position de la sphère par rapport au plan, ce qui facilite l'approche initiale de la sphère tout en évitant les contacts non désirés. Ce capteur pourra de plus être utilisé pour de nombreuses autres expériences, en particulier pour étudier les conditions aux limites hydrodynamiques.

Bilan

- **Il est possible d'atteindre une très grande finesse dans les mesures de dSFA. Pour cela, il faut faire très attention à la calibration de la machine (en particulier concernant la réponse des bilames porte-plan et porte-sphère), à la préparation des expériences et à la reconstruction des signaux.**

- **Nous avons mis en place un nouveau capteur permettant la détection très fine de surfaces éventuellement enterrées, ce qui permet une lecture *in-situ* de l'épaisseur de couches adsorbées (liquide contre les parois par exemple) ou déposées (films solides par exemple). Ce dernier point est essentiel pour l'interprétation des mesures mécaniques sur films minces.**

Chapitre 4

Effet du confinement élastique sur des liquides simples

Introduction : rhéologie des liquides confinés

La correction fine des erreurs systématiques se présentant lors des expériences de dSFA nous a permis de mesurer avec une grande précision les impédances hydrodynamiques Z en présence de films minces déposés. Toutefois, avant de tester ces films, nous avons mesuré l'impédance hydrodynamique pour un liquide confiné entre des surfaces de pyrex « nues ». Nous avons alors observé la présence d'une réponse élastique même en l'absence de films mous et une déviation de $Z^{"}$ par rapport à la loi de Reynolds lorsque D était très petit.

Une interprétation rhéologique « classique », ne tenant pas compte des déformations des parois (qui sont la vraie cause de Z' et de l'écart de $Z^{"}$ à la loi de Reynolds), donnerait des résultats surprenants : lorsque le confinement du film liquide atteint quelques dizaines de nanomètres, les quatre liquides simples testés (deux polaires et deux non-polaires) semblent présenter une réponse élastique en plus de leur réponse visqueuse. À des confinements plus importants encore, la viscosité apparente des liquides testés semble diminuer.

Il est vrai qu'à ces échelles de confinement nanométrique, de nombreux groupes prédisent ou observent des changements de propriétés mécaniques des liquides, dus à la frustration géométrique des molécules de liquide ainsi qu'à l'interaction entre parois et liquide par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Parmi ces changements de propriétés, trois effets majeurs se dégagent, que ce soit pour les liquides polaires ou non-polaires et ce même pour des liquides simples (de petite taille moléculaire et au comportement Newtonien en volume) : la présence de forces oscillantes en fonction du confinement D, traduisant un ordre à grande distance du liquide (organisé en couches) qui se manifeste usuellement pour D de l'ordre de plusieurs tailles moléculaires [133, 134] ; des changements de viscosité du liquide, monotones [8, 9, 12] ou oscillants [11, 13, 14], toujours pour les mêmes échelles de confinement ; enfin, ces changements de viscosité sont souvent associés à l'apparition d'une réponse élastique globalement croissante lorsque D diminue[8, 10, 13].

Toutefois, l'accord sur les changements de comportement visco-élastique n'est pas obtenu au sein de la littérature : d'autres groupes ne mesurent pas de changement de viscosité ou d'apparition de réponse élastique même à fort confinement [16, 17, 18] et même lorsque de tels changements surviennent, ils surviennent pour des échelles de confinements différentes selon les expériences ou simulations. Notons que dans le cas de l'eau, certains groupes annoncent des changements de viscosité jusqu'à 7 ordres de grandeur [15] tandis que d'autres n'observent peu ou pas de modifications mesurables de ce même paramètre [135, 19, 20].

De manière générale, cette question des propriétés des liquides confinés, bien que relativement ancienne, n'a toujours pas reçu de réponse satisfaisante. Si nous ne discuterons pas directement de la physique des liquides confinés, nous montrerons l'importance des déformations des parois sur la rhéologie apparente de ces liquides, notamment leur omniprésence. Même en cas de surfaces très rigides, les effets de ces déformations en termes de forces peuvent être dramatiques sous certaines conditions (distance caractéristique D_C suffisamment grande), auquel cas ils peuvent complètement distordre voire masquer les mesures de propriétés rhéologiques des liquides ultra-confinés, aux échelles mêmes de confinement où certains groupes mesurent des changements de ces propriétés.

Notons qu'à notre connaissance, ces effets de déformation sur les liquides confinés n'ont jamais été pris en compte lors des expériences de nanorhéologie, sauf sur des surfaces ultra-molles telles que des caoutchoucs ou des bulles [23, 25], ainsi que lors des études de liquides adsorbés par F. Auslender et M. Trifa [27, 28, 29, 30]. Mais dans ce dernier cas, la constance des propriétés rhéologiques des liquides confinés utilisés mais non adsorbés n'a pas été étudiée, et l'accord quantitatif entre propriétés mécaniques et mesures n'a été obtenu que pour les parois de verre, et non pour les couches adsorbées.

Nous montrerons dans une première section de ce chapitre l'effet précis de la non-prise en compte des

déformations sur la rhéologie des liquides étudiés. Puis nous montrerons dans un deuxième temps que nos mesures expérimentales peuvent être parfaitement interprétées dans le cadre de la théorie élasto-hydrodynamique développée dans [31] et que nous avons présentée dans la section 2.2 de ce manuscrit, et ce sans qu'il soit besoin de modifier en quoi que ce soit la réponse intrinsèque des liquides étudiés (pas de changement de viscosité ni de réponse élastique due au liquide lui-même). Nous pourrons alors parler de « **confinement élastique** », puisque le liquide est alors confiné par des parois déformables. En prenant en compte ce confinement élastique, nous pouvons expliquer le comportement du liquide à tous les degrés de confinement et ce sans paramètre ajustable. Nous verrons ensuite que, si les déformations en question sont de taille sub-nanométrique, leurs effets en forces sont susceptibles de totalement dominer les possibles changements de rhéologie des liquides étudiés, ce qui invite à se poser systématiquement la question de ces mêmes effets dans les expériences de nanorhéologie, dont celles évoquées dans cette introduction.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont donné lieu à un article publié dans le volume 111, numéro 21 de la revue *Physical Review Letters*.

4.1 Module de cisaillement apparent

Nous avons testé la rhéologie sous confinement de deux liquides polaires, obtenus par mélange de glycérol et d'eau ultra-pure (Millipore DirectQ-3), et de deux liquides non-polaires, des huiles silicones de PDMS (47v20 et 47v100, Melpro Rhodorsil). Ces liquides ont été déposés entre une sphère et un plan de pyrex montés sur le dSFA en configuration « en goutte ».

En l'absence de glissement aux parois (qui n'est pas attendu ici car les liquides utilisés mouillent les parois) et en **supposant des parois rigides**, on rappelle que l'on peut définir le module de cisaillement complexe du liquide, qu'il soit ou non Newtonien :

$$G^*(\omega) = G'(\omega, D) + jG''(\omega, D) = Z(\omega, D)\frac{D}{6\pi R^2} \tag{2.12}$$

On rappelle aussi que pour un liquide Newtonien, le module de cisaillement est imaginaire pur, égal au produit $\eta\omega$ de la viscosité du liquide par la pulsation des sollicitations mécaniques.

La figure 4.1 montre les résultats obtenus en termes de module de cisaillement pour deux approches et retraits de la sphère par rapport au plan, lorsqu'un mélange eau-glycérol (liquide simple Newtonien lorsqu'étudié en volume) de viscosité 25 mPa.s a été utilisé. **Attention, cette représentation n'est pas rigoureuse, car elle ne tient pas compte des déformations des parois qui sont présentes**. Nous la présentons pour montrer au lecteur quel est l'effet précis de la non-prise en compte des déformations sur la rhéologie apparente d'un liquide simple.

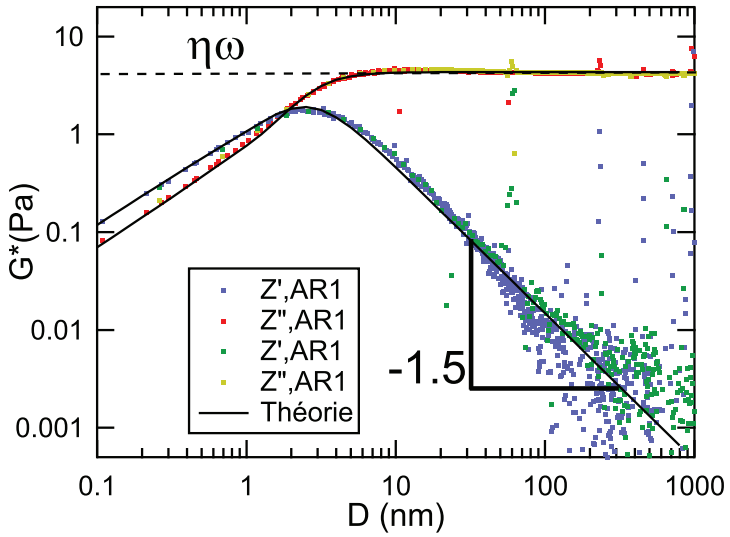


FIGURE 4.1 – Module de cisaillement **apparent** d'un mélange d'eau et de glycérol confiné entre une sphère et un plan de pyrex. Le module apparent est obtenu par l'expression $G^* = Z \times D/(6\pi R^2)$, qui suppose des parois rigides, ce qui nous le montrerons n'est pas rigoureusement le cas. On rappelle qu'un liquide purement Newtonien a un module de cisaillement imaginaire pur de module $\eta\omega$. Les points colorés sont les données expérimentales obtenues pour deux approches et retraits (AR) de la sphère par rapport au plan ; les traits noirs correspondent à la distorsion sur le module apparent créée par la déformation des surfaces, et ce sans paramètre ajustable.

Nous pouvons tout d'abord constater la parfaite reproductibilité des résultats, tant entre une approche et un retrait de la sphère qu'entre deux séries d'approche-retrait successives.

On distingue clairement deux régimes :

- à faible confinement (grand D) la réponse apparaît bien comme celle d'un liquide Newtonien de viscosité constante ($G^* = j\eta\omega$). Cependant une petite partie réelle, c'est-à-dire une réponse élastique du système, existe et ce quel que soit le confinement. Ce module élastique semble varier comme $D^{-1.5}$;
- à fort confinement ($D \lesssim 10$ nm) la partie visqueuse du module de cisaillement diminue, comme si le liquide devenait moins visqueux. De plus la partie élastique semble atteindre un maximum puis rediminuer lorsque D diminue. Son amplitude est du même ordre de grandeur que la partie visqueuse.

4.2 Impédance élasto-hydrodynamique

4.2.1 Examen des erreurs systématiques

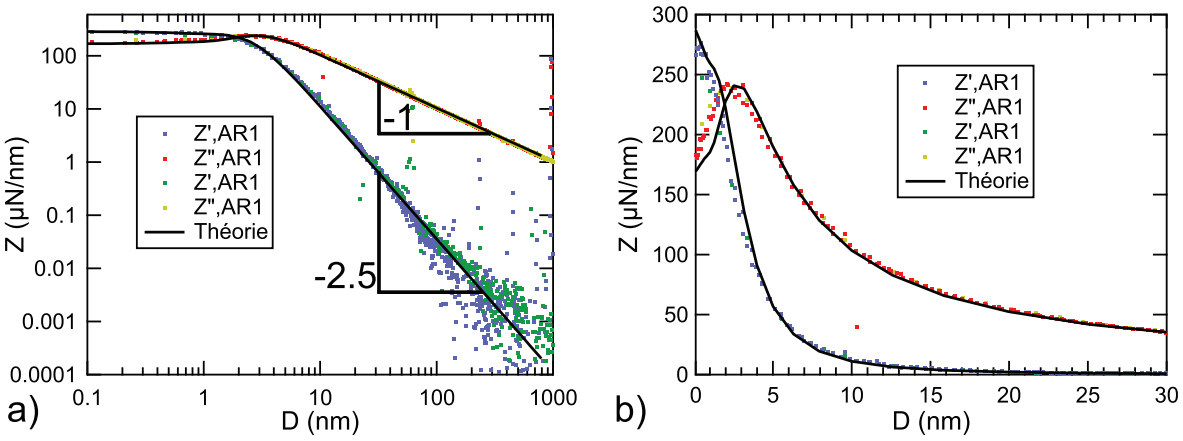


FIGURE 4.2 – Impédance hydrodynamique Z en fonction de la distance sphère-plan D pour un mélange eau-glycérol de viscosité 25 mPa.s confiné entre deux surfaces de pyrex. Les points colorés sont les données expérimentales obtenus pour deux approches et retraits (AR) de la sphère par rapport au plan ; les traits noirs correspondent à la réponse élasto-hydrodynamique attendue pour un liquide de viscosité constante quel que soit le confinement, confiné entre deux surfaces homogènes et de même module d'Young (voir la section 2.2.3). Cette réponse théorique ne dépend que d'une fonction maîtresse universelle et de paramètres mesurés indépendamment (cf. éq. (2.27)) : **la correspondance entre expérience et théorie se fait donc sans paramètre ajustable.**

Pour mieux comprendre le comportement complexe obtenu pour le mélange eau-glycérol présenté sur la figure 4.1, nous représentons sur la figure 4.2 les mêmes données cette fois-ci sous forme d'impédance hydrodynamique, représentation qui nous permet de détecter la présence d'éventuelles erreurs systématiques pouvant affecter le module de cisaillement complexe apparent.

Pour les figures présentées dans ce chapitre, toutes les erreurs systématiques connues ont été soit évitées, soit corrigées. On s'est assuré qu'elles étaient bien corrigées en utilisant les méthodes suivantes :

- l'effet de la non-linéarité de la relation entre déflexion du plan et tension mesurée a été évité en travaillant à faible amplitude d'excitation de la sphère et en contraignant le signal optique entre +1 V et -1 V 3.2.1. Le fait que l'impédance hydrodynamique Z (ratio entre la force, qui doit être linéaire avec h_0, et h_0 lui-même) soit indépendante de l'amplitude d'oscillation de la sphère (tant qu'elle n'est pas trop grande) assure que la non-linéarité n'intervient pas ;
- l'effet de « recopiage » dû à la mauvaise calibration du bilame porte-plan a été prévenu en calibrant très soigneusement la réponse du bilame porte-plan avant la série d'expériences (pour le processus de calibration, voir la partie 3.2.2). Notons que les effets d'un « recopiage » seraient facilement visibles sur la partie réelle de l'impédance hydrodynamique Z' qui alors présenterait une pente -1 en échelle log-log aux grandes valeurs de D (voir la figure 3.6) ;
- la dérive des signaux statiques affecte la mesure de l'écartement entre la sphère et le plan. Les effets sur la force statique n'interviennent pas ici car seuls les résultats dynamiques sont utilisés. La superposition des signaux d'impédance à l'approche et au retrait de la sphère assure la correction de cet effet de dérive en distance (voir la figure 2.24 pour une illustration de cet effet) ;
- la dissipation résiduelle est corrigée selon le protocole décrit en 2.3.5 et dans [122]. Le fait que Z" retrouve la loi de Reynolds à grand D assure la bonne correction de la dissipation résiduelle ;

– enfin, l'effet de « raideur machine » 3.3 a été tout d'abord minimisé en utilisant la configuration « en goutte » du SFA, puis supprimé en la mesurant précisément à l'aide du protocole décrit dans la section 3.3. La correction de cet effet est assurée par la disparition de la loi de puissance de la partie réelle de l'impédance hydrodynamique Z' en D^{-2} à grands D.

Nous pouvons constater qu'aucune de ces erreurs n'est détectable sur la figure 4.2 et qu'aucune ne peut expliquer les comportements observés sur cette figure, notamment la loi de puissance en $D^{-2.5}$ suivie par Z' à grands D.

4.2.2 Confrontation avec la théorie élasto-hydrodynamique

La réponse visco-élastique apparente du liquide provient en fait de la déformation des parois confinantes (en verre pyrex) sous l'effet de la pression que le liquide exerce sur elles. C'est l'effet du « **confinement élastique** », où un liquide est confiné entre des parois déformables élastiquement et où cette déformation a des effets mesurables. La partie 2.2.3 de ce manuscrit a présenté les calculs à effectuer pour obtenir la réponse d'un liquide confiné entre des parois homogènes élastiques, en particulier sous forme d'une impédance hydrodynamique dépendant d'une fonction maîtresse $g_k(x)$, dépendant elle-même d'un paramètre adimensionnel x qui est le rapport entre la distance sphère-plan D et une distance caractéristique D_C. D_C dépend des paramètres mécaniques du liquide et des surfaces élastiques. Nous rappelons ici cette expression :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_C} g_k\left(\frac{D}{D_C}\right) ; D_C = 8R\left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} \tag{2.27}$$

Pour voir si l'impédance hydrodynamique de la figure 4.2 peut être décrite par l'expression (2.27), il suffit de générer la fonction maîtresse $g_k(x)$ et de la translater en échelle log-log pour voir si on peut la faire correspondre au cas expérimental.

En réalité, tous les paramètres dimensionnels dont dépend l'impédance hydrodynamique théorique de l'expression (2.27) sont connus : ainsi, le tracé de l'impédance hydrodynamique théorique sur la figure 4.2 a été fait **sans aucun paramètre ajustable.**

En effet, le rayon de la sphère est mesuré après l'expérience à l'aide d'un micromètre « palmer » (qui nous donne une résolution d'environ 1 à 2% sur les rayons des sphères, du fait de leur très légère mais inévitable asymétrie), la fréquence d'oscillation de la sphère est imposée et vérifiée de manière extrêmement précise par les détections synchrones SR830 et le module d'Young des surfaces confinantes de pyrex est donné par le fournisseur du plan et de la sphère (il s'agit de verre Schott Borofloat, de module d'Young 64 GPa et de coefficient de Poisson 0.2). Attention, comme la sphère et le plan sont composés du même matériau, il faut ajouter leurs déformations. En considérant que leur module d'Young réduit est le même (il s'agit du même matériau, même si la sphère a été obtenue par refonte d'un barreau), il suffit simplement de diviser le module du pyrex par 2 dans l'expression (2.27). Ce calcul est en fait direct en considérant la linéarité de l'équation (1.10).

Enfin, la viscosité du liquide (considérée comme constante quel que soit le confinement dans la théorie développée en section 2.2) est mesurée par le dSFA lors de toute expérience, car elle est le seul facteur inconnu dans l'expression de Z" à grand D qui vaut $6\pi\eta\omega R^2/D$. En pratique, un fit de $Z"^{-1}$ vs. D donne un coefficient directeur déterminé de manière très précise, ce qui nous donne une résolution sur la viscosité d'environ 2 à 4% (la précision sur le rayon de la sphère joue le rôle de facteur limitant).

Afin de confirmer que la théorie élasto-hydrodynamique explique totalement les résultats des figures 4.1 et 4.2, nous avons de plus fait varier les paramètres de l'expression (2.27). Afin d'optimiser les expériences, nous avons choisi de faire varier la viscosité du liquide, car cela permet par la même occasion d'étudier la réponse d'autres types de liquide, notamment des liquides non-polaires, ici des huiles silicones de PDMS v20 et v100 (Bluestar Silicones). Pour une variation des autres paramètres (fréquence d'oscillation de la sphère et module d'Young des surfaces) on peut se reporter aux travaux de S. Leroy [32, 34].

L'accord entre théorie élasto-hydrodynamique et mesures expérimentales a été obtenu dans tous les cas et ce pour des confinements de quelques angströms à quelques micromètres, comme le montre la figure 4.3. Notons que l'accord avec la théorie est conservé jusqu'à ce que Z' tombe dans le niveau de bruit (soit à D valant de 1 à quelques micromètres selon l'expérience), ce qui donne un excellent accord sur 3×6 décades. Si les figures présentées dans ce chapitre présentent des résultats à des confinements inférieurs au nanomètre, nous ne basons pas notre analyse sur ces données, car nous savons qu'à ces échelles la rugosité des surfaces de pyrex (de 0.2 à 0.5 nm RMS chacune) intervient fortement. Cependant le bon accord avec la théorie, même à ces échelles, nous a incité à laisser ces données représentées, qui doivent rester purement indicatives.

Nous pouvons aussi noter qu'un excellent accord entre mesures et théorie élasto-hydrodynamique a aussi été obtenu lorsque nous avons sollicité avec de l'huile v20 des surfaces de pyrex recouvertes de chrome et de platine (voir la partie 3.4.2 et en particulier la figure 3.29). Notons que pour cette expérience, les couches de métal sont suffisamment fines pour que leurs déformations ne soient pas prises en compte (voir la discussion dans 2.2.6).

Le tableau 4.1 donne les différents paramètres de chaque expérience. Le très bon accord entre théorie et mesures peut être ici constaté par la correspondance entre la distance caractéristique calculée par les paramètres

de l'expérience (mesurés indépendamment) et la distance caractéristique obtenue par le meilleur fit de Z. Quel que soit le liquide, la différence entre le D_C théorique et celui obtenu par ajustement est de moins de 1 nm, ce qui est l'incertitude typique quant à l'origine des distances (c'est-à-dire à la position du contact ou, ce qui est équivalent ici s'il n'y a pas de couches de liquide adsorbées, du zéro hydrodynamique). Cette incertitude provient principalement du fit de $Z^{"-1}$ vs. D qui à grande distance D donne une droite pointant vers cette origine des distances.

Liquide	Eau-glycérol (a)	Eau-glycérol (b)	v20	v100
R (mm)	3.25 ± 0.04	3.59 ± 0.04	3.28 ± 0.03	3.39 ± 0.03
η (mPa.s)	24.9 ± 1	35 ± 0.9	22.9 ± 0.6	104 ± 2
D_C théorique (nm)	5.2 ± 0.2	7.2 ± 0.2	5.0 ± 0.2	14.0 ± 0.3
D_C ajustée (nm)	5.5 ± 1	7.6 ± 1	4.3 ± 1	14.1 ± 1

TABLE 4.1 – Données expérimentales pour les mesures effectuées sur les 4 liquides présentés dans ce chapitre. Les rayons des sphères servant au confinement sont mesurés à l'aide d'un micromètre palmer. Les viscosités η des liquides en volume (c'est-à-dire non confinés) sont obtenues à partir du module de cisaillement à large distance (faible confinement) $G" = \eta\omega$. Toutes les expériences ont été menées à 19 Hz. La distance caractéristique D_C théorique est calculée à partir de l'expression (2.27) en supposant un module d'Young des surfaces confinantes de 64 GPa et un coefficient de Poisson $\nu = 0.2$. La distance caractéristique D_C ajustée est obtenue par translation de la fonction maîtresse $g_k(x)$ dans un graphe en log-log et ajustement sur le tracé expérimental de $Z(D)$.

Une autre manière de voir l'excellent accord entre théorie et mesures expérimentales pour les 4 liquides étudiés est de superposer les 4 courbes d'impédance hydrodynamique en les adimensionnalisant (afin de retrouver $g_k(D/D_C)$). La figure 4.4 montre que la superposition est excellente sur les 3 décades de confinement étudiées et sur les 6 décades d'impédance ; cependant il faut noter que lorsque $D \gtrsim 10D_C$ l'incertitude sur Z' atteint presque 100%, et ce en raison du niveau de bruit qui est d'environ 0.001 à 0.0001 μN/nm. Malgré ce bruit, la moyenne des mesures reste encore conforme à la théorie jusqu'à plus de $100D_C$, soit ici plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres.

4.2.3 Cas des très forts confinements

Pour savoir si les propriétés mécaniques du liquide ont changé en raison du confinement, confrontons les mesures expérimentales à leur ajustement théorique. Tout d'abord, l'accord parfait jusqu'à des confinements d'environ 3 nm montrent que la rhéologie mesurée des 4 liquides est parfaitement expliquée par les déformations du solide en considérant **un liquide Newtonien de viscosité constante**. En-dessous de ces 3 nm environ, nous conservons un bon accord qualitatif, comme le montre la figure 4.3 ou encore la figure 4.2 (b). Toutefois, il existe un léger désaccord quantitatif, qui reste très faible : par exemple, pour le mélange d'eau et de glycérol n°1 (viscosité 25 mPa.s), la figure 4.2 (b) montre que la différence entre mesure théorique et expérience ne dépasse pas les 10% lorsque $D < 3$ nm.

S'il apparaît tentant d'expliquer ce léger écart par un changement des propriétés du liquide, il est cependant délicat d'en tirer des conclusions quantitatives. Tout d'abord, la géométrie sphère-plan implique que la couche de liquide sollicitée sera de différentes épaisseurs en fonction de la distance à l'axe de symétrie du système r. Il faudrait alors réécrire l'équation (2.22) en prenant en compte une dépendance radiale de la viscosité à forts confinements.

De plus, la saturation de Z à fort confinement est associée à la saturation de l'indentation u_0 de la sphère et du plan à la valeur h_0, comme le montre la figure 2.13 (c) du chapitre 2. À cette saturation de l'indentation est associée un élargissement et un aplatissement du profil de pression qui devient quasiment constant sur une distance radiale $\sqrt{2RD_C}$ (cf. figure 2.13 (a)). La conséquence est que pour $r < \sqrt{2RD_C}$, le liquide ne coule presque plus, ce que montre la figure 2.13 (b) et de manière plus imagée la figure 2.7.

Ceci signifie que pour la zone où l'épaisseur du film est inférieure à D_C, le liquide n'est plus sollicité dynamiquement, et seul le liquide situé suffisamment loin de l'apex de la sphère coule. Cette ségrégation de l'écoulement, représentée sur la figure 2.7 par le ressort au centre (le liquide n'y coule pas et transmet intégralement les efforts au plan qui se déforme) et les amortisseurs à l'extérieur (là où coule le liquide), montre qu'en fait on ne peut pas obtenir d'informations rhéologiques du liquide qui est effectivement confiné à $D < D_C$.

Cette conclusion est très importante, car elle doit être prise en compte pour toute expérience de nanorhéologie, où l'expérimentateur doit s'assurer qu'il sollicitera effectivement son liquide confiné et non les surfaces confinantes. En particulier, cet effet de confinement élastique vient masquer les possibles changements de viscosité du liquide. Ainsi, la rhéologie du liquide très confiné (à $D < D_C$) devient non seulement dominée, mais même masquée par l'effet du confinement élastique. Une exception à cette règle pourrait hypothétiquement survenir en cas de très forte diminution de la viscosité du liquide, auquel cas ce dernier se remettrait à couler puisque D_C serait lui-même changé.

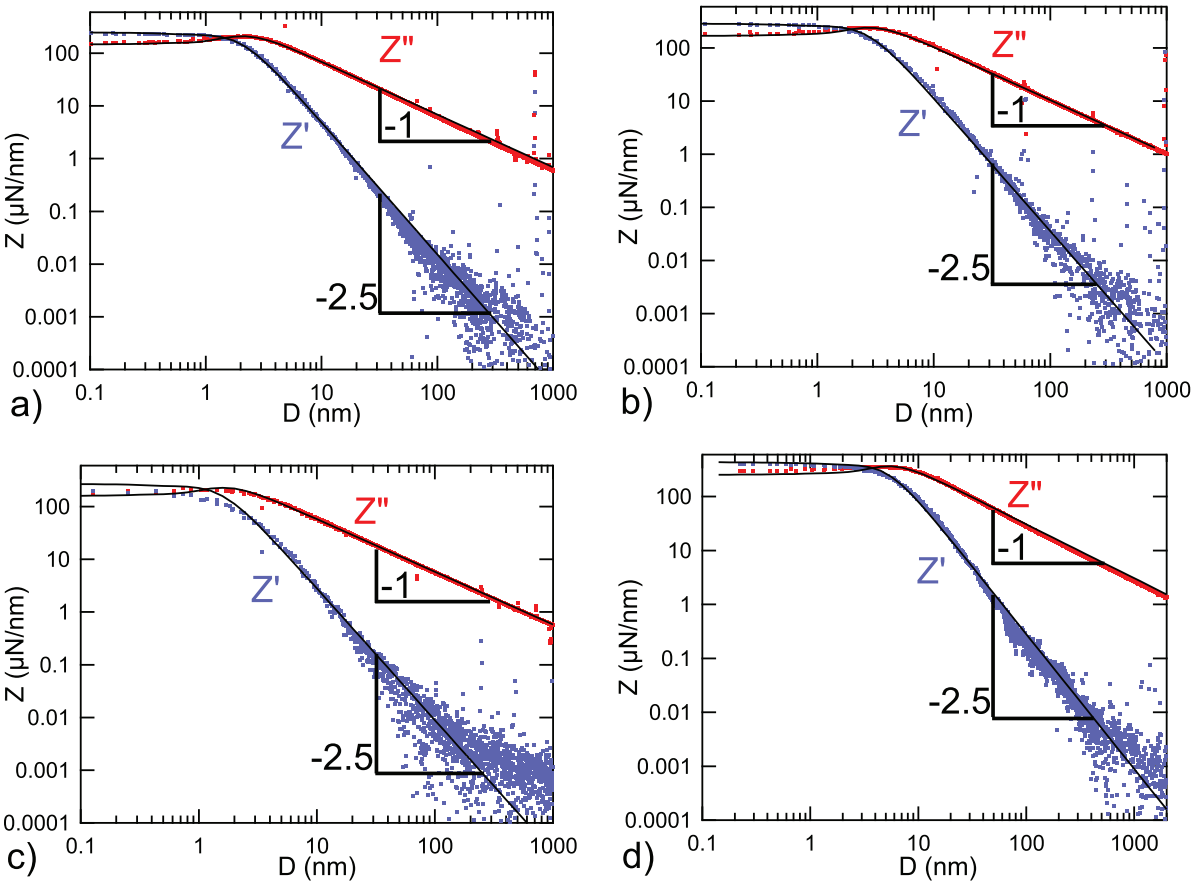


FIGURE 4.3 – Meilleurs ajustements des courbes théoriques (c'est-à-dire $g_k(x)$ translaté en échelle log-log) sur les mesures expérimentales d'impédance hydrodynamique $Z(D)$. Les paramètres de ces expériences et les résultats des ajustements sont donnés dans le tableau 4.1. La figure (a) correspond au mélange eau-glycérol (a) (de viscosité 24.9 mPa.s) ; la figure (b) au mélange eau-glycérol (b) (de viscosité 35 mPa.s) ; la figure (c) à l'huile silicone v20 et la (d) à l'huile silicone v100.

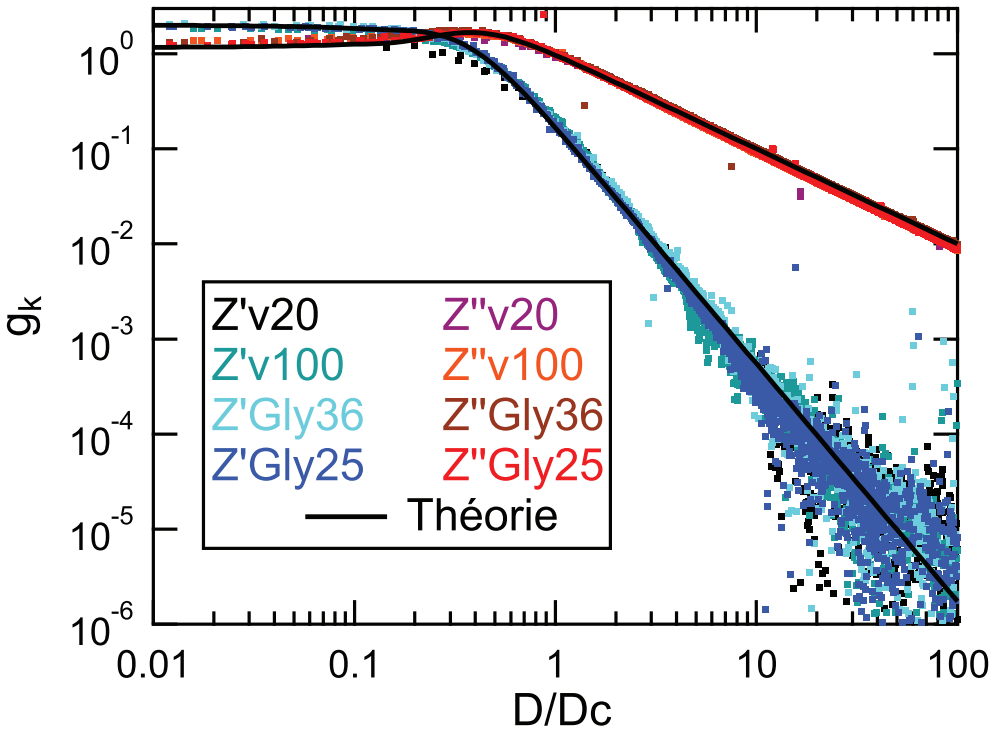


FIGURE 4.4 – Impédances hydrodynamiques adimensionnalisées (selon l'expression (2.27) afin d'obtenir $g_k = Z \times D_C/6\pi\eta\omega R^2$) en fonction du confinement adimensionnalisé D/D_C pour les 4 liquides étudiés dans ce chapitre. La courbe théorique correspond à la fonction maîtresse adimensionnelle g_k obtenue par résolution de l'équation élasto-hydrodynamique (2.22)dans le cas d'un liquide Newtonien de viscosité constante confiné entre des parois homogènes.

Notons aussi que l'avancée ou le retrait quasi-statique de la sphère s'accompagnent au contraire d'un écoulement (la preuve en est que D change, donc que l'épaisseur du film liquide varie) ; il n'y a pas contradiction, car les vitesses en jeu sont plusieurs ordres de grandeur en-dessous des vitesses oscillantes, ce qui implique des tailles de confinement critiques bien en-dessous du D_C lié à l'oscillation de la sphère.

Si un changement de rhéologie du liquide n'est pas en cause, il existe cependant d'autres pistes plus plausibles pour expliquer le léger désaccord quantitatif observé à D valant quelques angströms à quelques (moins de 3) nm :

- Tout d'abord, il peut exister quelques effets non-linéaires lorsque le confinement est très important. Lors d'une expérience, nous utilisons le critère $h_0/D < 5\%$ qui heuristiquement assure la linéarité de la réponse en force (ce que l'on vérifie aisément en changeant l'amplitude de h_0 dans ces limites). Toutefois, lorsque l'on s'approche très près du contact, nous conservons une amplitude d'oscillation h_0 entre 0.03 et 0.15 nm, afin de garder une mesure des oscillations de rapport signal-sur-bruit suffisamment forte. Le critère $h_0/D < 5\%$ est toujours conservé jusqu'à $D \geq 3$ nm. En deçà, on conserve $h_0/D < 10\%$ jusqu'à $D = 1$ nm, puis on arrive dans la zone où le rapport h_0/D peut atteindre 100%. Néanmoins ce n'est pas le cas de toutes les expériences (pour celle utilisant la v100 on conserve $h_0/D < 5\%$ jusqu'à $D \approx 0.6$ nm), et de plus nous savons que dans cette zone la rugosité des surfaces joue un rôle important. Pour les données à $D \geq 1$ nm, sur lesquelles nous basons notre étude, ces éventuels effets non-linéaires ne devraient donc pas jouer un rôle important.
- Il existe systématiquement une faible force quasi-statique à $D > 0$. Cette force a deux origines : tout d'abord, la vitesse d'approche ou de retrait quasi-statique v de la sphère par rapport au plan n'est pas infiniment faible, ce qui crée une légère force hydrodynamique, que l'on peut raisonnablement approximer par la force de Reynolds (les vitesses en jeu restent assez faibles pour ne pas considérer les effets de confinement élastique). De plus, il existe de petits contacts entre aspérités qui créent une force statique. À ces contacts est associée une raideur que nous caractériserons pour montrer qu'elle peut (faiblement) influer sur l'impédance mesurée.
  Les forces hydrodynamiques liées à l'avancée ou au retrait quasi-statiques de la sphère n'ont cependant pas d'effet sur l'impédance hydrodynamique mesurée, comme en témoignent la superposition entre impédances à l'approche et au retrait (contrairement à la force statique, qui change de signe avec la vitesse quasi-statique de la sphère).

La figure 4.5 montre que ces forces hydrodynamiques expliquent en grande partie les forces quasi-statiques à $D > 0$. Par exemple pour l'expérience menée avec l'huile silicone v100, les forces en question varient bien comme $1/D$. Si l'on suppose qu'il s'agit de forces de Reynolds, d'expression $6\pi\eta R^2 v/D$, alors l'écart entre force mesurée et force attendue (en utilisant la mesure de vitesse v obtenue par la mesure de D au cours du temps, et en supposant une viscosité égale à celle du liquide non confiné) est d'environ 30 à 40%(les forces mesurées sont légèrement plus élevées qu'attendu). Cet écart peut s'expliquer par le fait que les forces en jeu sont très faibles et donc que les fits sont extrêmement sensibles à la position du contact et à la dérive temporelle en force. Néanmoins les forces mesurées dont du même ordre de grandeur que celles attendues, et on constate sur la figure 4.5 (d) qu'une diminution de la vitesse quasi-statique de la sphère crée une diminution de ces forces quasi-statiques, qui sont donc bien d'origine hydrodynamique, du moins en partie.

Il est remarquable de constater cet accord entre forces quasi-statiques prédites et mesurées. Cela confirme *a minima* que la viscosité des liquides étudiés n'a pas changé sensiblement. Néanmoins la sensibilité de ces forces à la présence d'aspérités, à la dérive des signaux statiques et à la position du contact invite à prendre des précautions quand à leur interprétation et à se fier plutôt aux signaux dynamiques, plus robustes.

L'élément le plus important à vérifier est que ces forces ne soient pas associées à des raideurs trop importantes, qui viendraient alors s'ajouter à l'impédance hydrodynamique vraie, comme le montre l'expression (3.2). On rappelle en effet que toute force statique F_{dc} s'accompagne d'une impédance parasite $Z_{para} = dF_{dc}/dD$, qui est la raideur associée à cette force. Si cette raideur est trop grande, alors l'impédance mesurée expérimentalement est dominée par Z_{para} et non par l'impédance hydrodynamique que l'on souhaite mesurer.

Nous avons vérifié pour les 4 expériences étudiées dans ce chapitre que $Z_{para} << Z$ où Z est l'impédance effectivement mesurée. Pour cela nous avons calculé les pentes des forces statiques dF_{dc}/dD. Jusqu'à environ 30 à 40 nm du contact, le niveau de forces F_{dc} reste systématiquement dans le bruit. En-dessous, et même en conservant les forces hydrodynamiques quasi-statiques, la pente des courbes de force ne dépasse pas 2 μN/nm à 4 nm du contact. À cette distance, la figure 4.3 montre que les parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique sont supérieures à 100 μN/nm. Enfin, les pentes les plus élevées, relevées au niveau du contact, valent de 5 à 20 μN/nm, c'est-à-dire moins de 10 % de l'impédance mesurée. La présence de ces forces pourrait donc expliquer en partie le faible écart entre impédance théorique et mesurée.

– Enfin et surtout, à de tels confinements, les tracés d'impédance en fonction de D sont extrêmement sensibles à la position du zéro hydrodynamique. On peut ainsi voir sur la figure 4.2 (b) que la courbe expérimentale semble légèrement translatée horizontalement par rapport à la courbe théorique, et ce d'environ 0.5 nm, soit moins que l'incertitude typique quant à la position relative des surfaces (environ 1 nm). Notons que la rugosité des surfaces de pyrex est d'environ 0.2 à 0.5 nm RMS chacune, ce qui est du même ordre de grandeur que cet écart entre mesures et théorie. Si cette rugosité n'a pas d'effet à faible confinement (grand D), puisque la mesure d'impédance se fait alors sur des échelles latérales et d'épaisseur de liquide grandes devant cette rugosité, lorsque D diminue et approche de cette taille de rugosité, l'influence des molécules de liquide directement en contact avec les parois peut se faire sentir. Il peut en particulier y avoir des molécules de liquide immobilisées par ces rugosités, ou même par l'interaction avec le substrat, comme nous l'avons montré à la fin du chapitre 3 dans le cas de surfaces de platine. La figure 3.29 montre d'ailleurs le même type de léger désaccord entre théorie et mesures d'impédance hydrodynamique lorsque $D \leq 3$ nm, ce qui est à peu près la taille de l'écart entre zéro hydrodynamique et zéro électrique (c'est-à-dire la position du contact sphère-plan tel qu'indiqué par les mesures électriques).

Si cette faible rugosité empêche d'étendre rigoureusement notre analyse à des confinements inférieurs au nanomètre, il est cependant frappant de remarquer qu'à ces distances, l'accord entre théorie et mesures reste au moins qualitatif. Ceci montre la robustesse de notre analyse, dont l'hypothèse d'un milieu continu semble continuer à s'appliquer à des tailles moléculaires, et ce probablement en raison de l'immobilisation du liquide confiné à des tailles plus petites que D_C (comme il ne coule presque plus sa rhéologie n'influe quasiment pas la réponse élasto-hydrodynamique), mais aussi en raison des grandes tailles latérales mises en jeu et donc du grand nombre de molécules sollicitées quel que soit le confinement. Par exemple, à $D = 1$ nm et $R = 3$ mm, le volume de liquide sollicité vaut typiquement $2\pi RD^2 \approx 19.10^6\ nm^3$, ce qui représente plusieurs centaines de millions de molécules d'eau (de taille typique 0.28 nm) et de glycérol (0.43 nm). Cet accord est d'autant plus surprenant pour les huiles silicones. En effet, la taille d'un monomère de PDMS est d'environ 0.5 nm ; de plus, les chaînes de v20 font environ 40 monomères, et celles de v100 environ 150, ce qui crée des rayons de gyration de 3 et 6 nm respectivement, en supposant des chaînes gaussiennes. Or à des confinements inférieurs à ces rayons de gyration, on obtient encore un bon accord avec la théorie élasto-hydrodynamique. Cet accord, quoique surprenant, peut s'expliquer si ces chaînes ultra-confinées ne coulent effectivement pas.

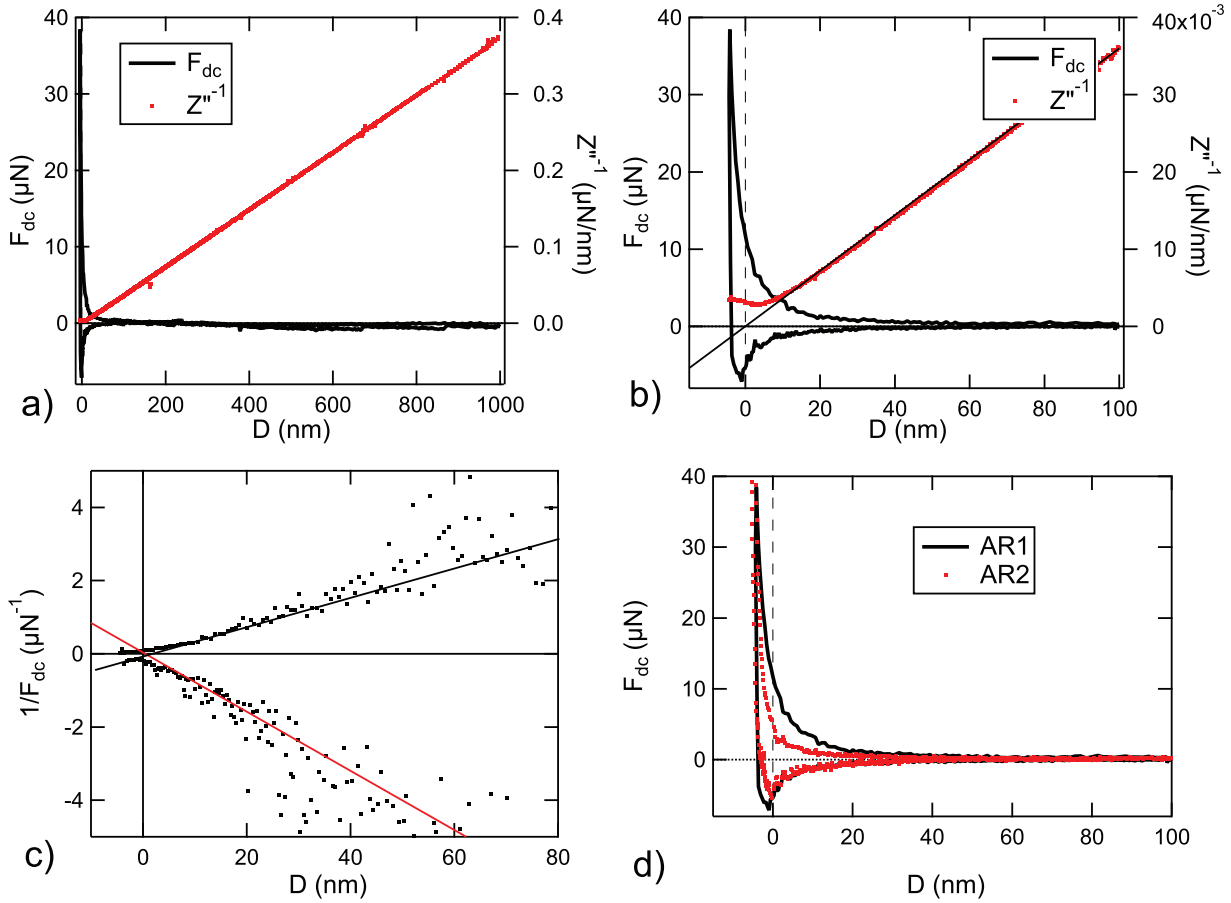


FIGURE 4.5 – Mesures en force quasi-statique relevées durant l'expérience sur l'huile silicone v100 (cf. figure 4.3 (d)). a) et b) : coïncidence entre le zéro hydrodynamique (donné par le tracé de $Z^{"-1}$ à grand D) et le contact, donné par le maximum d'adhésion entre les deux surfaces de pyrex. On remarque que la force statique augmente légèrement avant le contact puis est négative lors du retrait de la sphère, ce qui peut s'expliquer par la force de Reynolds créée par le mouvement quasi-statique de la sphère. c) : Tracé de l'inverse de la force statique en fonction de la distance sphère-plan. Les fits linéaires donnent une mesure de la force de Reynolds $6\pi\eta R^2 v/D$ qui sont de 30 à 40% supérieures à ce qui est attendu, en supposant une viscosité de la v100 de 104 mPa.s, comme le liquide non confiné. d) : La comparaison entre deux aller-retours à vitesses différentes permet de vérifier l'hypothèse selon laquelle les forces observées sont au moins en partie des forces hydrodynamiques. L'aller 2 a été fait avec une vitesse d'approche de 0.3 nm/s (contre 0.8 nm/s pour le premier), le retour avec une vitesse de 0.2 nm/s.(contre 0.4 nm/s pour le premier)

4.3 Déformations élastiques des surfaces

On peut légitimement se poser la question des amplitudes des déformations de la sphère et du plan de pyrex lorsqu'il sont sollicités par le liquide. Il n'existe malheureusement pas à notre connaissance de relation simple entre impédance hydrodynamique $Z(D)$ et indentation $u(r, D)$. Cependant le calcul de l'impédance hydrodynamique théorique implique le calcul du champ de pression adimensionnalisé dans l'espace réciproque $\tilde{p}(\zeta)$ à partir duquel on retrouve simplement $Z(\omega, D)$ et $u(r, \omega, D)$:

$$Z(\omega, D) = -\tilde{p}(0)\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D} \tag{2.23}$$

$$u(r) = \frac{2}{E^*}\int_0^\infty d\xi J_0(\xi r)X(\xi\tau)\delta\tilde{P}(\xi) \tag{6.28}$$

Nous avons ainsi pu reconstruire pour chaque liquide l'indentation de la sphère et du plan à partir des paramètres du tableau 4.1 et de l'amplitude des oscillations mesurées h_0. Nous avons représenté en particulier sur la figure 4.6 l'indentation maximale de la sphère et du plan $u_0(D) = u(r = 0, D)$, qui se situe en face de l'apex de la sphère. Notons que u_0 correspond à la somme des indentations de la sphère et du plan, qui sont chacun indentés de $u_0/2$, puisque leurs modules d'Young sont égaux.

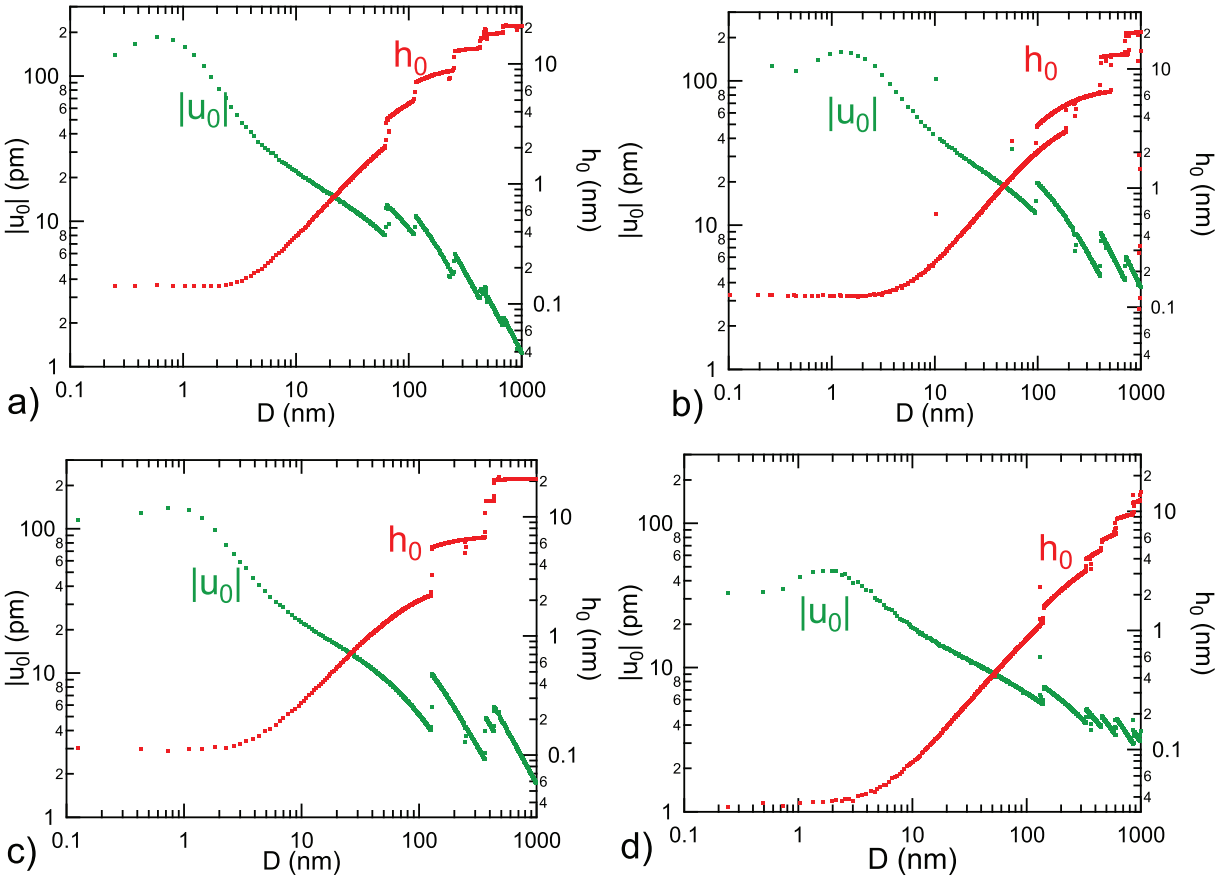


FIGURE 4.6 – *Axe de gauche :* Indentation $|u_0|$ du plan et de la sphère (en face de l'apex de la sphère) en fonction du confinement D pour les 4 expériences présentées sur la figure 4.3. L'indentation est retrouvée à partir de l'équation (6.28) en utilisant le champ de pression obtenu par la résolution de l'équation élasto-hydrodynamique (2.22) ainsi que l'amplitude d'oscillation de la sphère mesurée h_0, représentée sur l'axe de droite. Les sauts sur $|u_0|$ et h_0 viennent du changement d'amplitude d'excitation de la sphère, afin de garder h_0/D petit.

Les indentations correspondant aux forces dynamiques mesurées sont donc picométriques : leur amplitude est au maximum d'environ 2 Å. Si ces indentations sont faibles, l'énergie élastique correspondante est importante, car elles s'étendent sur une grande aire latérale, et car le module d'Young du système est élevé. Cela explique que cette pico-indentation du verre par des liquides de viscosité somme toutes peu élevées ait des effets dramatiques en termes de forces, effets qui comme nous l'avons vu viennent complètement dominer et masquer de potentiels changements de rhéologie de ces liquides à fort confinement.

Conclusion : omniprésence du confinement élastique

Les résultats présentés dans ce chapitre invitent à prendre de grandes précautions lors de l'étude des propriétés mécaniques de fluides nano-confinés. L'effet de l'élasticité des surfaces confinantes devra toujours être considéré, sinon de mauvaises conclusions risquent d'être tirées des mesures rhéologiques, menant par exemple à une mésestimation de la viscosité du liquide étudié lorsqu'il est fortement confiné, ou à la présence d'une réponse élastique du liquide qui provient en fait des parois.

Ces effets ne résultent pas d'une mauvaise calibration de l'appareil utilisé ou d'un mauvais protocole expérimental : ils sont intrinsèques au phénomène de confinement et au couplage mécanique inévitable entre le liquide et les surfaces confinantes. Par analogie avec les mesures d'AFM, où la raideur du levier est un paramètre limitant, le confinement élastique fait ici apparaître la raideur des surfaces confinantes comme un élément limitant. Cependant, l'effet de ce confinement élastique n'est pas corrigeable comme une calibration de raideur levier ou une simple erreur systématique : non seulement cet effet va se manifester différemment pour chaque système de mesure ou liquide étudié (en fonction des paramètres dont dépend D_C, à savoir le rayon de courbure des surfaces confinantes et les modules de cisaillement du liquide et des surfaces), mais en plus, à fort confinement, cet effet (qui peut modifier le module de cisaillement apparent du liquide de plusieurs ordres de grandeur) masque un possible changement réel de réponse rhéologique du liquide, tel qu'un changement de viscosité.

La démonstration de l'importance de ces effets, même dans le cas où les déformations correspondantes sont picométriques, invite à reconsidérer les liquides confinés comme étant une partie d'un système incluant les surfaces confinantes : on ne peut pas considérer le liquide confiné comme un élément isolé que l'on pourrait solliciter indépendamment du reste du système. Même dans le cas de surfaces extrêmement rigides, il existera toujours un confinement critique à partir duquel ce couplage sera prédominant, surtout si le rayon de courbure local est grand, si le liquide est visqueux ou si les vitesses relatives des surfaces sont importantes (sachant que la mesure de rhéologie implique de faire couler le liquide, donc de le faire bouger). De plus, si la viscosité du liquide augmente effectivement très fortement lorsqu'il est très confiné, l'effet du confinement élastique en sera d'autant plus important, même si cet effet ne se manifestait pas du tout lorsque le liquide avait sa viscosité de volume.

L'expérimentateur pourra être guidé par la distance de coupure D_C pour savoir s'il faut ou non considérer les effets de confinement élastique. Si D_C est plusieurs ordres de grandeur en-dessous des tailles de confinement étudiées, alors on pourra négliger les effets de confinement élastique. Sinon, ces effets pourront être pris en compte assez aisément à l'aide de la fonction maîtresse $g_k(D/D_C)$ dont les asymptotes et les valeurs numériques intermédiaires sont données dans ce manuscrit (partie 2.2.3) et dans [31]. Par contre, à D petit devant D_C, l'expérimentateur ne pourra pas obtenir d'informations rhéologiques sur le liquide confiné, qui ne sera en réalité plus sollicité en écoulement.

Nous avons traité le cas d'une machine à force de surfaces, en raison de la précision offerte par ce type de dispositifs. Pour obtenir de plus petites valeurs de D_C, on peut songer à utiliser une sonde très petite, telle qu'une sonde colloïdale montée sur AFM (rayon typiquement de 10 μm). Toutefois, dans ces dispositifs, les faibles signaux en force sont amplifiés en utilisant des oscillations hautes fréquences ou des vitesses d'approche/retrait élevées : ainsi, même si la sonde et le plan servant au confinement sont en pyrex, pour une fréquence d'oscillation de 10 kHz, la distance de coupure serait encore de 0.7 à 2 nm pour les mêmes liquides que nous avons étudiés dans ce chapitre, ce qui signifie que les effets de confinement élastiques seraient à prendre en compte.

Par contre, pour une expérience utilisant une pointe d'AFM seule (sans colloïde), en silicium et de rayon de courbure 50 nm, la distance caractéristiques D_C devrait être théoriquement picométrique. Dans ce cas cependant, le problème vient de la forme de la pointe, qui est en général aplatie. Or dans ce cas l'expression de D_C est modifiée : la pression provenant de la force de Reynolds entre deux disques plans indéformables de rayon R (ici le bout de la pointe AFM et le plan qui lui fait face), dont la distance inter-disques D oscille avec une amplitude h_0 et une fréquence $\omega/2\pi$, vaut $P = 3\eta\omega h_0 R^2/2D^3$ [123]. En faisant la même démarche que dans la partie (2.1.4), c'est-à-dire en appliquant la loi de Hooke $P = E^* u/R$ (ici les déformations s'étendent sur une profondeur typique valant R, qui est aussi l'extension latérale typique de P), on voit que $u = h_0$ pour une distance caractéristique $D_{C,disque}$ qui vaut :

$$D_{C,disque} \sim R\left(\frac{3\eta\omega}{2E^*}\right)^{1/3} \tag{4.1}$$

Le calcul plus rigoureux montre que :

$$D_{C,disque} = 8R\left(\frac{3\eta\omega}{2E^*}\right)^{1/3} \tag{4.2}$$

Cette expression est bien plus sévère que le D_C classique, car le rapport -très petit- entre les modules de cisaillement du liquide et des parois n'intervient plus qu'à la puissance 1/3 (contre 2/3 en géométrie sphère-plan). Ainsi, pour une pointe de rayon 50 nm, une fréquence de 10 kHz, un liquide de viscosité 20 à 100 mPa.s

et un module effectif $E^* = 45GPa$ (pointe de silicium en face d'un plan de verre), $D_{C,disque}$ vaudrait de 2 à 3 nm, ce qui signifie que là encore les effets de confinement élastique seront à prendre en compte.

Si nous n'avons traité dans ce chapitre et plus généralement dans cette thèse que les liquides sollicités par drainage, l'effet du confinement élastique devrait aussi être considéré dans le cas d'un liquide nano-confiné cisaillé entre deux surfaces confinantes se mouvant dans la direction transverse (et non plus normale). En effet, l'aplanissement des surfaces observé lors de telles sollicitations indique qu'il y a aussi indentation, donc que le confinement élastique est ici aussi susceptible de modifier la réponse apparente du liquide. Une théorie *ad-hoc* mériterait donc d'être formulée pour traiter ce cas.

Enfin, si ce chapitre s'est limité à l'étude de liquides simples (en particulier Newtoniens lorsque non confinés), en vue de bien identifier l'effet du confinement élastique, cette analyse peut et doit être étendue au cas des liquides non-Newtoniens et/ou de rhéologie complexe lorsqu'on souhaite les étudier sous confinement, quelle que soit la manière dont on les sollicite.

Bilan

- **Nous appelons « confinement élastique » le confinement d'un liquide entre des parois déformables.**

- **Cet effet existe quel que soit le système étudié. Il se manifeste particulièrement lorsque la taille du confinement D est de l'ordre de grandeur ou petite devant**

$$D_C = 8R\left(\frac{\eta\omega(1-\nu^2)}{E}\right)^{2/3}$$

- **Cet effet perturbe les mesures rhéologiques à faible confinement en faisant apparaître une réponse élastique due aux parois confinantes. Il rend inexploitable les mesures rhéologiques à très fort confinement, car le mouvement des parois provoque leur indentation au lieu de drainer le liquide.**

Chapitre 5

Viscoélasticité de films ultra-minces d'élastomères

Introduction

L'introduction du chapitre 1 a présenté les possibilités mais aussi les difficultés intrinsèques aux méthodes de contact, quant à la détermination des propriétés mécaniques des couches minces supportées. Nous avons vu, en particulier, que l'obtention d'un paramètre aussi essentiel que le module d'Young était très délicate dans le cas de couches molles et minces si on utilise la nano-indentation, et qu'il fallait recourir à de grandes sondes très rigides et à de grandes indentations pour obtenir, en théorie, des mesures précises, ce au risque de faire intervenir d'autres effets comme le glissement du film sur l'indenteur ou des déformations plastiques dans le film.

Dans tous les cas, la difficulté provient principalement du grand nombre de paramètres dont dépendent les courbes d'indentation (épaisseur du film, modules du film, du substrat et du support, énergie d'adhésion, rayon de la sonde, raideur et sensibilité du système de mesure, position du contact) et de la limitation causée par l'adhésion à petites indentations.

Or les propriétés mécaniques des films minces, très importantes dans un grand nombre d'applications (voir l'introduction générale de cette thèse ainsi que la discussion de l'introduction du chapitre 1), ne sont pas nécessairement les mêmes que celles d'un film épais, ce en raison notamment de possibles gradients de propriétés élastiques (voir encore l'introduction du chapitre 1).

Toutefois, la mesure d'impédance hydrodynamique permet de surmonter ce problème : en effet, l'adhésion n'est plus présente, ce qui tout d'abord évite la mesure de paramètres couplés. La figure 1.13 a par exemple montré que pour certaines combinaisons des paramètres expérimentaux (épaisseur, énergie d'adhésion et module dYoung du film), un changement d'énergie d'adhésion produit les mêmes effets qu'un changement de module du film sur la gamme d'indentations ou d'aires de contact accessibles. Ensuite, les paramètres de raideur du système, de rayon de sonde et surtout de position relative entre sphère et plan sont extrêmement bien déterminés dans le cas du dSFA. Mais surtout, l'utilisation de l'impédance hydrodynamique permet d'effectuer des mesures sur des petites aires latérales, et donc sur des petites profondeurs, sans que l'adhésion ne domine : les propriétés des films minces et mous sont alors déterminables. Et ces mesures se font tout en restant largement dans le domaine de l'élasticité linéaire (ou, nous le verrons, de la visco-élasticité linéaire), car les indentations sont au plus de quelques nanomètres.

De plus, la finesse des mesures de dSFA nous permettent des mesures sur plusieurs ordres de grandeur, tant en impédance qu'en confinement. Les tracés en échelle log-log qui en résultent permettent alors d'aller chercher des détails dans les courbes qui autrement seraient ignorés ou masqués par les erreurs systématiques. Dans le cas de ce chapitre, cette haute résolution nous permettra de bien distinguer la réponse du film de celle de son substrat (qui est toujours présente, comme l'a montré le chapitre 4, dont les surfaces confinantes joueront désormais le rôle de substrat).

Si la méthode de l'impédance hydrodynamique permet d'évacuer le problème de l'adhésion, de bien connaître la position du contact (grâce au zéro hydrodynamique) et de bien séparer la réponse du substrat de celle du film, il reste deux paramètres dont dépend encore fortement la réponse mécanique du film : son module d'Young, que nous recherchons, et son épaisseur. Or, nous avons vu dans la section 2.2.5 que l'impédance hydrodynamique associée à un film incompressible dépendait bien plus de son épaisseur τ que de son module d'Young. Plus précisément, le paramètre mesuré

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{E} \right)^{1/3}$$

impose une grande précision sur l'épaisseur du film. Cette précision nous est accessible grâce au capteur de

distance présenté dans la section 3.4, qui de plus permet de faire la mesure d'épaisseur en même temps que la mesure d'impédance, donc notamment en présence du solvant servant à transmettre les efforts mais aussi pouvant agir sur l'épaisseur du film (en le gonflant notamment).

La résolution de ces mesures nous a permis de déduire avec une bonne précision (environ 15%) les modules d'Young de films de PolyDiMethylSiloxane (PDMS) réticulé jusqu'à une épaisseur minimale de 250 nm, ce qui nous permet d'obtenir de nouvelles données quant aux propriétés mécaniques de films d'élastomères ultra-minces dans une gamme d'épaisseurs utiles à la micro-électronique ou à la microfluidique (où le PDMS réticulé est largement utilisé, par exemple pour créer des structures complexes par moulage). Notons que cette limite en épaisseur pourrait être dépassée à l'aide de notre dispositif, comme nous le montrerons à la fin de ce chapitre. C'est en fait le processus de fabrication dont nous disposons à l'heure actuelle qui nous a empêché d'obtenir des films sensiblement plus minces.

Nous verrons aussi que la réponse des films les plus minces diffère de la réponse attendue pour un film mince élastique et ne peut s'interpréter par un simple changement de module d'Young. Par contre, nous pouvons parfaitement faire correspondre ces mesures à la théorie si l'on considère que la réponse des films est visco-élastique, de module de stockage presque constant. Avec cette hypothèse, la correspondance de l'ensemble de nos mesures avec les courbes (réelles et imaginaires) issues de la théorie élasto-hydrodynamique se fait en utilisant à chaque fois un seul paramètre ajustable complexe, constitué du module de stockage et du module de pertes du film. On rappelle que, dans le cadre de la théorie de la visco-élasticité linéaire, on définit les modules de stockage E' et de pertes $E"$ en considérant le module d'Young complexe :

$$E = E' + jE" \tag{5.1}$$

Notons que la littérature sur la mécanique des films minces supportés ne permet pas de déduire des tests d'indentation sur système stratifié le module de pertes, les effets visco-élastiques étant soit négligés, soit dominés par la visco-élasticité locale au niveau de la ligne de contact et les effets de glissement du film sur l'indenteur [94] .

5.1 Préparation et caractérisation des films minces

5.1.1 Protocole de dépôt

L'obtention de films minces d'élastomères, d'épaisseur comprise entre 250 nm et 4.4 μm, a été réalisée en collaboration avec Preeti Sharma, étudiante en master 2 à l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Nous avons utilisé la méthode de *spin-coating* sur des mélanges de PDMS (RTV 615, GE Silicones) dilué dans de l'heptane ultra-pur. La méthode du *spin-coating* sans dilution s'est en effet révélée peu performante pour l'obtention de films très minces : une augmentation de la vitesse de rotation (de l'échantillon sur lequel est déposé le PDMS non réticulé) de 1 000 à 10 000 tours par minute (RPM) ne s'accompagne que d'une diminution de l'épaisseur du film d'un facteur 2 environ. Sans dilution, il était difficile d'obtenir des films dont l'épaisseur était en-dessous de quelques dizaines de micromètres. Comme nous ne disposons que de cette gamme de vitesses de rotation (en-dessous de 1 000 RPM les films ne sont pas uniformes, et la machine dont nous disposons ne monte pas à plus de 10 000 RPM), nous avons utilisé des mélanges de PDMS dilués dans de l'heptane afin de faire varier les épaisseurs de films sur la gamme désirée. La dilution permet d'une part d'obtenir des films plus minces lorsque le solvant s'évapore (l'heptane étant très volatile, on peut complètement l'évacuer du PDMS par chauffage), mais aussi d'obtenir une solution bien moins visqueuse que le PDMS non réticulé (de viscosité 4 Pa.s). En effet, cette viscosité très élevée rend délicate l'obtention de films d'épaisseur uniforme. Les films ont été déposés sur des substrats de silicium dopé (p-doped (111) wafers, Siltronix) très conducteurs (0.1-0.01 Ω.com) et ce pour deux raisons : le bon ancrage des chaînes de PDMS sur le silicium et la nécessité de disposer d'une surface conductrice directement sous le film mince, en vue de la mesure de son épaisseur.

Le protocole est donc le suivant : en salle blanche et à température ambiante, on mélange le PDMS et l'agent de réticulation (dans un ratio 1 : 10), on les fait dégazer sous cloche à vide, puis on dilue le tout dans de l'heptane. La concentration en PDMS obtenue varie de 30 à 3% ; elle est adaptée heuristiquement pour obtenir l'épaisseur désirée. Une goutte de 0.1 mL du mélange obtenu est alors déposée sur le substrat qui subit une rotation de 1 000 à 10 000 RPM pendant 60 s. La réticulation est ensuite amorcée et l'heptane évaporé en mettant l'échantillon au four à 150°C durant 1h. La réticulation se poursuit ensuite durant une nuit à 75°C, afin d'assurer une bonne réticulation (le fournisseur indique qu'un temps de réticulation de 1h à 100°C ou de 4h à 65°C est suffisant pour obtenir une réticulation complète).

Afin d'obtenir des échantillons d'épaisseurs intermédiaires, nous avons aussi déposé des multi-couches de PDMS réticulé sur deux échantillons. À l'issue du premier dépôt, un second a été réeffectué sur le PDMS déjà réticulé, puis pour l'un des deux échantillons deux dépôts supplémentaires ont été effectués, soit un total de 2 et 4 dépôts respectivement. L'élastomère utilisé étant auto-cicatrisant, nous nous attendons à ce que les interfaces entre chaque dépôt disparaissent.

5.1.2 Paramètres expérimentaux

Le tableau 5.1 donne les paramètres des dépôts pour les 8 couches étudiées dans ce chapitre. On rappelle que le rayon de la sphère est mesuré à l'aide d'un micromètre palmer, et que la viscosité du liquide est obtenue à partir de $Z^{"-1} = D/(6\pi\eta\omega R^2)$ à grand D.

Nous réutilisons les résultats de S. Leroy pour la couche la plus épaisse [32]. Nous présentons aussi dans ce tableau les épaisseurs des films mesurées par deux méthodes : soit la méthode utilisant le capteur de distance absolue, soit par AFM. Dans le deuxième cas, on n'utilise pas directement le film servant à la mesure d'impédance hydrodynamique par dSFA, mais un autre film préparé dans des conditions identiques et en même temps. Une entaille est alors effectuée sur ce second film, soit à l'aide d'un scalpel, soit d'une pointe AFM très rigide. L'entaille est ensuite imagée par AFM en mode tapping pour obtenir sa profondeur.

Composition	Ω (RPM)	Solvant	R (mm)	η (mPa.s)	τ_{AFM} (nm)	τ_{SFA} (nm)
30%PDMS	1000	Eau(20%)-Glycérol(80%)	2.9±0.1	42±2	4400±100	-
7%PDMS	1000	47v100	3.10±0.02	96±2	1200±80	1306±26
7%PDMS	10000	47v100	3.16±0.04	102±3	660±40	888±18
3%PDMS	1000	47v100	3.06±0.03	104±2	290±50	442±10
3%PDMS	10000	47v100	3.13±0.05	104±4	-	254±7
3%PDMS	2×1000	47v100	3.04±0.01	101±1	600±30	763±16
3%PDMS	4×1000	47v100	3.25±0.03	99±2	-	1531±30
3%PDMS	1000	Eau(25%)-Glycérol(75%)	3.19±0.02	55±2	320±50	-

TABLE 5.1 – Paramètres de préparation des échantillons, caractéristiques de la sonde fluide utilisée et épaisseur du film τ. La composition désigne le pourcentage de PDMS dans le mélange PDMS-heptane avant évaporation ; Ω désigne la vitesse de rotation lors du dépôt par *spin-coating* ; R est le rayon de la sphère sollicitant le liquide, de viscosité en volume η. Cette viscosité est tirée de la pente de $Z^{"-1}$ vs. D à grand D. Les épaisseurs τ sont soit mesurées par AFM (en mesurant la profondeur d'une entaille sur le film de PDMS allant jusqu'au substrat) soit directement lors de l'expérience sur le dSFA en utilisant la méthode décrite dans la partie 3.4.

L'incertitude est beaucoup plus faible si l'épaisseur est mesurée par dSFA. Dans ce cas, la lecture directe de l'épaisseur du film (comme sur la figure 3.25 déjà présentée ou sur la figure 5.1 qui lui est similaire) permet une résolution nanométrique, qui sera cependant pénalisée par l'incertitude sur les constantes diélectriques du liquide et du film. En effet, l'huile silicone utilisée pour les mesures simultanées d'épaisseur et d'impédance hydrodynamique (47v100, Bluestar Silicone) possède une constante diélectrique de $2.80 \pm 0.01\epsilon_0$. Le PDMS réticulé sec (c'est-à-dire sans solvant) possède une constante diélectrique de $2.70 \pm 0.01\epsilon_0$. Cependant nous savons que l'huile vient gonfler le film d'élastomère, ce que confirme le tableau 5.1 (le gonflement par la v100 de PDMS réticulé, surprenant étant donnée la grande taille des chaînes de l'huile, est cependant attesté et même quantifié dans [136], pour du PDMS réticulé semblable à celui que nous avons utilisé). Pour prendre en compte avec le maximum de sécurité l'incertitude sur la constante diélectrique effective du film en contact avec l'huile, nous prendrons comme constante diélectrique $2.75 \pm 0.05\epsilon_0$. Les épaisseurs apparentes τ' étant connues avec une incertitude d'environ 2 nm (cf. 3.4), les véritables épaisseurs du film (valant $\tau = 2.75/2.8\tau'$) seront donc connues avec une incertitude de $0.05/2.8 = 2\%$ (à laquelle viennent s'ajouter les 2 nm initiaux).

Cette mesure d'épaisseur par dSFA n'a cependant pas été possible pour deux films : celui utilisé par S. Leroy, car le capteur de distance absolue n'était alors pas développé, et le second film en contact avec du glycérol et de l'eau, car la conductivité de ce liquide, même faible, a donné lieu à des mesures de courant très instables et inutilisables. Cette deuxième mesure avec un solvant différent a été nécessaire pour caractériser l'influence du solvant sur les propriétés mécaniques du film avec lequel il est en contact : en effet, si l'huile silicone est un « bon » solvant qui possède une grande affinité avec le PDMS réticulé, ce n'est pas le cas du mélange eau-glycérol, notamment à cause de sa nature polaire. Notons que si ce solvant pénètre le film de PDMS (la conductivité mesurée entre la sphère et le plan conducteurs en témoigne : si le mélange eau-glycérol n'avait pas pénétré le film, ce dernier aurait constitué une barrière isolante), il doit beaucoup moins le gonfler que l'huile silicone, donc son épaisseur à sec mesurée par AFM doit être relativement proche de son épaisseur en présence de ce solvant. Dans tous les cas nous avons utilisé des barres d'erreur suffisamment larges pour inclure des effets de gonflement (voire de contraction) raisonnables.

Nous avons profité des mesures d'épaisseur par AFM pour vérifier la qualité de l'état de surface des films de PDMS étudiés. La figure 5.2 montre que la rugosité du film est de 0.86 nm RMS et de 11.9 nm pic-à-pic sur une aire importante (60 μm×60μm), ce qui permet d'accéder à des confinements importants sans qu'il n'y ait de contact entre la sphère et le film, et donc de faire des mesures d'impédance sur une large gamme de confinements, ce qui rend la détermination des propriétés mécaniques des films étudiés d'autant plus fiable. Notons qu'un contact entre la sphère et une rugosité du film (ou *vice-versa*, ou encore si une petite poussière se trouve entre la sphère et le film) n'est pas très grave : les forces qui résulteront de ce contact, tant en adhésion

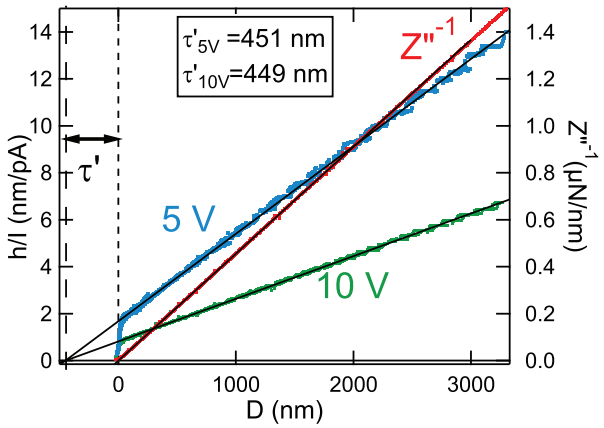


FIGURE 5.1 – Mesure de l'épaisseur apparente τ' du film de 442 nm d'épaisseur. On rappelle que cette épaisseur apparente est donnée par comparaison entre le zéro hydrodynamique, indiqué par $Z^{"}$, qui donne la position du somment de la couche, avec le zéro électrique, donné par le courant $\tilde{I}$, qui indique la position du bas de la couche, où se trouve le plan conducteur. On remarquera l'excellent accord entre les deux mesures électriques sous deux polarisations différentes, accord qui rejoint celui obtenu sur les surfaces conductrices non recouvertes d'un film diélectrique (voir le tableau 3.1 et la figure 3.24). La différence de permittivités diélectriques relatives entre le liquide et le film explique la différence entre l'épaisseur apparente $\tau' = 450 \pm 2$ nm et l'épaisseur réelle $\tau = 2.75/2.8\tau' = 442 \pm 10$ nm.

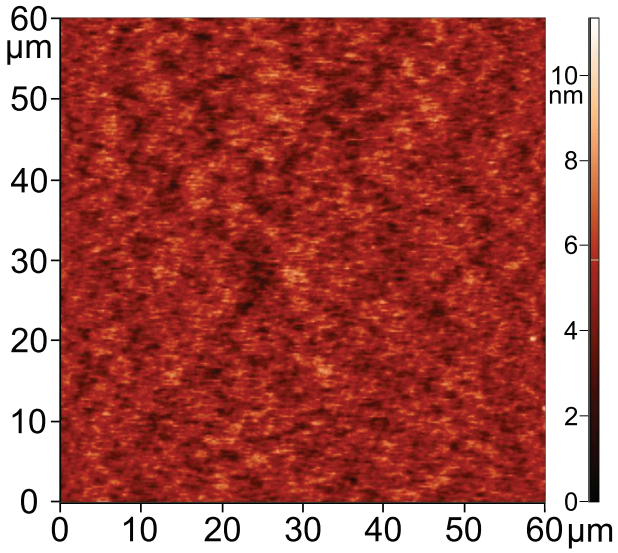


FIGURE 5.2 – Image AFM (ASYLUM MFP 3D en mode tapping) de la surface supérieure (destinée à être en contact avec le liquide) d'un film de PDMS réticulé. Le film a été réalisé à partir d'une solution de 3% de PDMS et de 97% d'heptane déposée sur un substrat de silicium puis amincie par *spin-coating* avant réticulation. La rugosité du film est de 0.86 nm RMS et de 11.9 nm pic-à-pic. Son épaisseur, mesurée par AFM après avoir créé une entaille dans le PDMS, est de 600 ± 30 nm. À titre de comparaison, l'épaisseur d'un film préparé dans les mêmes conditions et en même temps que celui-ci a aussi été mesurée à l'aide du dSFA : l'épaisseur du film en contact avec une huile silicone v100 est de 763 ± 16 nm.

qu'en élasticité, seront très faibles tant que la taille des chaînes dépassant du film, ou la taille de la rugosité ou de la poussière est suffisamment petite. En effet une petite poussière, donc une petite aire de contact, ne va pas créer une forte adhésion ; quant aux forces élastiques, elles seront faibles du fait de la mollesse du film. Ainsi ces forces seront associées à de faibles raideurs qui ne perturberont pas les mesures d'impédance. Nous nous assurons d'ailleurs toujours que c'est bien le cas en comparant la pente de la force statique juste avant le contact avec l'impédance à ce même confinement (comme nous l'avons fait pour les surfaces de pyrex dans la figure 5.3). Les relevés en force statique sont d'ailleurs éloquents : la pente de la force juste avant le contact ne dépasse jamais les 0.2 μN/nm, ce qui représente toujours moins de 0.5% des impédances mesurées au contact. Nous évitons aussi les fortes forces d'adhésion lors des retraits en n'indentant que très peu (moins de 10 nm) les films, sauf éventuellement lors d'un dernier cycle d'approche-retrait, dont l'impédance hydrodynamique au retrait ne sera pas utilisée. Pour ces derniers retraits, une forte force d'adhésion est ressentie sur plusieurs centaines de nanomètres (cf. figure 5.3 (a)), parfois sur des longueurs supérieures à l'épaisseur du film, ce qui indique que des chaînes de polymère viennent s'ancrer sur la sphère de platine (de forte énergie de surface) et sont dépliées en-dehors du film, tout en conservant une base dans le film. Des résultats remarquablement similaires en termes d'adhésion ont été obtenus dans le cas de brosses de PDMS non réticulé. Ces expériences, effectuées par E. Martinot et moi-même sur le dSFA, sont disponibles dans sa thèse de doctorat [92].

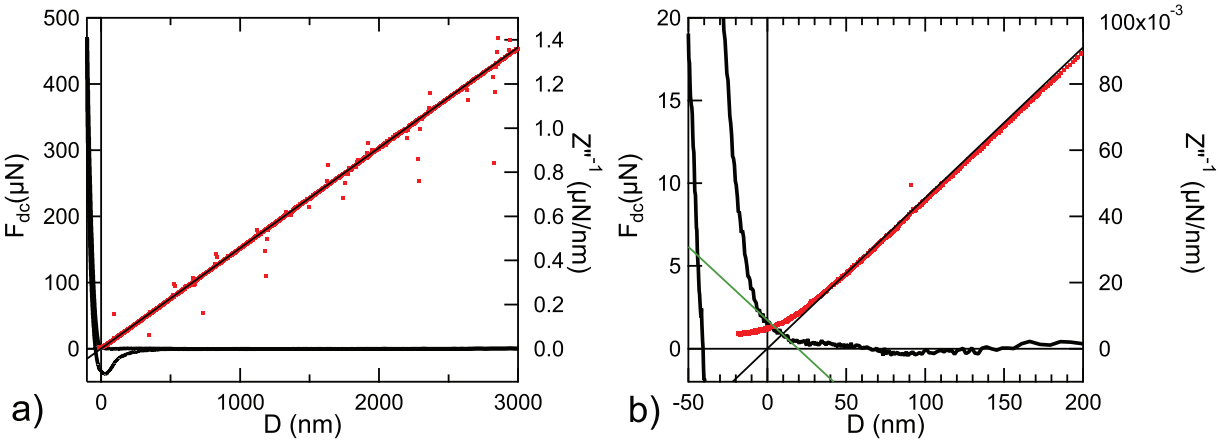


FIGURE 5.3 – Forces quasi-statiques (en noir) mesurées lors du dernier cycle d'approche retrait sur l'échantillon d'épaisseur 442 nm. Le zéro hydrodynamique, indiqué par Z''^{-1} (en rouge), correspond bien au contact, là où la force statique augmente fortement. Nous vérifions sur ce graphe (et de même pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre) que la raideur de la force statique près du contact (ici 0.1 μN/nm, ce qui est la pente de la droite verte du graphe (b)) est négligeable devant l'impédance hydrodynamique

5.2 Mesures d'impédance hydrodynamique

5.2.1 Reproductibilité et correction des erreurs systématiques

La figure 5.4 montre l'excellente reproductibilité lors d'une expérience. Les pentes obtenues sur Z' à grand D en échelle log-log, entre -2.5 et -4, assurent que les effets de « recopiage », de raideur machine et de raideur électrique sont bien évités ou corrigés (voir la discussion similaire dans le cas des liquides confinés entre deux surfaces de pyrex dans la partie 4.2.1). La superposition des courbes d'approche et de retrait assure la bonne correction des dérives des signaux quasi-statiques. Il existe cependant un écart sur la partie réelle de l'impédance lors d'un retrait de la sphère subséquent à une indentation profonde (quelques dizaines de nm) du film. Ceci est dû à la raideur associée aux forces d'adhésion. Cependant nous n'utilisons pas les impédances hydrodynamiques dans ces cas adhésifs. Enfin, le fait que $Z"$ retrouve la loi de Reynolds (pente -1) à grand D assure que la dissipation résiduelle inter-capacité plane a été bien supprimée, et la non-dépendance de Z en fonction de h_0 assure que l'on reste dans le domaine de réponse linéaire.

Rappelons que toutes ces corrections sont faites sans paramètre ajustable, à l'exception de la raideur machine que l'on peut faire légèrement varier (environ 10 à 20%) par rapport à sa valeur mesurée à partir de la partie réelle de l'impédance hydrodynamique non corrigée et ce en raison de l'incertitude de cette mesure (voir la figure 3.14). Néanmoins cette correction n'a d'effet qu'à D grand (Z' très petit) et une mauvaise correction de la raideur machine se distingue clairement par une pente -2 sur le tracé de Z' en fonction de D en échelle log-log, ce qui n'est pas le cas ici.

Pour obtenir le module du film, nous générons la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ par résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique adimensionnalisée (2.29). Nous n'avons plus alors qu'à la translater en

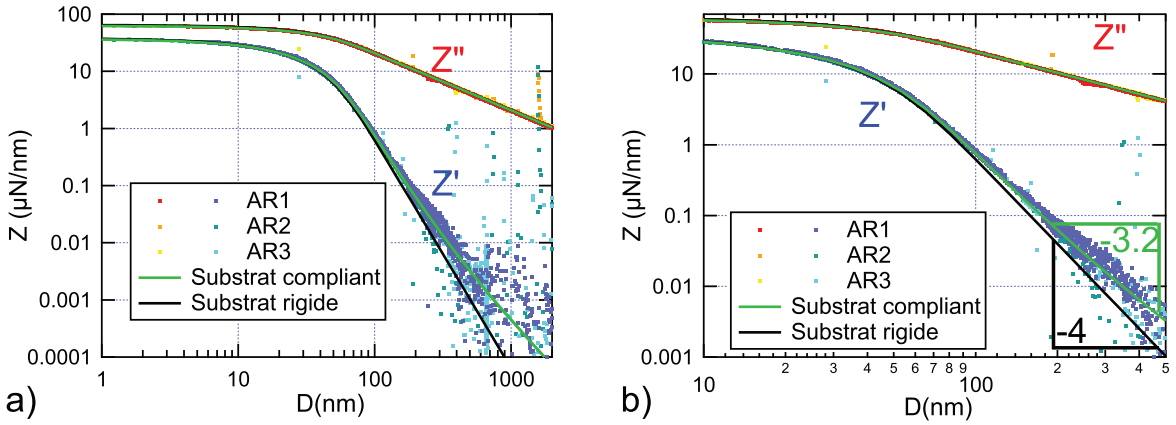


FIGURE 5.4 – Impédances hydrodynamiques Z mesurées pour trois cycles d'approche-retrait (AR) lors de l'expérience sur le film de 1306 ± 26 nm d'épaisseur. (a) : courbe complète. (b) : zoom. L'indentation du film (correspondant à $D < 0$) est limitée à quelques nanomètres pour ne pas avoir de forces adhésives lors des retraits, forces dont la raideur viendrait perturber la mesure d'impédance. L'approche-retrait n°1 a été réalisé sous polarisation flottante ; les 2 et 3 l'ont été sous polarisations de 5 et 10 V respectivement. Les raideurs liées aux forces électriques ont été soustraites des impédances mesurées (voir la partie 3.4.2), et les impédances corrigées sont alors parfaitement superposables. Nous avons aussi représenté en traits continus noirs l'impédance théorique suivant la formule (2.30), translatée en log-log pour correspondre aux mesures expérimentales (ce qui permet de mesurer $D_{1/2}$ et donc le module d'Young de la couche). L'accord est excellent pour $D < 100$ nm, mais au-delà il faut tenir compte de la réponse du substrat et de la sphère (traits continus verts), dont les modules d'Young sont connus. La courbe verte s'ajuste alors encore en utilisant le module de la couche comme seul paramètre ajustable.

échelle log-log pour trouver la valeur de $D_{1/2}$ qui permet l'ajustement avec les mesures, conformément à l'expression (2.30). Comme $D_{1/2} = \tau\,(4\eta\omega/E)^{1/3}$, le seul paramètre ajustable permettant le fit est donc le module d'Young du film.

La figure 5.4 montre que l'accord est excellent tant que D est plus petit que plusieurs dizaines de nanomètres. Au-delà, il faut prendre en compte la réponse du substrat, car le rayon de sonde $\sqrt{2RD}$ devient très grand devant l'épaisseur du film (voir la figure 2.9). La distance de transition entre sondage du film et du substrat $D_{C-1/2}$, calculée par la formule (2.34), vaut pour la figure 5.4 environ 300 nm, ce qui est bien l'ordre de grandeur des distances à partir desquelles l'effet de la rigidité finie du substrat se ressent. Cependant la prise en compte du substrat n'affecte quasiment pas l'impédance à petits D (D petit devant $D_{1/2}$), comme le montre la figure 5.4 (b), car à de tels confinements c'est surtout le film qui est sondé.

Un problème survient si

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{E}\right)^{1/3} << D_C = 8R\left(\frac{\eta\omega}{E_0^*}\right)^{2/3}$$

(avec E le module d'Young du film et E_0 celui du substrat). Dans le cas de la figure 5.4, on obtient $D_{1/2} = 46.7$ nm contre $D_C = 10$ nm. Pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre, D_C est très proche de 10 nm (le module à prendre en compte est obtenu à partir des modules du substrat de silicone, de valeur 100 à 200 GPA, et celui du pyrex, de valeur 67.7 GPa, ce qui donne un module effectif réduit de 45 ± 5 GPa), et $D_{1/2}$ est compris entre 9 et 50 nm, ce qui autorise encore une bonne détermination du module d'Young. Nous montrerons dans la partie 5.3.6 que nous pouvons descendre jusqu'à des épaisseurs de film de 50 nm, qui ne nous ont pas été accessibles uniquement en raison du protocole de préparation des films et non pour des raisons théoriques ou liées au dSFA.

Si l'introduction de la réponse du substrat empêche d'obtenir la valeur de $D_{1/2}$ par simple translation en log-log, il n'en demeure pas moins que **le seul paramètre ajustable reste bien le module d'Young du film**, car les modules du substrat et de la sphère et donc D_C sont connus. En pratique, on résout donc l'équation élasto-hydrodynamique générale (2.22) en incorporant E non plus par la distance caractéristique $D_{1/2}$ mais directement dans la réponse du film $X(\xi\tau)$.

5.2.2 Précision des mesures

La résolution sur E vaut :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \eta}{\eta} + 3\left(\frac{\Delta D_{1/2}}{D_{1/2}} + \frac{\Delta \tau}{\tau}\right)$$

La résolution sur $D_{1/2}$ est en fait meilleure que celle sur l'origine des distances (le zéro hydrodynamique, d'incertitude typique 1 nm), en raison de la gamme importante des données (nous avons du signal sur 4×6 décades dont 3×4 décades présentent un bon rapport signal-sur-bruit) mais surtout car $D_{1/2}$ intervient sur la translation de la courbe maîtresse dans les deux directions (confinement« x » et impédance « y »). En particulier, lorsque D est petit, Z doit saturer à la valeur :

$$Z(D << D_{1/2}) \approx 0.838 \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_{1/2}} \left(1 + j\sqrt{3}\right)$$

La figure 5.5 montre ainsi qu'une petite variation sur $D_{1/2}$ suffit à translater en x et en y l'impédance simulée et à supprimer l'accord entre courbe expérimentale et courbe simulée, en particulier à D petit, là où les propriétés du film jouent le plus grand rôle.

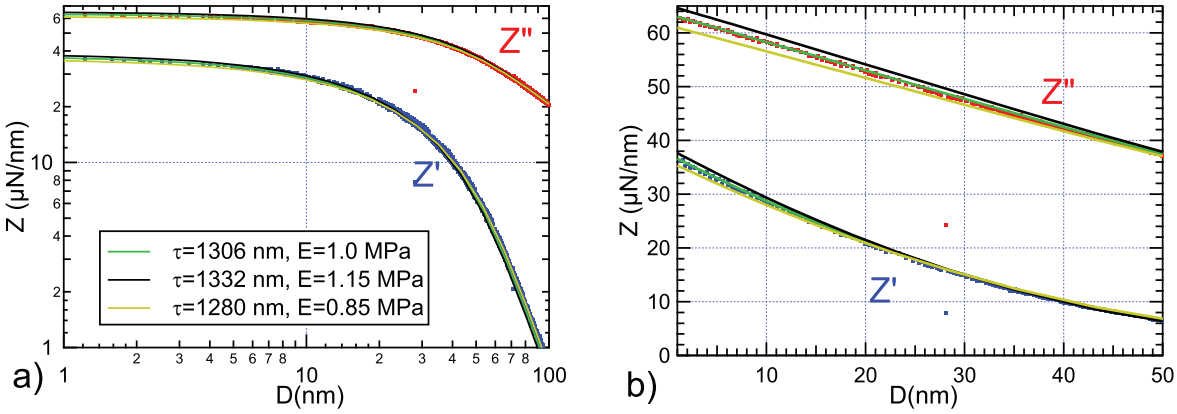


FIGURE 5.5 – Détermination fine du module d'Young du film de 1306 nm d'épaisseur. (a) : courbe complète. (b) : zoom. Nous résolvons l'équation élasto-hydrodynamique générale (2.22) en prenant en compte l'effet du substrat pour trois valeurs de l'épaisseur du film, correspondant à l'épaisseur moyenne (1306 nm) et aux épaisseurs extrémales (1280 et 1332 nm), telles que déterminées par la méthode du capteur de distance absolu. Nous cherchons alors les valeurs du module d'Young qui encadrent les données expérimentales. Comme un plus petit τ translate la courbe simulée vers le haut près du contact et qu'un plus petit module d'Young a l'effet inverse, nous cherchons pour $\tau = 1280$ nm la valeur maximale de E qui permet de minorer les mesures, afin de prendre en compte un cumul possible des sources d'erreur. À l'inverse, nous cherchons pour $\tau = 1332$ nm la valeur minimale de E qui permet de majorer les mesures. La valeur déterminée de $E = 1.0 \pm 0.15$ MPa est ainsi encadrée des barres d'erreur les plus larges possibles.

Lorsque la mesure précise de τ est accessible, ou alors si τ est très grand, la résolution sur E sera donc très bonne, de l'ordre de 10 à 20%, ce qui permet largement de détecter tout changement de module significatif. *A contrario*, le module du film mince sollicité à l'aide d'un mélange d'eau et de glycérol est connu avec une plus grande incertitude.

5.2.3 Cas des films ultra-minces

La procédure d'ajustement, décrite ci-dessus (partie 5.2.2), a fonctionné correctement pour les films dont l'épaisseur était supérieure à 1 μm ainsi que pour le film en contact avec le glycérol. Cependant pour les films plus minces, les ajustements furent impossibles. Le seul paramètre ajustable étant le module d'Young du film, et donc $D_{1/2}$, la modification de ce paramètre n'a pour effet que de translater la courbe maîtresse selon x et y (mais ces deux translations sont liées, en fait on translate la courbe maîtresse selon une diagonale en échelle log-log). Or cette translation ne peut fonctionner, comme le montre la figure 5.6(a). Cela montre aussi que l'épaisseur du film n'est pas en cause (car elle a le même effet que le module du film : modifier $D_{1/2}$, quoique de manière plus importante). En particulier, l'écart entre partie réelle et imaginaire au contact est bien plus grand qu'attendu.

Cet écart ne peut pas non plus correspondre à un effet du substrat, comme le montre la figure 5.6 (b) : lorsque D_C et $D_{1/2}$ sont proches, l'écart entre Z' et $Z"$ au contact diminue par rapport au facteur $\sqrt{3}$ d'un film mince incompressible sur substrat infiniment rigide, or ici l'écart est supérieur à $\sqrt{3}$! De plus, toute modification sensible de D_C viendrait changer l'accord avec les mesures à grand D.

La source de cette discordance ne peut pas non plus provenir des erreurs systématiques connues, dont la correction est d'une part déjà vérifiée (voir la discussion dans 5.2.1) et qui d'autre part ont pour principal effet de modifier Z à grand D, mais n'influent quasiment pas sur les impédances à fort confinement, là où les signaux d'impédance hydrodynamique sont les plus forts. Nous montrons par exemple l'effet d'une modification de la correction de raideur machine sur la figure 5.6 (c).

Enfin, la position du contact ne peut pas non plus être remise en cause : d'une part elle est clairement indiquée par $Z"$ à grand D et d'autre part un changement de zéro hydrodynamique ne permet pas d'obtenir une courbe expérimentale de même forme que la courbe théorique (voir la figure 5.6 (d)). D'autant que les relevés en force statique montrent qu'il n'y a pas de contact avec l'échantillon, ou que s'il y a contact celui-ci est très local et les forces associées correspondent à des raideurs (donc des impédances parasites) négligeables.

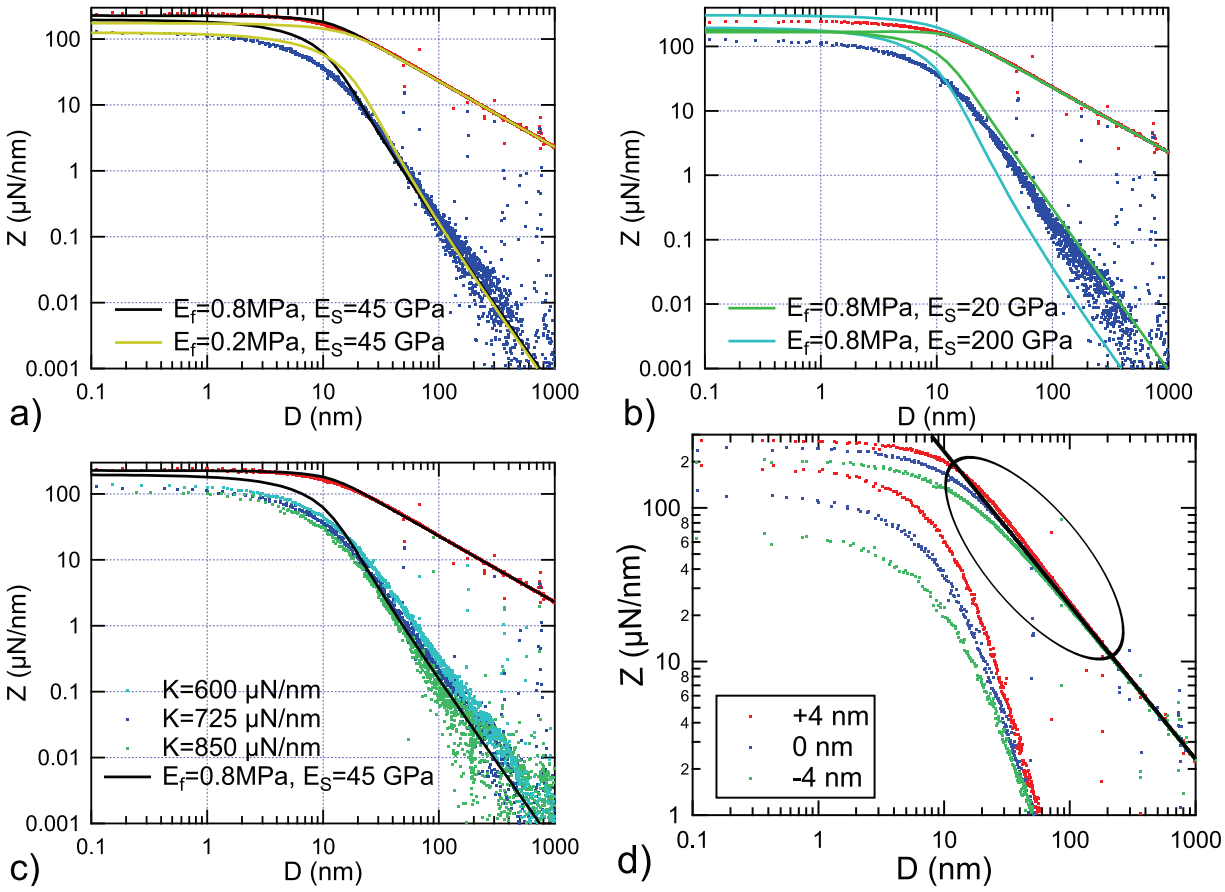


FIGURE 5.6 – Tentatives d'ajustement entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 254 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22). (a) : Effet d'un changement de module d'Young du film sur les courbes simulées. Quelle que soit cette valeur, l'accord avec les courbes expérimentales est impossible, en raison notamment de l'écart important entre Z' et $Z"$ (expérimentaux) à la saturation (à petits D $Z" > \sqrt{3}Z'$). (b) : Effet d'un changement de module d'Young du substrat sur les courbes simulées. Si une augmentation du module du substrat peut effectivement augmenter l'écart entre Z' et $Z"$ à petits D, même un substrat infiniment rigide (donnant un écart d'un facteur $\sqrt{3}$ entre Z' et $Z"$ près du contact) ne peut permettre de faire correspondre les simulations aux données expérimentales près du contact, sans compter que l'accord est alors complètement perdu à grands D. (c) : Effet d'une mauvaise correction de « raideur machine » sur les données expérimentales. L'effet à petits D sur l'écart entre Z' et $Z"$ est minime. La (bonne) valeur de 725 μN/nm a été obtenue à l'aide de Z' non corrigé à grands D (voir la partie 3.3.2). (d) : Effet d'un changement d'origine des distances (position du contact). Un retrait à D de seulement quelques nanomètres augmente encore l'écart entre Z' et $Z"$ à petits D ; un ajout de quelques nanomètres à D crée un « dépassement » de la loi de Reynolds (dans l'ovale on a $Z" > 6\pi\eta\omega R^2/D$), ce qui n'est pas autorisé par la théorie élasto-hydrodynamique développée dans la section 2.2 (voir en particulier les figures 2.10,6.10, 2.11 et 2.12). Mais en réalité, la position du contact est connue à moins de 1 nm près.

5.3 Visco-élasticité des films submicrométriques

5.3.1 Impédance hydrodynamique théorique en présence de visco-élasticité

Nous avons donc cherché une autre explication au désaccord entre mesures et calculs numériques, dans le comportement du film lui-même, en supposant simplement qu'il présente de la visco-élasticité. Afin de tester l'effet d'une potentielle visco-élasticité de la couche de PDMS réticulé, nous avons étendu les calculs élasto-hydrodynamiques de la section 2.2 et de l'article [31] au cas d'un module d'Young complexe $E = E' + jE"$, où E' et $E"$ désignent donc respectivement le module de stockage et le module de pertes du film mince étudié. Cette prise en compte a été effectuée dans le cas général (film mince, épais ou d'épaisseur intermédiaire), c'est-à-dire que nous utilisons l'expression complète de $X(\xi\tau)$ (cf. (1.12)). La seule hypothèse supplémentaire que nous faisons est que la partie imaginaire de $X(\xi\tau)$ est négligeable, ce qui revient à dire que nous supposons que le module de pertes du film est négligeable devant le module de stockage du substrat (nous ne considérons pas une possible visco-élasticité du substrat de silicium ou de la sphère de pyrex). Nous pouvons d'ores et déjà légitimer cette hypothèse : pour que le ratio $E"/E_S$ (qui serait déjà inférieur à 10^{-4} pour un module de pertes de 1 MPa) soit à prendre en compte dans $X(\xi\tau)$, il faut que ξ soit tout petit, donc que D soit très grand. Or à grands D l'accord entre théorie et mesures est déjà obtenu (voir la figure 5.6 (a)) : ce sont les petites valeurs de D qui posent problème.

L'effet du module de pertes du film intervient donc seulement en considérant que le nombre E_1^* de la relation (1.10) est complexe, mais pas $X(\xi\tau)$. Nous verrons par la suite que cette seule modification suffit pour faire correspondre les données simulées aux données expérimentales dans tous les cas, sans qu'il soit au final besoin de considérer l'effet du module de pertes dans $X(\xi\tau)$.

Cette modification de (1.10) se répercute directement dans (6.14) avec comme seul effet de donner un nombre de Deborah complexe :

$$De = \frac{\eta\omega}{|E|^2}(E' - jE")(1-\nu)^2 = De_R + jDe_I$$

Ce nombre de Deborah complexe ne modifie donc pas l'équation générale à résoudre (2.22). Il faut juste tenir compte du fait que, désormais, $\lambda = (8R/D)^{3/2} \times De = \lambda_R + j\lambda_I$ est complexe.

Ce nombre complexe doit être pris en compte lors de la résolution numérique de (2.22), car on sépare les parties réelles et imaginaires de $\tilde{p}(\zeta)$. Utilisons les notations vectorielles de 6.3.2. L'équation (6.23) se récrit :

$$\vec{\mathbf{p}} = j\vec{\mathbf{g}} - j(\lambda_R + j\lambda_I)\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p}} \tag{5.2}$$

ce qui donne en séparant parties réelles et imaginaire (on rappelle que $\tilde{\mathbf{K}}$ et $\vec{\mathbf{g}}$ sont réels) :

$$\vec{\mathbf{p_R}} = \lambda_I\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_R}} + \lambda_R\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_I}} \tag{5.3}$$

$$\vec{\mathbf{p_I}} = \vec{\mathbf{g}} - \lambda_R\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_R}} + \lambda_I\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_I}} \tag{5.4}$$

En faisant (5.3) $\times\,\lambda_R$ + (5.4) $\times\,\lambda_I$ on a $\vec{\mathbf{p_R}}$ en fonction de $\vec{\mathbf{p_I}}$:

$$\vec{\mathbf{p_R}} = \frac{\lambda_I}{\lambda_R}\vec{\mathbf{g}} - \frac{\lambda_I}{\lambda_R}\vec{\mathbf{p_I}} + \frac{\lambda_R^2+\lambda_I^2}{\lambda_R}\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_I}} \tag{5.5}$$

On réinjecte (5.5) dans (5.4) et on a alors isolé $\vec{\mathbf{p_I}}$:

$$\vec{\mathbf{p_I}} = \left(\mathbf{I} - \lambda_I\tilde{\mathbf{K}}\right)\vec{\mathbf{g}} + \left(2\lambda_I\tilde{\mathbf{K}} - (\lambda_R^2+\lambda_I^2)\tilde{\mathbf{K}}^2\right)\vec{\mathbf{p_I}} \tag{5.6}$$

De même, en faisant (5.3) $\times\,\lambda_I$ − (5.4) $\times\,\lambda_R$ on a $\vec{\mathbf{p_I}}$ en fonction de $\vec{\mathbf{p_R}}$:

$$\vec{\mathbf{p_I}} = \vec{\mathbf{g}} + \frac{\lambda_I}{\lambda_R}\vec{\mathbf{p_R}} - \frac{\lambda_R^2+\lambda_I^2}{\lambda_R}\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_R}} \tag{5.7}$$

On réinjecte (5.7) dans (5.3) et on a alors isolé $\vec{\mathbf{p_R}}$:

$$\vec{\mathbf{p_R}} = \lambda_R\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{g}} + \left(2\lambda_I\tilde{\mathbf{K}} - (\lambda_R^2+\lambda_I^2)\tilde{\mathbf{K}}^2\right)\vec{\mathbf{p_R}} \tag{5.8}$$

Au final, il faut résoudre le système :

$$\boxed{\begin{aligned}\vec{\mathbf{p_R}} &= \left(\mathbf{I} - 2\lambda_I\tilde{\mathbf{K}} + (\lambda_R^2+\lambda_I^2)\tilde{\mathbf{K}}^2\right)^{-1}\lambda_R\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{g}}\\ \vec{\mathbf{p_I}} &= \left(\mathbf{I} - 2\lambda_I\tilde{\mathbf{K}} + (\lambda_R^2+\lambda_I^2)\tilde{\mathbf{K}}^2\right)^{-1}\left(\mathbf{I} - \lambda_I\tilde{\mathbf{K}}\right)\vec{\mathbf{g}}\end{aligned}} \tag{5.9}$$

Comme pour le cas purement élastique se pose le problème de la définition des noyaux d'intégration en 0. On procèdera de même qu'en 6.3.2 : une fois calculé $\vec{\mathbf{p_R}}$ et $\vec{\mathbf{p_I}}$ on recalculera plus précisément leur valeur en 0 en réutilisant les équations (5.5) et (5.7). On aura ainsi $\tilde{p}(0)$ et donc l'impédance hydrodynamique $Z = -\tilde{p}(0)\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}$.

On vérifie qu'à grand D (λ petit) on retrouve bien la même chose qu'avec un nombre de Deborah réel, ce qui est impliqué par notre hypothèse de départ ($E" << E_S$) :

$$\vec{\mathbf{p_I}} \approx \vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_R}} \approx \lambda_R \tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{g}} \tag{5.10}$$

Par contre, à petits D, l'influence de λ_I (donc de $E"$) se fera fortement sentir, principalement sur $Z"$. En effet, à D petit (donc λ grand) on obtient :

$$\vec{\mathbf{p_R}} \approx \frac{\lambda_R}{\lambda_R^2 + \lambda_I 2}\tilde{\mathbf{K}}^{-1}\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} \approx \frac{1}{\lambda_R^2 + \lambda_I^2}\left(\tilde{\mathbf{K}}^2\right)^{-1}\vec{\mathbf{g}} - \frac{\lambda_I}{\lambda_R}\vec{\mathbf{p_R}} \tag{5.11}$$

Qualitativement, l'effet de la visco-élasticité sur Z' (qui est proportionnel à $-\vec{\mathbf{p_R}}(0)$) à petit D est donc de diminuer Z', car on divise $\lambda_R\tilde{\mathbf{K}}^{-1}\vec{\mathbf{g}}$ par $\lambda_R^2 + \lambda_I^2$ au lieu de λ_R^2 (dans le cas purement élastique). Pour $Z"$ (qui est proportionnel à $-\vec{\mathbf{p_I}}(0)$), l'effet est un peu plus compliqué, car on obtient deux termes influencés par λ_I. Néanmoins, tant que λ_I est suffisamment petit devant λ_R, la modification principale sur $Z"$ sera due au terme d'ordre 1 en λ_I/λ_R. Ainsi, à λ_R grand mais λ_I/λ_R petit, $Z"$ se voit principalement ajouter le terme $\lambda_I/\lambda_R\vec{\mathbf{p_R}}(0)$, qui est positif. L'effet d'une petite réponse visqueuse du film est donc de diminuer Z' et d'augmenter $Z"$ près du contact, tout en laissant Z inchangé à grand D. C'est ce que montre la figure 5.7, où nous avons pris comme exemple le cas d'un film mince incompressible (mais la résolution de (2.22) ici présentée s'applique à tous les cas de films ou massifs visco-élastiques) ; c'est aussi l'effet espéré pour fitter nos mesures expérimentales, car celles-ci présentent un écart entre Z' et $Z"$ plus important que dans le cas purement élastique.

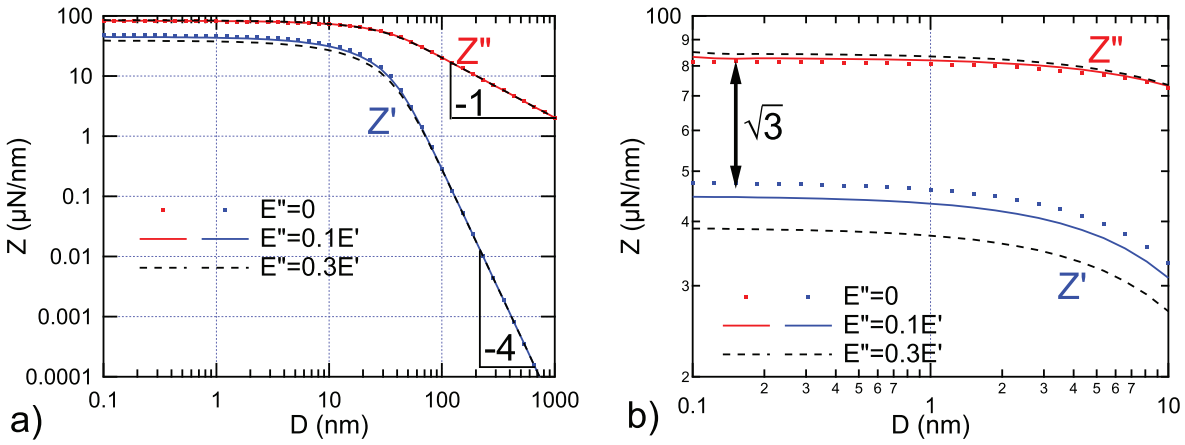


FIGURE 5.7 – Simulations de la réponse d'un film mince visco-élastique incompressible sur substrat rigide. Le film fait 1 μm d'épaisseur ; il est sollicité à 19 Hz par un liquide de viscosité 0.1 Pa.s. Son module de stockage est de 1 MPa dans tous les cas. La présence d'un module de pertes n'influence pas Z à grands D (on retrouve toujours la réponse d'un film mince élastique incompressible), par contre à petits D Z' et $Z"$ sont plus écartés dans le cas visco-élastique que dans le cas élastique (où $Z" = \sqrt{3}Z'$ pour le film mince élastique incompressible).

5.3.2 Comparaison avec les mesures expérimentales

L'ajustement des courbes simulées dans le cas visco-élastique avec les impédances mesurées a fonctionné pour toutes nos mesures. Pour les films d'épaisseur suffisamment grande, l'ajustement élastique fonctionnait déjà, donc l'ajustement visco-élastique fonctionnait bien entendu aussi. Nous avons dans ce cas gardé le module de stockage et constaté que l'on pouvait conserver un excellent fit pour un module de pertes inférieur à 5% du module de stockage.

Pour les films les plus minces, l'ajustement s'est fait en 3 temps. En effet, nous disposons désormais de deux paramètres ajustables : le module de stockage et le module de pertes. Toutefois, comme nous avons aussi deux courbes à fitter (Z' et $Z"$), l'ajustement est en fait simple : on commence par ajuster E'. Pour cela, on fixe $E" = 0$ et on cherche à fitter $Z"$, car comme le montre la courbe 5.7, l'effet de $E"$ sur $Z"$ sera assez faible. Ensuite, on ajuste $E"$ pour fitter au mieux Z'. Cela aura donc aussi pour effet de légèrement changer $Z"$, donc dans un troisième temps on remodifiera légèrement E' et $E"$ pour obtenir le meilleur ajustement de l'ensemble de Z. Le résultat d'un tel ajustement est montré pour le film de 254 nm sur la figure 5.8, sur laquelle

nous rappelons aussi le résultat de l'ajustement purement élastique qui n'avait pas fonctionné. Cette fois-ci, nous obtenons un excellent accord pour l'ensemble des confinements étudiés. Les figures données en annexe 6.6 donnent les résultats des ajustements pour les autres films pour lesquels l'ajustement purement élastique n'a pas fonctionné. À chaque fois, **le seul paramètre ajustable est bien le module complexe du film** : tous les autres paramètres sont mesurés indépendamment (comme la viscosité du liquide utilisé ou l'épaisseur du film) ou déjà connus (comme les modules du substrat et de l'indenteur).

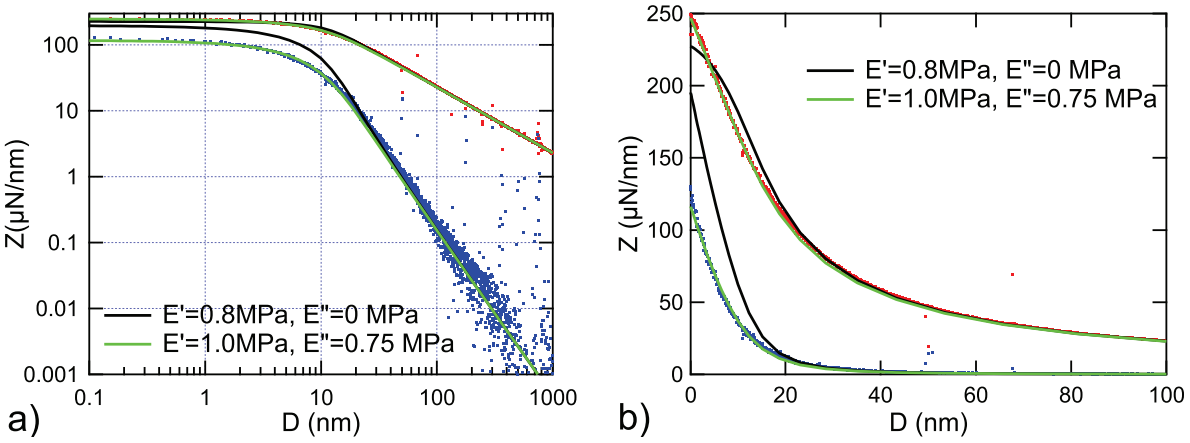


FIGURE 5.8 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 254 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas élastique (courbe noire en traits continus) et visco-élastique (courbe verte en traits continus). Le module du substrat est pris dans les deux cas à sa valeur nominale effective (prenant en compte l'effet de la sphère) de 45 GPa. L'ajustement élastique ne fonctionnant pas, nous avons tenté d'ajuster au mieux $Z"$, ce qui crée un grand écart entre mesures et simulation pour Z'. L'ajustement visco-élastique par contre fonctionne parfaitement sur toute la gamme des confinements étudiés.

5.3.3 Synthèse des résultats : modules de stockage et de pertes

Nous présentons sur la figure 5.9 l'ensemble des modules de stockage et de pertes mesurés par méthode d'impédance hydrodynamique sur les films présentés dans le tableau 5.1. Les barres d'erreur horizontales proviennent de l'incertitude sur l'épaisseur mesurée par AFM (cas des échantillons en contact avec le mélange eau-glycérol) ou par dSFA (l'erreur provient alors principalement de l'incertitude sur les constantes diélectriques ; dans ce cas les barres d'erreur horizontales sont très petites et à peine visibles) ; les barres d'erreur verticales pour les modules de stockage proviennent du calcul décrit dans la partie 5.2.2. Quant aux barres d'erreur verticales pour les modules de pertes, on prend en compte le fait que $E"$ est ajusté dans un deuxième temps (on ajuste E', ce qui crée une première incertitude, puis on ajuste $E"$, ce qui en crée une seconde). L'erreur sur $E"$ est donc obtenue en multipliant l'erreur relative sur le module de stockage par la valeur du module de pertes :

$$\Delta E" = E" \times \frac{\Delta E'}{E'}$$

puis en ajoutant l'incertitude provenant de l'ajustement de $E"$, une fois que E' est bien ajusté.

Nous pouvons tout d'abord constater que, ni le pourcentage de PDMS dans l'heptane avant dépôt par *spin-coating*, ni le solvant utilisé pour effectuer la mesure d'impédance hydrodynamique, ne semblent avoir d'effet sur le module de stockage, qui reste proche de la valeur en volume et à sec : le fournisseur indique en effet une dureté Shore A après réticulation valant 44, ce qui correspond à un module d'Young de 1.7 MPa [137]. Seul la multiplicité des dépôts semble avoir une influence sur les modules de stockage, qui sont alors de 60 à 80% plus élevés. Des tests complémentaires pourraient confirmer si la durée de réticulation est en cause. Cependant, nous utilisons déjà des durées de réticulation largement supérieures à celles préconisées par le fournisseur (14h au lieu de 4h qui sont censées suffire), ce qui laisse supposer que cette durée n'est pas en cause.

Le résultat le plus saillant concernant les modules de stockage est qu'ils ne varient pas avec l'épaisseur du film sur la gamme étudiée. Ce résultat est essentiel et d'une grande importance pratique : **le module de stockage de films minces de PDMS réticulé varie peu par rapport à celui d'un film épais, et ce (au moins) jusqu'à des épaisseurs de 250 nm**. Bien entendu ce résultat n'a été obtenu que pour un type d'élastomère, et il est possible qu'à des épaisseurs plus faibles on obtienne des changements de propriétés mécaniques. Nous discuterons plus loin les épaisseurs minimales qu'il est possible d'étudier.

La figure 5.9 montre aussi que le module de pertes du film, négligeable pour des films d'épaisseur supérieure à 1 μm (à l'exception du film déposé en 4 fois), augmente régulièrement lorsque l'épaisseur diminue en-dessous

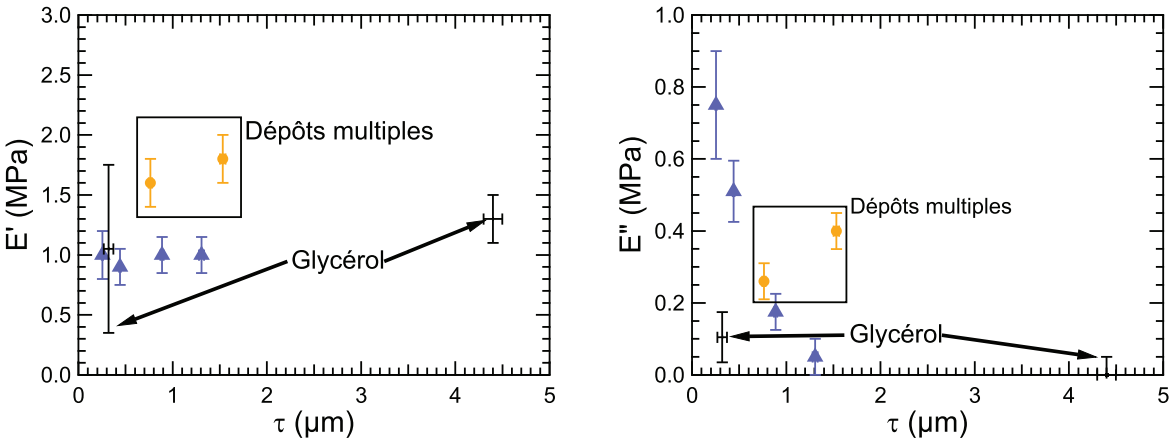


FIGURE 5.9 – Modules de stockage et de pertes des différents films de PDMS réticulé étudiés. Les films sont en contact avec de l'huile silicone v100, sauf pour les deux échantillons correspondant aux croix noires pour lesquelles un mélange eau-glycérol a été utilisé. Les deux échantillons représentés par des ronds jaunes correspondent à des dépôts multiples (2 dépôts et réticulations pour le film de 763 nm d'épaisseur, 4 dépôts et réticulations pour le film de 1531 nm).

de 1 μm. Cette fois-ci, l'utilisation d'un « mauvais » solvant (le mélange eau-glycérol) semble avoir un effet important sur le module de pertes, qui est bien plus faible que lorsqu'un « bon » solvant pour les chaînes de PDMS est utilisé.

Notons que si l'incertitude sur le module de stockage du film de 320 nm en contact avec le mélange eau-glycérol est importante, du fait de l'incertitude de 50 nm (15%) sur son épaisseur, cette incertitude ne se répercute pas totalement sur le module de pertes. En effet, l'incertitude sur l'épaisseur crée une incertitude sur le module (au sens mathématique) du $D_{1/2}$ complexe que nous ajustons, mais pas sur son argument. Plus précisément, nous ajustons E'/τ^3 puis $E"/\tau^3$. L'incertitude sur τ se reporte donc bien sur E' et $E"$ considérés séparément ; par contre, le rapport $(E"/\tau^3)/(E'/\tau^3)$ fait disparaître l'influence de τ. Ainsi, même si τ est mal connu pour le film en contact avec le glycérol, nous savons que $E"/E' = 10\%$ avec une très faible incertitude (environ 3%). Et nous observons que ce rapport est bien plus faible que les rapports $E"/E'$ obtenus pour les films en contact avec la v100, à savoir $E"/E' = 75 \pm 5\%$ pour le film d'épaisseur 254 nm et $E"/E' = 50 \pm 5\%$ pour celui de 442 nm.

5.3.4 Interprétation de l'origine du module de pertes

Cette triple constatation -indépendance du module de stockage par rapport à l'épaisseur du film, dépendance du module de pertes en fonction de l'épaisseur du film et du solvant en contact avec le film- nous a amené à chercher l'origine du module de pertes non pas dans la mécanique de l'ensemble du film, mais dans la réponse visqueuse d'une couche interfaciale. Il peut certes exister d'autres interprétations (par exemple le drainage de l'huile v100 dans le PDMS réticulé), et toutes nécessiteront des expériences supplémentaires, mais nous souhaitons tout de même donner au lecteur une proposition de réflexion et d'interprétation sur l'origine de ce comportement visco-élastique inattendu.

La figure 5.10 montre que, à part pour l'échantillon déposé en 4 fois, le module de pertes semble proportionnel à l'inverse de l'épaisseur du film d'élastomère, tant que l'on travaille avec le même solvant. Comme le module de pertes d'un film épais est très proche de 0 (la méthode d'impédance hydrodynamique, très précise pour les films mous et épais, ne le détecte pas, ce qui le place à moins de 3% du module de stockage épais, lui-même autour de 1 à 1.5 MPa), on peut fitter les données expérimentales (en prenant quand même en compte le film déposé en 4 fois) par une droite passant par l'origine, qui correspond donc à un module de pertes nul à épaisseur infinie. On obtient alors pour l'ensemble des films en contact avec la v100 un coefficient de corrélation R^2 de 0.9, ce qui n'est pas si mauvais puisqu'il s'agit ici d'un effet d'ordre 2 (du point de vue de l'impédance hydrodynamique, la force de Reynolds seule correspond à l'ordre 0, la réponse élastique du film solide et du substrat correspond à l'ordre 1 et la réponse visqueuse du film solide à l'ordre 2, comme le montre l'équation (5.9)). Pour ces films en contact avec l'huile silicone v100, on obtient alors $E" \approx \alpha/\tau$ avec $\alpha = 0.2$ Pa.m. Pour les deux films en contact avec le glycérol et l'eau, on obtient une pente plus faible, de 0.035 Pa.m.

Essayons d'interpréter quantitativement ces résultats à l'aide d'un modèle simple, supposant la réponse fortement visqueuse d'une couche interfaciale, d'épaisseur θ indépendante de l'épaisseur totale du film τ. L'épaisseur θ et/ou le module de pertes $E"_{int}$ (*int* pour *interfacial)*) associés à cette couche pourront par contre varier en fonction du solvant utilisé.

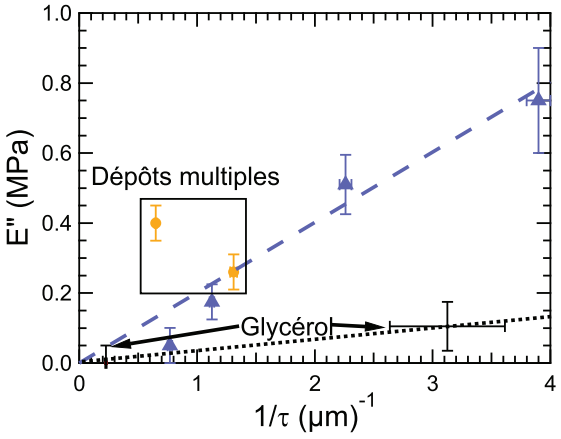


FIGURE 5.10 – Modules de pertes des différents films de PDMS réticulé étudiés en fonction de l'inverse de l'épaisseur du film. Les films sont en contact avec de l'huile silicone v100, sauf pour les deux échantillons correspondant aux croix noires, pour lesquelles un mélange eau-glycérol a été utilisé. Les deux échantillons en jaune correspondent à des dépôts multiples (2 dépôts et réticulations pour le film de 763 nm d'épaisseur, 4 dépôts et réticulations pour le film de 1531 nm). Les tirets bleus correspondent au meilleur ajustement linéaire des résultats obtenus lorsque le film est en contact avec l'huile silicone v100 (y compris en prenant en compte les deux dépôts multiples), en imposant le passage par l'origine du repère ; les pointillés noirs correspondent au meilleur ajustement linéaire des résultats obtenus lorsque le film est en contact avec le mélange eau-glycérol.

Si le reste du film, d'épaisseur $\tau - \theta$, ne répond qu'élastiquement, on peut lui associer un module de stockage constant E'_b (b pour *bulk*)). Par contre, la mesure d'impédance hydrodynamique sondant toujours l'ensemble du film (à $D = 1$ nm et $R = 3$ mm on sonde le film et le substrat sur une épaisseur typique de 2.5 μm), le film répondra globalement avec un module de stockage et de pertes, ceux que l'on mesure.

Nous représentons donc la réponse de la couche interfaciale et la réponse du reste du film par deux raideurs en série, l'une imaginaire pure jk_{int}(celle de la couche interfaciale) et l'autre réelle k_b, ce qui donne la raideur totale apparente du film :

$$k_{Tot} = \left(k_b^{-1} + (jk_{int})^{-1}\right)^{-1} \tag{5.12}$$

Pour relier ces raideurs aux modules de stockage et de pertes, considérons l'impédance hydrodynamique, qui est une mesure de cette raideur apparente. Nous savons qu'aux forts confinements, elle sature à peu près à sa valeur obtenue à $D = D_{1/2}$. Ceci nous permet d'évaluer la raideur d'un film mince incompressible telle qu'elle est lue aux forts confinements, là où nous sommes le plus sensibles aux modules de stockage et de pertes :

$$k_{Tot}(D < D_{1/2}) \approx k(D_{1/2}) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_{1/2}} \propto \frac{E^{1/3}R^2(\eta\omega)^{2/3}}{\tau} \tag{5.13}$$

Nous aurons donc, aux mêmes facteurs de proportionnalité près :

$$k_{Tot}^3 \propto \frac{E' + jE"}{\tau^3}; \qquad k_b^3 \propto \frac{E'_b}{(\tau-\theta)^3}; \qquad k_{int}^3 \propto \frac{E"_{int}}{\theta^3} \tag{5.14}$$

ce qui donne :

$$E' + jE" = \tau^3 E'_b E"_{int} \left(\frac{(\tau-\theta)E"_{int}^{1/3} + j\theta E'^{1/3}_b}{(\tau-\theta)^2 E"_{int}^{2/3} + \theta^2 E'^{2/3}_b} \right)^3 \tag{5.15}$$

Supposons que cette couche interfaciale est de faible épaisseur $\theta << \tau$. Si $E"_{int}$ n'est pas trop petit devant E'_b, ou plus précisément tant qu'on peut écrire $E"_{int}\tau^3 >> E'_b\theta^3$ -ce qui n'est pas très restrictif en raison de la puissance 3- nous pouvons simplifier l'expression précédente en :

$$E' + jE" \approx E'_b \left(1 + 3j\frac{\theta}{\tau}\left(\frac{E'_b}{E"_{int}}\right)^{1/3}\right) \tag{5.16}$$

La valeur quasiment constante de E' nous donne alors E'_b ($E' = E'_b$), et la pente du tracé de $E"$ vs. $1/\tau$ nous donne accès au rapport $\theta/E"_{int}^{1/3}$. Nous ne connaissons aucun de ces deux paramètres, mais nous pouvons prendre comme hypothèse que la couche interfaciale fera au plus quelques dizaines de nanomètres, puisqu'à

Solvant	θ	$E"_{int}$	η_{int}
47v100	1 nm	3.4 Pa	9.5 mPa.s
47v100	10 nm	3.4 kPa	9.5 Pa.s
47v100	20 nm	27 kPa	75 Pa.s
Eau-glycérol	1 nm	630 Pa	1.76 Pa.s
Eau-glycérol	10 nm	0.63 MPa	1.8 kPa.s
Eau-glycérol	20 nm	5 MPa	14 kPa.s

TABLE 5.2 – Module de pertes $E"_{int}$ et viscosité équivalente η_{int} de la couche interfaciale visqueuse hypothétique pour différentes épaisseurs possibles θ de cette couche, en prenant $E'_b = 1$ MPa (voir la relation (5.16)). Ces valeurs sont obtenues à partir de la figure 5.10 donnant la pente α du tracé du module de pertes mesuré $E"$ en fonction de l'inverse de l'épaisseur totale du film τ ; l'équation (5.16) permet de tirer de cette pente le rapport $\theta/E"^{1/3}_{int}$.

$\tau = 250$ nm nous avons encore $E" \propto 1/\tau$. Le tableau 5.2 donne le module de pertes $E"_{int}$ de cette hypothétique couche interfaciale pour les deux liquides en contact avec le film solide, en supposant différentes épaisseurs de θ. Nous traduisons aussi ces modules de pertes en viscosité en appliquant la formule $G"_{int} = E"_{int}/3 = \eta_{int}\omega$. On remarque en particulier que si la viscosité de cette couche interfaciale est de 4 Pa.s, ce qui est la viscosité du PDMS utilisé avant réticulation, on obtient une couche d'épaisseur $\theta = 7.5$ nm si on utilise comme solvant de la v100, et $\theta = 1.3$ nm si on utilise le mélange eau-glycérol, ce qui donne des épaisseurs raisonnables.

Un tel modèle ne permet pas de localiser la couche interfaciale : est-elle en contact avec le solvant ou avec le substrat ? Si elle est en contact avec le solvant, il faut que sa viscosité effective soit grande devant celle du solvant, sinon cela aura pour effet de décaler le zéro hydrodynamique pour le situer au sein de cette couche. Plus précisément, une couche de surface de viscosité η_{int} et d'épaisseur θ créera un décalage sur le zéro hydrodynamique valant tout simplement $\Delta D = \theta \times (\eta/\eta_{int})$. Ainsi, avec une viscosité η_{int} de 4 Pa.s, le décalage obtenu pour la v100 ($\theta = 7.5$ nm) serait de 0.2 nm et pour le mélange eau-glycérol ($\theta = 1.3$ nm) de 0.02 nm, valeurs toutes deux en-dessous de notre résolution sur le zéro hydrodynamique.

Une indication nous permet tout de même de situer cette couche plutôt au-dessus du film, c'est-à-dire en contact avec le solvant : le fait que lorsque la sphère entre en contact avec le film, puis qu'on la retire, on obtienne une adhésion sur plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de nanomètres, ce qui est bien plus que ce qui est prévu par la théorie des contacts adhésifs sur système stratifié présentée dans le chapitre 1. En particulier, les figures de la partie suivante 5.3.5 montrent que, lorsqu'on indente profondément un film très mince en contact avec la v100, on peut obtenir une adhésion sur une longueur supérieure à l'épaisseur du film ! Comme une déformation de plus de 100% paraît peu plausible, il semble plus raisonnable d'envisager que des chaînes moins bien liées au réseau réticulé s'attachent à la sphère recouverte de platine et se débobinent, ce qui permet d'atteindre de grandes longueurs. Nous rappelons que des courbes de retrait similaires avaient d'ailleurs été obtenues en remplaçant les films réticulés par des brosses de polymères (voir la thèse de doctorat d'E. Martinot [92]). Nous pouvons donc avancer comme hypothèse qu'il existe en surface des chaînes moins bien réticulées (car placées à une interface lors de la réticulation) se comportant comme une brosse de polymères, ce qui d'une part les rendrait susceptibles d'être étirées hors du film réticulé, et d'autre part de se comporter comme une couche interfaciale fortement visqueuse en raison des frottements importants existant entre chaînes, ou alors comme un milieu poreux où la dissipation visqueuse viendrait de l'écoulement frustré du solvant. Dans tous les cas, cette couche, correspondant aux sommets presque libres des chaînes près de la surface, devrait plus facilement s'étendre dans un « bon » solvant que dans un « mauvais », ce qui expliquerait la plus faible réponse visco-élastique dans le cas des films en contact avec le mélange eau-glycérol. Notons d'ailleurs que l'adhésion ne s'étend que sur quelques dizaines de nm lorsqu'on utilise le mélange eau-glycérol, car les chaînes ont moins d'affinité avec ce solvant et leur extension au sein de ce milieu sera alors moins favorable.

Des tests complémentaires seraient à mener pour confirmer ou infirmer cette interprétation mais aussi, si cette hypothèse est juste, pour mieux caractériser cette couche et vérifier sa localisation. En particulier, on pourrait mesurer les impédances hydrodynamiques sur films ultra-minces à différentes fréquences, afin de découpler la mesure d'épaisseur de la mesure de module de pertes (l'épaisseur n'ayant pas de raison de varier avec la fréquence d'oscillation de la sphère).

5.3.5 Comparaison avec les courbes d'indentation

Nous avons vu dans le chapitre 1 les difficultés inhérentes aux tests directs d'indentation sur films minces. De plus, les modèles théoriques dont nous disposons pour interpréter les mesures expérimentales d'indentation directe ne prennent pas en compte les effets de visco-élasticité. Cependant, nous avons tout de même tenté de tels tests sur nos films, afin de comparer nos mesures issues des tests d'impédance hydrodynamique, très fiables, aux mesures plus délicates issues de l'indentation directe des mêmes films par les mêmes sphères. En

effet, à l'issue d'un test d'impédance hydrodynamique, il est aisé d'effectuer un dernier cycle d'approche-retrait en entrant cette fois-ci en contact avec le film.

Cependant, comme le montrent les figures 5.11 et 5.12, les courbes de force statique présentent un hystérésis entre approche et retrait. Cet hystérésis devrait principalement provenir des forces visqueuses qui sont présentes autour de l'aire d'indentation, et peuvent être très fortes malgré l'avancée lente (quelques Å/s), car autour du contact le liquide est très confiné. Cet hystérésis peut aussi provenir de l'expulsion du liquide au sein de l'élastomère, ou encore de la visco-élasticité du film d'élastomère.

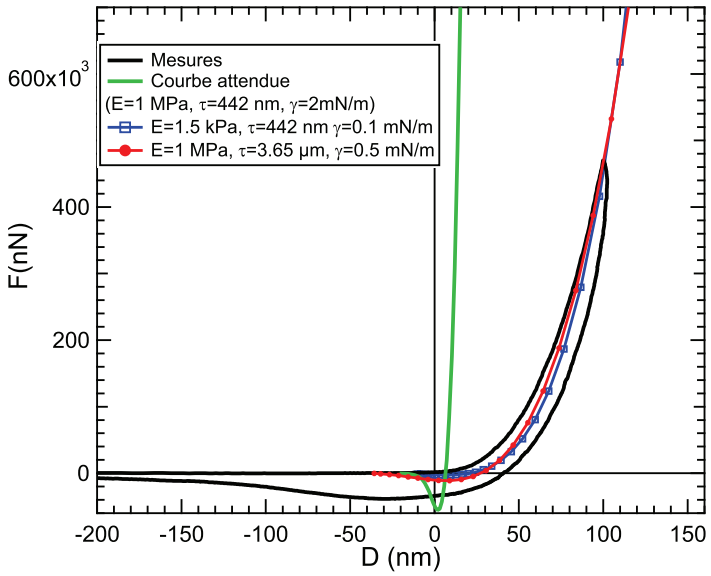


FIGURE 5.11 – Force statique acquise à la fin de l'expérience de dSFA sur le film d'épaisseur τ =442 nm (trait noir) et forces simulées à l'aide de l'algorithme de Perriot et Barthel. Les paramètres mesurés indépendamment (modules du substrat et de la sphère, rayon de la sphère, épaisseur du film) sont imposés à l'algorithme et les seuls paramètres ajustables sont le module d'Young du film E et l'énergie d'adhésion γ. La courbe reprenant le module d'Young du film mesuré par impédance hydrodynamique ne permet pas, quelle que soit l'énergie d'adhésion, de retrouver les mesures ; pour fitter ces mesures expérimentales, il faut soit un module d'Young près de 1000 fois plus faible, soit un film près de 10 fois plus épais (ce qui n'est pas permis car cette épaisseur est mesurée indépendamment lors de l'expérience).

Toutefois, comme nous disposons d'un aller et d'un retour pour chaque film, nous pouvons tout de même appliquer l'algorithme de Perriot et Barthel calculant les courbes d'indentation pour les systèmes stratifiés en présence d'adhésion, présenté au chapitre 1, en faisant passer la courbe simulée entre les courbes expérimentales d'approche et de retrait, comme cela est fait sur la figure 5.11.

Les deux seuls paramètres ajustables que l'on injecte dans l'algorithme sont ici le module d'Young et l'énergie d'adhésion, mais les grandes indentations et les fortes aires de contact associées (plusieurs micromètres à dizaines de micromètres) permettent de bien distinguer l'influence des deux paramètres. En particulier, à grande indentation (ici quelques dizaines de nanomètres), le paramètre d'adhésion n'influe presque plus, comme le montre la figure 5.13 où l'on voit que doubler l'adhésion ne permet pas de créer une différence au-delà de quelques nanomètres d'indentation.

Quel que soit le film, nous obtenons systématiquement des adhésions très faibles (au plus quelques mN/m), et surtout des modules d'Young extrêmement petits devant ceux attendus (qui sont de l'ordre du MPa), comme le montre le tableau 5.3. Ces différences sont en fait de plusieurs ordres de grandeur, à l'exception du film de 320 nm en contact avec le mélange eau-glycérol où le module mesuré par indentation directe est de 200 kPa. Notons aussi que les adhésions simulées ne peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de nanomètres, comme c'est le cas pour nos mesures. Cependant ce phénomène semble très probablement être dû au débobinage de chaînes de polymère accrochées à la sphère (comme cela fut mesuré en indentant des brosses de polymère, voir [92]), ce qui n'est pas prévu par l'algorithme.

Dans le cas du film de 320 nm en contact avec le glycérol, présenté en figure 5.13, on peut être tenté d'attribuer l'écart entre les mesures de module d'Young par contact et par impédance hydrodynamique à l'incertitude assez forte sur l'épaisseur du film. Cependant, la mesure d'impédance comme la mesure de force statique imposent chacune un rapport τ^3/E, qui est lui précisément mesuré, indépendamment de τ (on accède à E en mesurant séparément τ et τ^3/E). Or, les deux ajustement donnent des rapports τ^3/E qui sont très différents (respectivement $3,1.10^{-26}$ m^3/Pa pour la mesure par impédance et $1,6.10^{-25}$ m^3/Pa pour la mesure

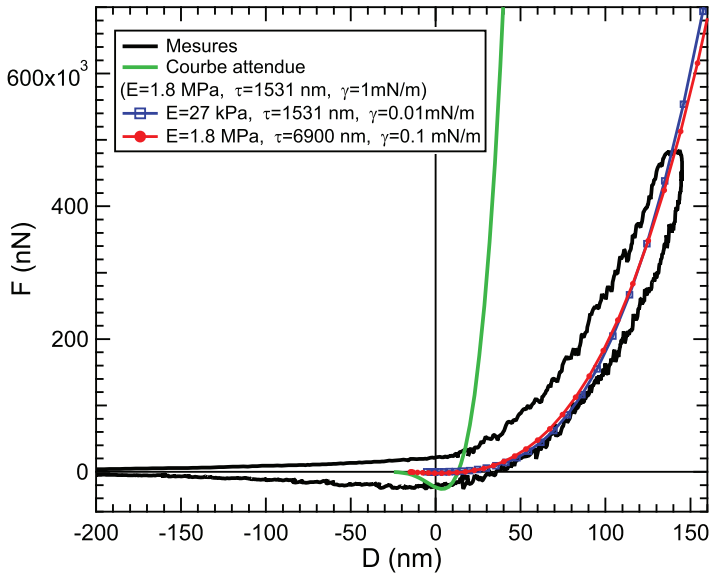


FIGURE 5.12 – Force statique acquise à la fin de l'expérience de dSFA sur le film d'épaisseur τ =1531 nm (trait noir) et forces simulées à l'aide de l'algorithme de Perriot et Barthel. La courbe reprenant le module d'Young du film mesuré par impédance hydrodynamique ($E = 1.8$ MPa) ne permet pas, quelle que soit l'énergie d'adhésion, de retrouver les mesures ; pour fitter ces mesures expérimentales, il faudrait un module d'Young près de 100 fois plus faible.

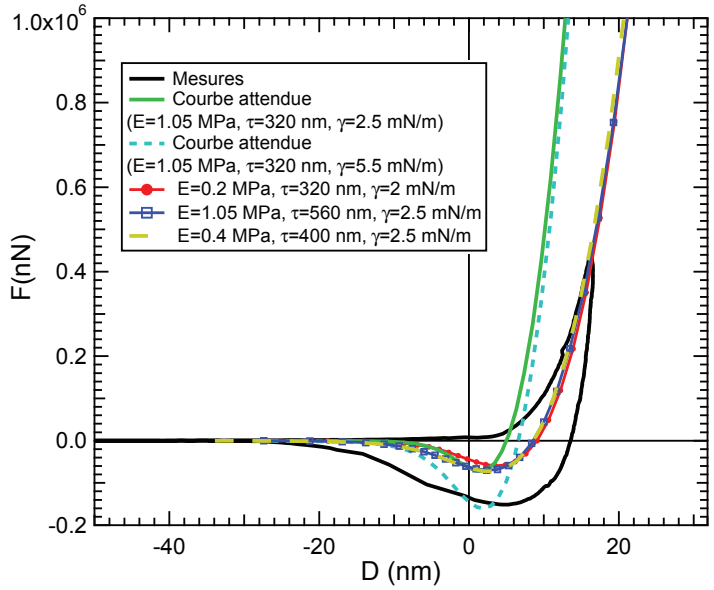


FIGURE 5.13 – Force statique acquise à la fin de l'expérience de dSFA sur le film d'épaisseur τ =320 nm (trait noir) en contact avec le mélange eau-glycérol. Comparaison avec les forces simulées à l'aide de l'algorithme de Perriot et Barthel. La courbe reprenant le module d'Young du film mesuré par impédance hydrodynamique ($E = 1.05$ MPa) ne permet pas, quelle que soit l'énergie d'adhésion, de retrouver les mesures ; pour fitter ces mesures expérimentales, il faut un module d'Young 5 fois plus faible. L'incertitude sur l'épaisseur du film ne permet pas non plus d'obtenir un accord avec les mesures d'impédance, car les deux mesures (force statique et impédance) imposent des valeurs précises du rapport τ^3/E, qui sont incompatibles.

τ (nm)	E (kPa)	γ (mN/m)
4400	-	-
1531	27	0.01
1306	18	3
888	20	0.1
763	8	0.3
442	1.5	0.1
320	200	2
254	0.7	0.3

TABLE 5.3 – Modules d'Young E et énergie d'adhésion γ mesurés pour les différents échantillons à partir de la comparaison entre les courbes d'indentation directe et la résolution de l'algorithme de Barthel et Perriot. Pour l'échantillon traité par S. Leroy (de 4400 nm d'épaisseur), la courbe d'indentation n'a pas été relevée. Les épaisseurs sont celles mesurées par SFA, sauf pour les échantillons de 4400 et 320 nm où le liquide utilisé était un mélange eau-glycérol et où l'épaisseur est mesurée par AFM.

par indentation). Ainsi, même dans le cas du film en contact avec le glycérol, une forte différence subsiste entre les mesures par dSFA et par indentation.

En fait, le tableau 5.3 montre que le module ajusté par comparaison aux courbes simulées est globalement d'autant plus faible que le film est mince, sauf donc pour le glycérol. Il est frappant de remarquer que l'on obtient le même type de dépendances (en épaisseur et solvant) que pour les modules de pertes mesurés par impédance hydrodynamique : plus l'épaisseur est faible, ou meilleure est l'affinité entre solvant et élastomère, plus le module de pertes mesuré par impédance est élevé et plus le module de stockage mesuré par contact direct est faible. Il devient alors tentant d'expliquer ces résultats en contact direct de la même manière que les résultats obtenus sur le module de pertes. Si on suppose, comme cela a été fait en 5.3.4, que la réponse de la couche interfaciale hypothétique est essentiellement visqueuse, donc que son module de stockage est négligeable devant son module de pertes et devant le module de stockage du reste de l'élastomère, alors le système réellement indenté est un système à trois couches : couche interfaciale, film d'élastomère « bulk » et substrat. Si de plus la couche interfaciale est du côté du liquide et non du substrat, ce que laissent supposer les courbes d'indentation au retrait (adhésion sur plusieurs centaines de nm), alors la sphère se retrouve à indenter une couche fine et très molle avant d'indenter le reste du film. Le décalage avec la courbe que l'on aurait obtenue en n'indentant que le film d'élastomère « bulk » et son substrat sera alors d'autant plus important que la couche interfaciale est épaisse et que l'épaisseur totale de la couche d'élastomère est faible, ce qui correspond à la tendance indiquée par le tableau 5.3.

En conclusion de cette partie sur les forces statiques, nous pouvons affirmer que les courbes d'indentation directe ne s'accordent pas avec les mesures d'impédance hydrodynamique, si l'on suppose que le film d'élastomère se comporte comme une couche homogène. En supposant cette hypothèse, les modules de stockage mesurés par indentation directe sont toujours très faibles devant ceux obtenus par mesure d'impédance hydrodynamique, la différence étant d'autant plus grande que les films sont minces et que le solvant présente une bonne affinité avec l'élastomère. Par contre, les mesures d'indentation directe semblent *a priori* compatibles avec la présence d'une couche interfaciale située au sommet du film d'élastomère. Cet accord ne peut pas être pour l'instant quantifié, puisque nous ne disposons pas de modèle à trois couches élastiques (substrat, film et couche interfaciale) pour les courbes d'indentation directe. Si un tel modèle à trois couches peut être utilisé de manière simplifié dans le cadre de la mesure d'impédance (c'est ce que nous avons fait en 5.3.4), nous n'avons pas à l'heure actuelle pu obtenir de modèle satisfaisant dans le cas des courbes d'indentation directe.

5.3.6 Extension à des films plus minces et/ou plus mous.

Avant de conclure, repartons de notre point de vue initial : nous voulions d'une part montrer la pertinence et les performances de la méthode de mesure des propriétés élastiques des films minces et mous par impédance hydrodynamique, mais aussi chercher une potentielle dépendance du module de stockage en fonction de l'épaisseur, signe d'un gradient de propriétés élastiques au sein des films, comme suggéré par la littérature (voir la partie 1 de cette thèse).

Nous n'avons pas observé un tel gradient de propriétés élastiques, malgré la surprenante mesure de visco-élasticité (les seuls changements sensibles observés en diminuant l'épaisseur des films concernaient le module de pertes, pas le module de stockage). Il est cependant possible que des modifications apparaissent à de plus petites épaisseurs, si le gradient de propriétés élastiques est de faible amplitude ou ne s'étend que sur quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres (sinon nous l'aurions en toute vraisemblance détecté lors de nos mesures à différentes épaisseurs). Dans ce cas, nos mesures seraient à compléter. La question qui se pose est alors : jusqu'à quelle épaisseur pouvons-nous mesurer les modules de stockage et de pertes de ces films ? Répondre à

cette question permet d'ailleurs aussi de préparer des mesures sur d'autres types de films que ceux de PDMS réticulé.

Le facteur limitant est en fait la réponse du substrat, qui entre en compétition avec la réponse du film, comme dans le cas d'une indentation classique. Cependant les effets de ces deux réponses restent discernables à petits D, tant que $D_{1/2}$ n'est pas trop petit devant D_C. Il faut donc minimiser D_C sans trop affecter $D_{1/2}$: pour cela, le plus efficace est de travailler avec une plus petite sonde, car $D_{1/2}$ ne dépend pas de R. Sans changer d'appareil, donc en bénéficiant des performances du dSFA et notamment de la rigidité de sa chaîne d'acquisition mécanique, nous pouvons utiliser des sphères de rayon minimal 1 mm. On peut aussi utiliser un liquide moins visqueux, car $D_{1/2} \propto \eta^{1/3}$ et $D_C \propto \eta^{2/3}$, mais l'effet sera moins marqué.

La figure 5.14 simule la réponse de films minces incompressibles élastiques et visco-élastiques pour différentes épaisseurs τ. Si le module de stockage reste constant (à 1 MPa) et si le module de pertes est nul ou alors du même ordre de grandeur que le module de stockage, on peut en théorie distinguer la réponse du film de celle du substrat nu jusqu'à une épaisseur minimale de quelques dizaines de nanomètres. La limitation sera alors dûe à la résolution sur τ, qui peut être poussée jusqu'à environ 2 nm si les constantes diélectrique du liquide et du film sont très proches ou très précisément mesurées. À $\tau = 20$ nm, cette incertitude de 10% sur τ se traduira en incertitude minimale de 30% sur le module, à laquelle s'ajoutera l'incertitude sur $D_{1/2}$ (qui vaudra quant à lui 0.8 nm). Il semble donc raisonnable de placer la limite de mesure de notre appareil sans aucune modification à environ 50 nm d'épaisseur de film. Cependant, si une rigidification significative du film s'opérait pour de telles épaisseurs, la limite de détection serait translatée à de plus grandes épaisseurs ; à l'inverse, si le module de stockage diminuait sensiblement avec l'épaisseur, comme cela a été montré dans [43] pour des films de polystyrène dont l'épaisseur était du même ordre de grandeur, alors on pourrait mesurer la réponse de films encore plus fins que cette limite de 50 nm.

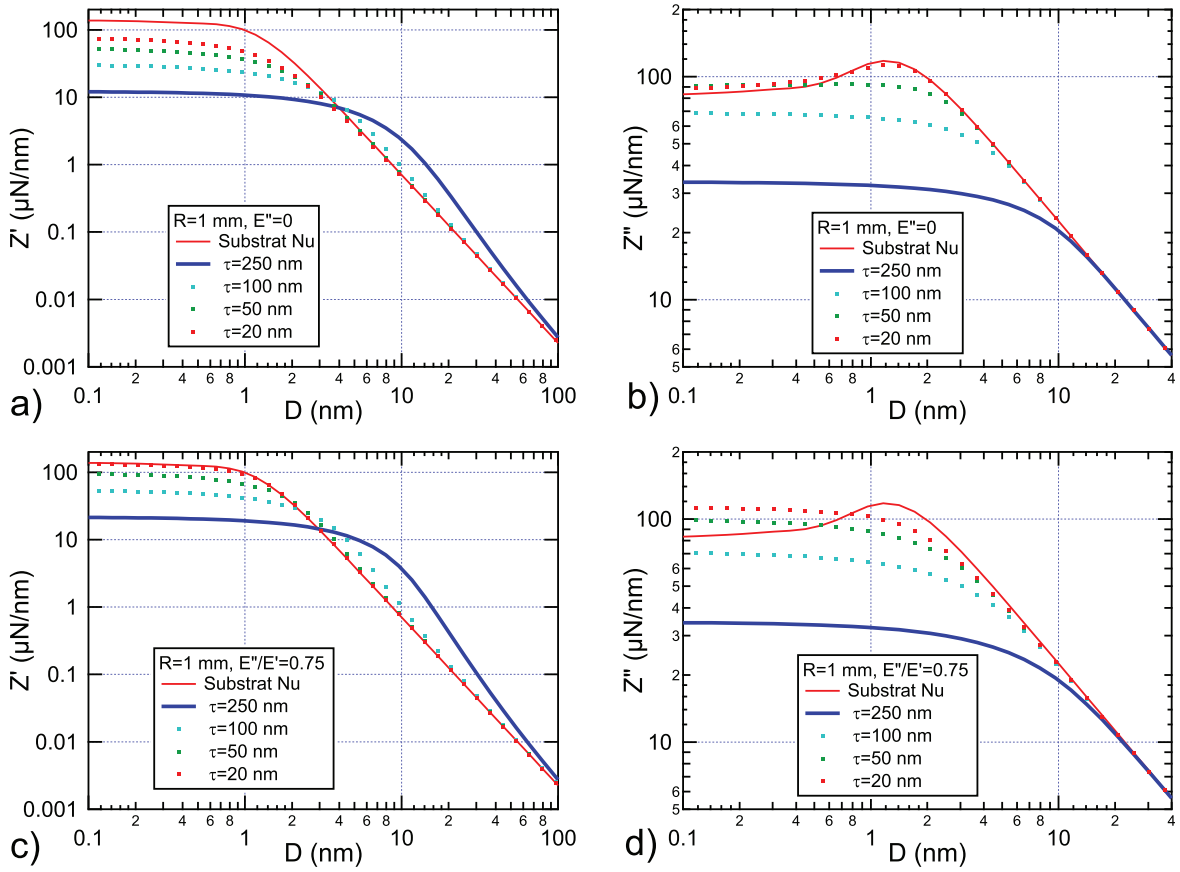


FIGURE 5.14 – Impédances hydrodynamiques simulées pour des films incompressibles élastiques ((a) et (b)) et visco-élastiques ((c) et (d)) de différentes épaisseurs τ. Tous les films sont sollicités à 19 Hz par un liquide de viscosité 0.1 Pa.s et une sphère de rayon $R = 1$ mm et de module d'Young réduit 67.7 GPa (pyrex). Le substrat est en silicium (module équivalent de la sphère et du substrat : 45 GPa) et le module de stockage du film mince vaut toujours 1 MPa.

Conclusion

La méthode de mesure de propriétés mécaniques de films minces par impédance hydrodynamique, couplée à la détermination précise et *in-situ* des épaisseurs de ces films, nous ont permis de mesurer les modules d'Young d'élastomères avec une précision d'environ 15%, jusqu'à une épaisseur aussi faible que 250 nm, alors que les tests d'indentation par contact direct sur les mêmes couches ont donné des résultats difficilement interprétables pour le moment. En fait, les courbes simulées théoriquement (voir le chapitre 1) montrent que même si la réponse du film à l'indentation suivait le comportement attendu, la sensibilité au module d'Young d'un film de 1 MPa et d'épaisseur 250 nm serait très faible (cf. figure 1.11). Par comparaison, la méthode d'impédance hydrodynamique permet de conserver une bonne sensibilité au module de films bien plus fins. Dans le cas du dSFA, sans modification de l'appareil, une extrapolation raisonnable de nos résultats permet d'affirmer qu'on conserve une bonne sensibilité au module d'Young d'un film de 1 MPa jusqu'à 50 nm d'épaisseur, ce qui offre encore de bonnes possibilités exploratoires.

Nous avons aussi montré que la réponse élastique des films de PDMS réticulé étudiés était quasiment indépendante du protocole de préparation et surtout ne dépendait pas de l'épaisseur des films. Ceci montre qu'il n'y a pas de gradient de propriétés élastiques d'amplitude ou d'extension spatiale importante. Ceci est équivalent à affirmer que les effets interfaciaux, en particulier l'influence du substrat sur la réticulation ou la réponse des chaînes réticulées, n'ont pas d'influence détectable en termes d'élasticité sur des films de PDMS réticulé dont l'épaisseur est de quelques centaines de nanomètres. Ce résultat est très important du point de vue de la micro-électronique, où de tels films sont utilisés par exemple comme isolants, et surtout du point de vue de la micro-fluidique ou de la mécanique du contact en présence de solvants. En effet, nos mesures ont été effectuées en présence d'un liquide capable de gonfler la couche d'élastomère, sans que cette pénétration influe sensiblement sur les propriétés élastiques du film.

Dans le cas des films les plus minces, nos mesures ont aussi révélé des réponses mécaniques différentes de celles attendues pour des films élastiques. Cette réponse ne peut résulter d'un changement de module de stockage. Par contre, **l'introduction d'une réponse visco-élastique suffit à expliquer l'ensemble de nos résultats, avec comme seul paramètre ajustable le module d'Young complexe du film**, dont la partie réelle est en fait quasiment constante. Contrairement au module de stockage, le module de pertes mesuré dépend fortement du solvant utilisé et de l'épaisseur du film d'élastomère. Plus précisément, il semble varier comme l'inverse de cette épaisseur et être fortement réduit en présence d'un « mauvais » solvant. Un modèle simple supposant la présence d'une couche interfaciale fortement visqueuse dont l'épaisseur ne dépend que du solvant permet d'expliquer quantitativement ces dépendances. D'autres tests sont nécessaires pour confirmer l'existence de cette couche et, le cas échéant, pour mieux identifier son origine et ses propriétés. Dans cette optique, une piste à explorer est la présence d'une brosse de chaînes dépassant du film et s'épanouissant plus ou moins dans le solvant, piste qui semble en accord qualitatif avec les tests en indentation directe, bien que nous ne disposions pas pour l'instant de modèle quantitatif pour interpréter ces mesures par contact. Si ces tests confirmaient la présence de cette couche, il serait alors particulièrement intéressant d'examiner son influence sur la lubrification mais aussi sur le contact solide-solide.

Bilan

- **L'impédance hydrodynamique permet effectivement de mesurer précisément la réponse élastique et même visco-élastique de films minces et mous, au-delà de ce qui est accessible par indentation directe.**

- **L'ensemble des courbes expérimentales peut s'expliquer par une réponse visco-élastique des films. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe du film.**

- **Ces résultats semblent cohérents avec la présence d'une couche interfaciale de réponse essentiellement visqueuse. La méthode de sonde fluide semble prometteuse pour explorer une telle couche.**

- **Les courbes d'indentation, bien que cohérentes avec la présence d'une couche interfaciale visqueuse, ne permettent pas encore de la caractériser quantitativement, sauf à disposer d'un modèle théorique à trois couches.**

Conclusion générale

Vouloir mesurer les propriétés mécaniques d'un solide à l'aide d'un liquide peut paraître contre-intuitif. Pourtant, ceci est possible à l'échelle nanoscopique, où nanorhéologie des liquides confinés et nanomécanique des interfaces confinantes se couplent sous l'effet du « confinement élastique ». Cet effet peut être contrôlé de manière très précise sous la forme de ce que nous nommons « sonde fluide », méthode originale où le drainage contrôlé d'un liquide permet de déformer en douceur des surfaces solides (c'est le confinement élastique) et d'en mesurer les propriétés.

Utiliser le confinement élastique pour mesurer des propriétés mécaniques est en fait non seulement possible, mais aussi extrêmement pertinent dans un grand nombre d'applications pratiques. Ceci est en particulier le cas pour les films minces et mous ou fragiles, pour lesquels les méthodes d'indentation directe sont doublement limitées par l'adhésion et la réponse du substrat (ou de l'indenteur). La méthode par sonde fluide a en outre l'avantage de pouvoir s'effectuer avec des films en contact avec un solvant présentant différentes affinités avec le film solide, ce qui peut aussi permettre de traiter des problématiques de lubrification.

Afin d'utiliser le confinement élastique comme un outil, il nous a fallu développer une théorie performante permettant de le caractériser. Pour cela, nous avons repris et étendu les travaux de S. Leroy *et. al.* [32], afin d'obtenir une caractérisation précise des phénomènes liés au confinement élastique (indentation des parois, importance du substrat, structure de l'écoulement, visco-élasticité), mais aussi pour en tirer une grandeur observable très utile : l'impédance hydrodynamique. De cette mesure simple du point de vue théorique -il suffit de mesurer une résultante en force et un déplacement-, mais qui nécessite beaucoup de précautions expérimentales, nous avons pu tirer des informations quantitatives précises sur les parois soumises au confinement élastique, en particulier leurs modules de stockage et de pertes.

Le travail théorique effectué au cours de cette thèse a été mis en œuvre à l'aide d'un dispositif expérimental adapté : le dSFA. Cet appareil, déjà très sensible, a été développé du point de vue expérimental et instrumental, afin d'obtenir une finesse telle que nous avons même pu, par exemple, mesurer quantitativement les effets de la pico-déformation d'une paroi de verre sous l'effet du drainage d'une huile. Le développement d'un nouveau capteur de distance sur ce dSFA, basé sur une mesure capacitive simple et robuste, nous a en plus permis d'obtenir une mesure *in-situ* extrêmement précise de l'épaisseur de couches supportées, élément indispensable pour caractériser finement la réponse d'un film mince.

De ces travaux théoriques, expérimentaux et instrumentaux, nous avons alors pu tirer des informations utiles pour la mécanique des films minces, qui répondent au premier questionnement global développé dans l'introduction de cette thèse : nous avons en effet pu obtenir des valeurs précises des modules de stockage et de pertes pour des films d'élastomères aussi fins que 250 nm, ce qui serait très délicat avec une méthode d'indentation classique. Notre méthode permet d'ailleurs de mesurer les réponses de films encore plus minces. Les mesures effectuées ont d'abord révélé que l'élasticité de ces films (module de stockage de 1 MPa environ) ne dépendait pas de leur préparation ni du solvant avec lequel ils étaient mis en contact, sauf en cas de dépôts multiples. De plus, le module de stockage de ces films étant insensible à l'épaisseur, on peut en déduire qu'ils ne présentent pas de gradient de propriétés élastiques, du moins pas de gradient important ou s'étendant sur plus de quelques dizaines de nanomètres. Par contre, les résultats sur les modules de pertes montrent une augmentation sensible de E'' lorsque l'épaisseur des films diminue ou lorsqu'on utilise un solvant présentant une forte affinité avec l'élastomère, ce qui pourrait indiquer la présence d'une couche interfaciale fortement visqueuse au sommet des films d'élastomères. Ce résultat inattendu est à l'heure actuelle en cours d'investigation, car il devrait avoir des conséquences particulièrement intéressantes en termes de lubrification et de mécanique du contact. Une autre hypothèse, tout aussi intéressante du point de vue de ses conséquences, est aussi en cours d'étude : elle suppose que la réponse visco-élastique pourrait provenir d'un écoulement de drainage au sein de la couche de polymère réticulé gonflée par le solvant.

Il nous a alors semblé pertinent d'utiliser les effets du confinement élastique pour caractériser des systèmes biologiques. Si nos premiers résultats sur des tapis de cellules échappent encore à notre interprétation, en raison notamment de prérequis expérimentaux en cours de développement, ils n'en demeurent pas moins prometteurs,

et semblent ouvrir un vaste domaine d'étude de la mécanique des objets biologiques par sollicitation douce et non-destructive, tout en échappant aux problèmes posés par l'adhésion.

Toutefois, le confinement élastique n'est pas qu'un outil de mécanique : il s'agit en fait d'un phénomène physique de portée bien plus importante, qui survient toujours dès qu'un liquide est suffisamment confiné. Nous avons démontré en particulier deux de ses manifestations les plus surprenantes : tout d'abord, la présence d'une réponse élastique apparente du liquide, même à confinements lâches (plusieurs centaines de nanomètres), due en fait à la déformation picométrique des parois. Nous avons aussi montré qu'aux forts confinements, lorsqu'on force le liquide à couler, il ne coule en réalité plus mais transmet les efforts d'une paroi confinante à l'autre, comme un solide très rigide, bien que ce comportement n'implique aucune transition de phase ou même aucun changement des propriétés rhéologiques du liquide. Nous avons montré dans cette thèse l'importance et l'omniprésence de cet effet, même dans un cas où l'on ne s'attend pas à l'observer *a priori* : lorsqu'un liquide juste un peu plus visqueux que de l'eau est confiné entre des surfaces de verre. Nous avons ainsi montré que cet effet doit être pris en compte dans une grande variété de cas pratiques, en particulier pour les mesures rhéologiques sur des liquides confinés. Ceci répond à la seconde question globale posée en introduction de ce manuscrit.

Nous présentons maintenant des ouvertures au travail présenté dans ce manuscrit. Beaucoup de ces ouvertures peuvent être réalisées à court terme, et certaines sont même déjà en cours d'exploration par les personnes poursuivant mon travail, à l'aide notamment du nouveau dSFA du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de Grenoble.

Afin de quantifier plus précisément l'effet du confinement élastique en nanorhéologie, il semble aux vues des résultats ici présentés particulièrement intéressant d'étudier le cas d'un liquide nanoconfiné sollicité non plus en drainage mais en cisaillement. L'effet du confinement élastique devrait en effet être important dans cette géométrie, car il est déjà bien connu que les liquides confinés cisaillés aplanissent les surfaces confinantes. Il existe de nombreux SFA fonctionnant en cisaillement (voir par exemple [138]), qui sont d'excellents outils permettant de tester la théorie élasto-hydrodynamique dans cette configuration. En utilisant un tel appareil ainsi que le nôtre, il serait utile de revisiter et de clarifier certains résultats discordants sur les propriétés visco-élastiques des liquides confinés.

Il semble aussi pertinent de continuer l'étude des films minces par impédance hydrodynamique. Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier des couches d'élastomères encore plus fines, d'une part pour vérifier si des gradients de propriétés élastiques se manifestent aux échelles nanométriques (par exemple sous la forme d'une zone de plus fort module d'Young à proximité du substrat), et d'autre part pour confirmer ou infirmer la présence de la couche interfaciale visqueuse au sommet des films (en contact avec le liquide) dont nous supposons fortement la présence et, si elle existe bien, la caractériser finement, notamment en s'appuyant sur les mesures obtenues sur des brosses de polymère dans le cadre de la thèse d'E. Martinot [92], mesures que nous avons réalisées ensemble sur le dSFA.

De nombreuses autres couches minces (voire même épaisses) seraient aussi à tester, en particulier des systèmes de réponse visco-élastique connue, afin de valider complètement notre mesure des modules de pertes. Du point de vue des applications, il existe de nombreuses couches d'intérêt biologique pour lesquelles la méthode de sonde fluide pourrait fournir des informations mécaniques fiables, informations que ne pourraient apporter des méthodes de contact. Outre les tapis de cellules, pour lesquels nous avons détaillé en annexe 6.1 les pistes à suivre afin de leur adapter la technique de la sonde fluide, on peut citer en particulier les couches lipidiques, dont la détermination du module en traction/compression normale à la couche est très délicate en raison de la forte énergie d'adhésion et de la fragilité de ces films. La sonde fluide serait aussi très utile pour la caractérisation des revêtements biocompatibles, comme les hydrogels ou encore une fois les brosses de polymères [139, 131, 132, 140].

L'utilisation du nouveau dSFA du laboratoire interdisciplinaire de physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble devrait aussi permettre de telles caractérisations, tout en bénéficiant d'avancées instrumentales rendant en particulier bien plus aisées les mesures sur tapis de cellules testés lors de cette thèse. En parallèle de telles mesures, une extension supplémentaire des calculs élasto-hydrodynamiques présentés au cours de cette thèse serait à mener, en vue notamment d'y inclure les efforts tangentiels.

Enfin, il existe aussi de nombreuses autres applications beaucoup plus éloignées du travail présenté dans ce manuscrit, mais rendues possibles par les développements de cette thèse. En particulier, l'étude de liquides non-Newtoniens sous confinement important (en prenant précisément en compte l'effet du confinement élastique) ou l'étude des liquides ioniques [130] ou de brosses de polyélectrolytes sous champ électrique [131, 132] (grâce notamment au capteur présenté au chapitre 3 qui polarise l'espace entre la sphère et le plan) pourraient constituer de tout nouveaux champs d'investigation pour la technique de la sonde fluide.

Chapitre 6

Annexes

Nous présentons dans ces annexes des éléments qui, s'ils ne sont pas centraux du point de vue des résultats obtenus au cours de cette thèse, viennent néanmoins les compléter et surtout sont indispensables pour leur reproduction et leur extension.

Tout d'abord, nous présentons nos mesures effectuées sur tapis de cellules. Cette extension des mesures par sonde fluide aux matériaux biologiques ouvre un champ d'applications particulièrement riche. Cependant, nous n'avons pas pu conclure sur les mesures obtenues, en raison de difficultés théoriques et expérimentales présentées dans l'annexe 6.1. Malgré cela, cette étude exploratoire présente des résultats préliminaires encourageants et a permis d'identifier les problèmes à résoudre, dont nous présentons les solutions à déployer dans le cadre des expériences qui poursuivront les travaux effectués durant cette thèse.

Nous présenterons ensuite, dans les annexes 6.2, 6.3 et 6.4 des éléments calculatoires et algorithmiques venant en appui des chapitres 1, 2 et 3.

L'annexe 6.5 présente quant à elle les protocoles expérimentaux rigoureux ayant permis de réaliser les expériences présentées dans la partie 3.4, dans les chapitres 4 et 5 ainsi que dans l'annexe 6.1.

Enfin, l'annexe 6.6 présente des mesures effectuées dans le cadre du chapitre 5 sur les films d'élastomère. Le chapitre 5 a présenté les éléments importants de ces mesures et les figures les illustrant, mais pour ne pas l'alourdir nous avons choisi de placer en annexe la représentation systématique des courbes expérimentales, qui pourra cependant servir aux expérimentateurs souhaitant poursuivre notre travail.

6.1 Etude exploratoire de l'élasticité d'un tapis de cellules

Introduction et motivation de l'étude

Les résultats obtenus sur films de polymère nous ont encouragés à tester la réponse de films élastiques d'intérêt biologique. Si de nombreux systèmes biologiques rentrent dans le cadre des films minces et mous (mono-, bi- ou multi-couches lipidiques par exemple), nous avons choisi de nous concentrer sur la réponse d'un tapis de cellules.

Nous prévenons d'ores et déjà le lecteur que les résultats que nous présenterons n'ont malheureusement pas complètement débouché, car ils ont été remis en cause d'un point de vue théorique à l'issue de leur analyse. Faute de temps, nous n'avons pu refaire les expériences en question (assez longues à préparer et à mener). Néanmoins, la démarche et la motivation de cette étude sont déjà intéressantes en elle-mêmes, d'autant que tous les éléments sont actuellement réunis pour fortement progresser dans ces mesures de réponse mécanique de tapis de cellules. Nous présenterons donc nos résultats actuels, leur interprétation et leurs limites, et les moyens à mettre en œuvre pour refaire des expériences concluantes.

Le choix d'un tapis de cellules comme système d'étude a été fait, car le module d'Young des cellules est en fait une donnée sur laquelle la littérature donne encore des réponses contradictoires. Il existe de très nombreuses études reportant la mesure des propriétés mécaniques des cellules ou d'éléments les constituant : en général, les expérimentateurs testent soit la réponse élastique du cytoplasme, soit la réponse du cortex cytosquelettique entourant la cellule, soit la réponse des protéines du cytosquelette, soit encore la réponse globale de la cellule considérée comme un unique matériau. Toutefois, il existe un franc désaccord entre les données issues de différents systèmes de mesures, voire même pour des systèmes de mesure identiques mais entre différents groupes de recherche. La table I de l'article de revue de Kuznetsova *et al.* sur les tests par nanoindentation AFM sur cellules [141] montre par exemple que pour un même type de cellules, le module d'Young obtenu varie d'au moins un ordre de grandeur selon les expérimentateurs, et ce uniquement pour des tests par AFM. Si l'on compare entre elles les différentes méthodes de mesure, on peut obtenir plusieurs ordres de grandeur de différence..

Outre les méthodes de nanoindentation par AFM ou AFM à sonde colloïdale [141, 142], qui testent soit la réponse du cortex cellulaire, soit la réponse de la cellule en entier pour de plus grandes indentations ou aires de contact (avec les problèmes d'effet de substrat que cela suppose, comme nous l'avons montré au chapitre 1), il existe de nombreuses autres méthodes pour tester la réponse mécanique de cellules et en tirer en particulier leur module d'Young. La méthode « historique »utilise l'aspiration d'une micropipette (voir par exemple [143]), ce qui cependant prend mal en compte l'adhésion à un éventuel substrat. Une méthode assez proche consiste à faire adhérer fortement la cellule à deux plans dont l'un est mobile et relié à un levier permettant une mesure de forces, ce qui permet de tester la réponse de la cellule en traction ou en compression, tout en restant très influencé par l'énergie d'adhésion [144].

A l'inverse de ces méthodes testant la réponse de la partie externe de la cellule ou de sa totalité, de nombreuses autres méthodes testent la mécanique du cytoplasme, par mesure de son module de cisaillement complexe (dissipation visqueuse et réponse élastique) à l'aide de traceurs microscopiques, soit en réponse passive (générée par les seules fluctuations thermiques) [145, 146, 147], soit en réponse active, en utilisant des pinces magnétiques ou optiques [147, 148].

Une synthèse plus complète de ces méthodes peut être trouvée dans [149] et [150].

Nous avons donc souhaité utiliser la méthode d'impédance hydrodynamique pour tester la réponse élastique ou visco-élastique de cellules, considérées comme un matériau homogène. Ceci n'est bien entendu pas rigoureusement vrai, cependant obtenir le module effectif d'une cellule est d'une grande utilité pour la mécanique des tissus ou les études de phénomènes biologiques influencés par la mécanique de l'environnement, comme le cisaillement créé par un écoulement sanguin sur les érythrocytes ou l'endothélium artériel par exemple. Un grand avantage de notre technique à cet égard est d'ailleurs de bien prendre en compte la taille finie de la cellule et donc la réponse du substrat, et de différencier les deux réponses mécaniques (de la cellule et de son support). Ceci est d'autant plus important qu'il a été montré que les cellules adaptent en partie leur réponse mécanique à celle du substrat les supportant [40]. L'absence d'adhésion avec la sonde est l'autre avantage décisif de notre méthode, car pour des cellules de module d'Young variant entre le Pascal et la dizaine de kilo-Pascals, la longueur caractéristique du rapport entre énergie d'adhésion et énergie élastique est largement supérieure à la taille des cellules elle-mêmes, ce qui indique que des déformations bien trop importantes sont requises pour mesurer sans ambiguïté leurs propriétés élastiques (voir la figure 1.1 et l'article correspondant [39]).

Notre méthode suppose de disposer d'un film d'épaisseur uniforme. Pour cela, nous utilisons un certain type de cellules endothéliales, qui peuvent former des tapis d'épaisseur relativement constante, permettant de les considérer comme un film uniforme, tant que la rugosité de ce film (ici environ 2 μm pic-à-pic) est faible devant la distance entre la sphère et la position moyenne du haut du tapis de cellules. Si de plus la distance caractéristique associée à la réponse de ce film

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{E} \right)^{1/3}$$

(cf. équation(2.30)) est grande devant cette rugosité, alors nous aurons accès à l'impédance hydrodynamique sur une gamme de distances entourant $D_{1/2}$, ce qui permettra de déterminer ce paramètre et donc le module d'Young E (éventuellement complexe en cas de visco-élasticité) de manière précise, comme nous l'avons fait au chapitre précédent pour les films d'élastomère. Nous justifierons dans cette annexe l'utilisation de $D_{1/2}$ comme distance caractéristique.

Pour une cellule de module d'Young entre 10 et 1000 Pa, d'épaisseur 8 μm sollicitée à 68 Hz par de l'eau (viscosité 1 mPa.s), on obtient une distance $D_{1/2}$ entre 1 et 5 μm. La mesure est donc délicate, mais possible *a priori*. Elle sera d'autant plus facilitée que les cellules formeront un tapis bien uniforme et que $D_{1/2}$ sera grand, ce qui nous a poussé à travailler à 68 Hz plutôt que 19 Hz.

Nous montrerons dans cette annexe que les tapis de cellules présentent une réponse élasto-hydrodynamique caractéristique. Malheureusement, les mesures obtenues ne rentrent pas dans le cadre de la théorie développée en 2.2. Même si cette absence d'interprétation solide à l'heure actuelle est frustrante, nous avons choisi de tout de même présenter les résultats obtenus, car ils nous semblent ouvrir tout un nouveau champ d'investigations où la méthode d'impédance hydrodynamique devrait être particulièrement fructueuse. Ces résultats préliminaires restent à explorer plus profondément, ce qui nécessiterait un travail complet. Pour guider les personnes qui poursuivront ce travail, nous présenterons les mesures obtenues, discuterons des possibles erreurs dont elles pourraient être entachées, et donnerons les pistes pour développer une théorie permettant d'interpréter correctement ces mesures.

6.1.1 Préparation des tapis de cellules

Préparation des échantillons

Les tapis de cellules avec lesquels nous avons travaillé sont constitués de cellules épithéliales de rein de chien (cellules « MDCK »pour *Madin-Darby Canine Kidney*), très largement utilisées en culture cellulaire. Ces cellules ont la particularité, lorsqu'elle sont cultivées sur un substrat, de le recouvrir puis, lorsqu'elles arrivent à confluence (c'est-à-dire lorsqu'elles se touchent), de stopper leur division (ce qui évite d'avoir plusieurs étages de cellules) et de combler les espaces interstitiels restant pour maximiser l'aire de contact inter-cellules. Cette propriété fait de ces cellules d'excellentes candidates pour la mesure par impédance hydrodynamique.

Nous avons donc déposé des cellules sur des plans de pyrex (Schott Borofloat) identiques à ceux utilisés dans les chapitres 3, 4 et 5, nettoyés selon le protocole décrit en annexe 6.5. Ces plans ont alors été confiés à Hélène Delanoë-Ayari, membre de l'équipe biophysique de l'ILM, avec qui nous avons collaboré pour ces mesures, en bénéficiant de son expertise en biologie. Les plans ont été recouverts de fibronectine diluée à 1% dans du tampon PBS (Phosphate Buffered Saline) pour assurer la bonne adhésion des cellules sur le substrat. Après une heure d'incubation à température ambiante et rinçage au PBS, les cellules sont déposées sur le plan, après avoir été passées à la trypsine afin de les décoller de leur milieu de culture. Afin d'optimiser la qualité des tapis de cellules, nous avons testé plusieurs concentrations de cellules initialement déposées et plusieurs temps d'incubation après dépôt. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant des dépôts initialement peu concentrés (peu de cellules sur le plan) et un temps d'incubation assez long, d'une semaine environ. Pour optimiser encore plus l'homogénéité des tapis de cellules, nous avons alors pour chaque expérience de dSFA préparé trois plans à partir de trois concentrations différentes : à partir d'une solution de $1,5.10^5$ cellules par mL, nous avons déposé sur chaque plan respectivement 300, 150 et 75 μL de solution. À l'issue de la semaine d'incubation à 37°C, chaque tapis a été observé au microscope optique et choisi en conséquence.

Le tapis choisi a alors été monté sur le dSFA en configuration immergée (cf. 6.12) en évitant tout démouillage des cellules. Le liquide utilisé est la solution de PBS. Sa viscosité η a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre selon Ubbelohde. Les valeurs mesurées de η sont supérieures de 3% à celle de l'eau, ce qui est en fait quasiment dans les barres d'erreur de la mesure (marge d'erreur de 2%).

Cependant, il n'a pas été possible d'effectuer nos mesures à 37°C, température normale pour les cellules. En effet, nous ne pouvons chauffer localement le dSFA (au niveau du tapis de cellules), car alors des dilatations importantes de l'appareil brouilleraient toutes nos mesures. Il a fallu chauffer toute la pièce contenant l'appareil, ce qui n'a été possible tout en régulant la température que jusqu'à 27 à 28 °C. Néanmoins les cellules de MDCK peuvent survivre dans ces conditions plus d'une journée, soit plus que le temps de l'expérience. Il est cependant possible que les tapis se soient altérés au cours des expériences. On peut toutefois noter qu'un nouveau dSFA incluant un contrôle thermique est en cours de finalisation au laboratoire interdisciplinaire de physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, dans le nouveau laboratoire de l'équipe d'Elisabeth Charlaix.

Caractérisation des tapis de cellules

En parallèle de ces mesures, nous avons caractérisé plus précisément la qualité des tapis de cellules obtenus, en particulier leur uniformité. Pour cela, nous avons imagé ces tapis à l'aide d'un microscope confocal par fluorescence. Tout d'abord, nous avons vérifié que les cellules, une fois à confluence, comblaient bien les interstices situés entre elles et formaient bien un tapis uniforme, ce que montre la figure 6.1. Cette vérification est facilitée

par le fait que les cellules sont génétiquement modifiées et expriment sur leurs protéines d'adhésion entre cellules (les cadhérines) un marqueur fluorescent (la GFP), qui apparaît donc aux interfaces cellule-cellule.

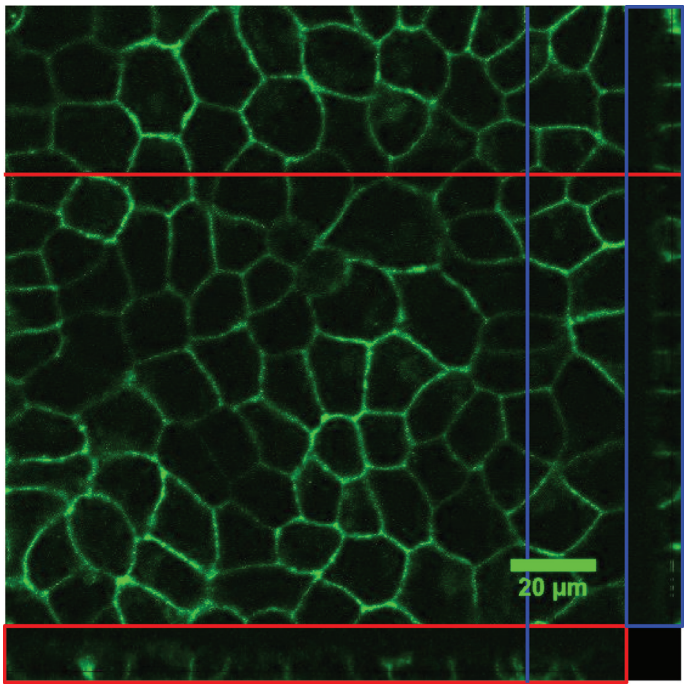


FIGURE 6.1 – Imagerie confocale d'un tapis de cellules arrivées à confluence. L'image utilise la fluorescence de la GFP qui s'exprime sur les cadhérines, qui elles-mêmes apparaissent à l'interface entre deux cellules. Cela permet de bien repérer la confluence des cellules. Par contre cette image est peu adaptée à la mesure d'épaisseur des cellules, car les cadhérines GFP ne se fixent pas à l'interface cellules-liquide, si bien que l'intérieur comme l'extérieur des cellules apparaissent en noir, comme en témoignent les images en coupe (carrés encadrés de rouge et de bleu, correspondant à des coupes en épaisseur de l'image principale selon les lignes de même couleur).

Nous avons aussi mesuré par imagerie confocale l'épaisseur et la rugosité des tapis de cellules, en utilisant cette fois-ci comme fluorophore la sulforhodamine B, qui ne pénètre pas les cellules et permet ainsi de bien voir les interfaces cellules/liquide (voir la figure 6.2). Les tapis ainsi caractérisés possèdent une épaisseur moyenne de 8 μm une fois à confluence (l'image 6.2 présente des cellules moins épaisses car un peu avant confluence), avec une rugosité pic-à-pic inférieure à 2 μm, sauf dans les quelques cas où des amas de cellules dépassaient du tapis en formant un second étage. Ces cas étaient cependant suffisamment rares pour tester tout de même les tapis au dSFA, d'autant que l'indentation d'un éventuel deuxième étage de cellules serait détecté par la mesure de force statique de l'appareil.

6.1.2 Résultats

Impédances hydrodynamiques mesurées

La figure 6.3 présente les impédances mesurées lors des quatre expériences, utilisant chacun des tapis différents. Ces impédances ont été corrigées des erreurs systématiques présentées dans les parties 2.3.5, 3.2 et 3.3.

On peut tout d'abord constater sur la figure 6.3 (a) la reproductibilité des parties réelles de l'impédance hydrodynamique Z'. En effet, elles se superposent toutes parfaitement. Nous montrerons dans la section suivante 6.1.3 que Z' suit une loi en D^{-4} à grand D, comme attendu pour une couche mince incompressible. L'origine des distances ($D = 0$) a d'ailleurs a été déterminée pour chaque expérience en traçant $Z'^{-1/4}$ en fonction de D.

Par contre, les parties imaginaires $Z^{"}$ ne se superposent pas. La figure 6.3 (b) montre en effet que les courbes sont non seulement différentes entre elles, mais aussi toutes différentes de l'impédance attendue à grande distance $6\pi\eta\omega R^2/D$ (courbe noire sur cette figure). Même en effectuant une mesure d'impédance sur au total 8 μm dont 6 μm au moins sans toucher de cellule (ce qui est assuré par la force statique) nous ne retrouvons pas la loi de Reynolds, ce que montre la figure 6.4. Ceci est extrêmement gênant, car le fait de retrouver la loi de Reynolds à grand D est un présupposé de la théorie élasto-hydrodynamique présentée au chapitre 2. Nous discuterons dans la section suivante 6.1.3 les différentes possibilités expliquant que la loi de Reynolds n'est pas mesurée lors de nos expériences sur tapis de cellules.

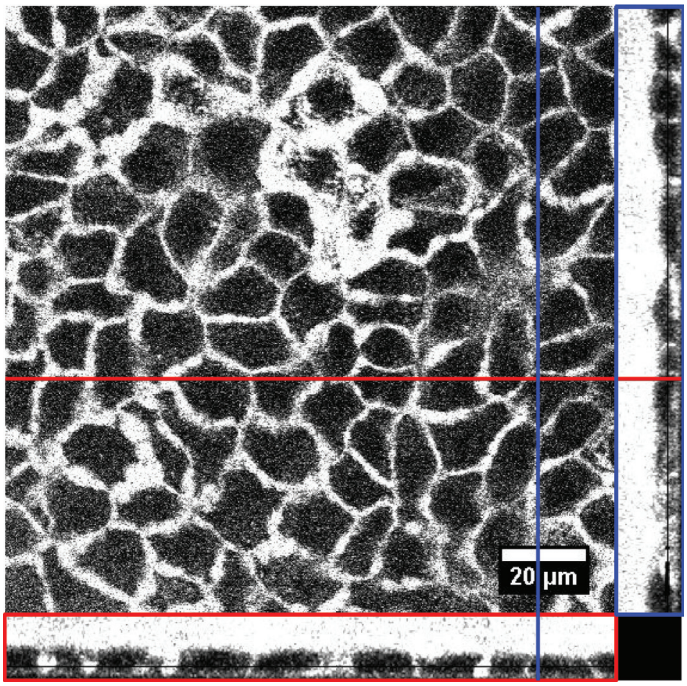


FIGURE 6.2 – Imagerie confocale d'un tapis de cellules peu avant la confluence. L'image utilise la fluorescence de la sulforhodamine B injectée dans le milieu extracellulaire, mais qui ne pénètre pas les cellules. Les images en coupe (carrés encadrés de rouge et de bleu, correspondant à des coupes en épaisseur de l'image principale selon les lignes de même couleur) permettent de bien mesurer l'épaisseur des cellules, le passage du milieu intra- à extra-cellulaire étant facilement visible (pas de signal dans les cellules qui apparaissent en noir, signal très fort dans le milieu extra-cellulaire qui apparaît en blanc). La présence d'interstices blancs sur l'image principale montre que les cellules ne sont pas encore tout à fait confluentes.

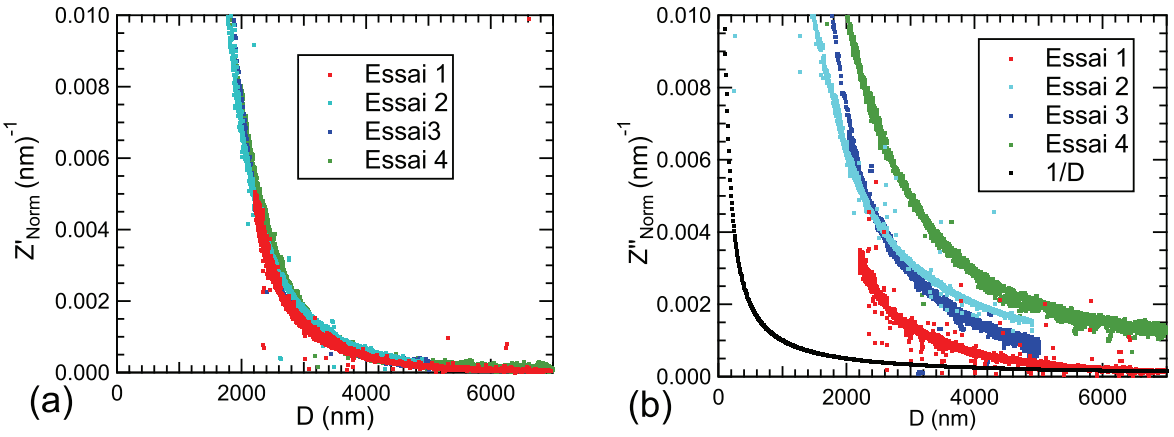


FIGURE 6.3 – Parties réelles (a) et imaginaires (b) des impédances hydrodynamiques mesurées lors des essais 1 à 4 de mesures sur tapis de cellules MDCK. Comme le rayon de la sphère peut varier sensiblement d'une expérience à l'autre, nous normalisons les impédances par $6\pi\eta\omega R^2$. Si l'impédance est bien celle d'un système « film mince incompressible », alors on doit avoir $Z'_{Norm}(D >> D_{1/2}) = (3/10)D_{1/2}^3/D^4$ et $Z^{"}_{Norm}(D >> D_{1/2}) = 1/D$ (cf. eq. (2.30)). Nous représentons d'ailleurs sur la figure (b) la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique normalisée que l'on devrait théoriquement obtenir, à savoir $1/D$. L'origine des distances a été choisie sur les deux figures à partir de la droite obtenue en traçant $Z'^{-1/4}$ en fonction de D (voir la figure 6.6).

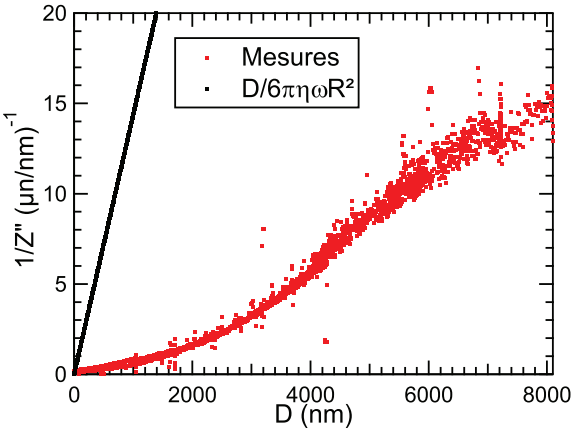


FIGURE 6.4 – Points rouges : inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $Z^{"-1}$ mesurée pour une sphère de pyrex en face d'un tapis de cellules (expérience n°4 sur la figure 6.3). À grande distance, les mesures doivent former une droite obéissant à la loi de Reynolds $Z^{"-1} = D/(6\pi\eta\omega R^2)$, loi indiquée par la droite noire sur la figure. Or les données expérimentales ne donnent jamais une droite dont la pente correspond à la loi de Reynolds.

Rigidification du tapis de cellules

Pour vérifier que nos mesures d'impédance hydrodynamique reflètent bien la réponse du tapis de cellules, nous avons essayé de modifier la rigidité du tapis en ajoutant au liquide en contact avec les cellules du ParaFormAldéhyde (PFA), qui a pour effet de se lier aux protéines et de les réticuler entre elles. Le PFA est très utilisé en biologie comme fixateur afin de faciliter l'observation des tissus par microscopie [151].

Nous avons donc lors des expériences 3 et 4 ajouté 4% en volume de PFA au bain de PBS dans lequel baignaient les cellules, après avoir fait deux premiers cycles d'approche-retrait, qui nous ont permis d'acquérir les impédances hydrodynamiques déjà représentées en figure 6.3 (ces deux approches-retraits étant très reproductibles, ils sont confondus sur cette figure). Après avoir attendu de une demi-heure à une heure, nous avons alors acquis à nouveau l'impédance hydrodynamique du tapis de cellules.

La figure 6.5 montre que l'impédance hydrodynamique a bien changé après injection du PFA. Nous avons en outre vérifié que la réticulation des protéines ne progressait plus au cours du temps en acquérant l'impédance lors d'un second voire d'un troisième (pour l'essai n°3) cycle d'approche-retrait, qui ont donné des résultats sensiblement identiques. Après injection de PFA, les parties réelle et imaginaire de Z ont une pente plus raide. Or une impédance hydrodynamique de pente plus élevée implique soit des parois plus rigides, soit que le rayon ou la viscosité du liquide ont augmenté (ce qui n'est pas le cas car nous avons vérifié la viscosité de la solution de PBS avec et sans PFA au viscosimètre de Ubbelohde, et la différence obtenue était en-dessous des incertitudes de mesure). Il semble donc bien que l'ajout de PFA rigidifie le tapis de cellules, et que cet effet ait une influence sensible sur les impédances hydrodynamiques mesurées.

6.1.3 Discussion

Accord avec le modèle élasto-hydrodynamique ?

Discutons tout d'abord des résultats obtenus sur Z', qui sont reproductibles. Pour les interpréter, posons le cadre de notre interprétation. Pour cela, il faut se poser la question : quelle est la réponse élasto-hydrodynamique attendue ? Nous savons que les cellules se comporteront comme une couche incompressible (de même que l'eau dont elles sont majoritairement composées), mais la question est : du point de vue de la théorie développée en 2.2, doivent-elles être considérées comme une couche mince ou une couche épaisse ? La figure 2.8 montre que le tapis de cellules pourra être considéré comme une couche mince incompressible si la profondeur sondée $\sqrt{2RD}$ est bien supérieure à l'épaisseur τ des cellules, qui vaut environ 8 μm. En pratique, il suffira de $\tau < 0.2\sqrt{2RD}$. Pour une sphère de rayon $R = 3$ mm, cela impose $D > 300$ nm environ, ce qui sera le cas pour toutes nos mesures.

Nous attendons donc, conformément à l'expression (2.30), que Z' suive une loi de puissance en D^{-4} et $Z^{"}$ suive une loi de puissance en D^{-1} lorsque D sera grand devant $D_{1/2} = \tau(4\eta\omega/E)^{1/3}$. On rappelle que dans cette expression η est la viscosité de la solution de PBS, environ 0.9 mPa.s aux températures auxquelles nous avons travaillé, $f = \omega/2\pi = 68$ Hz est la fréquence de travail et E le module d'Young du tapis de cellules (on suppose pour l'instant une réponse principalement élastique).

Nous avons en fait réalisé (assez tardivement, après que les expériences aient été réalisées et dépouillées)

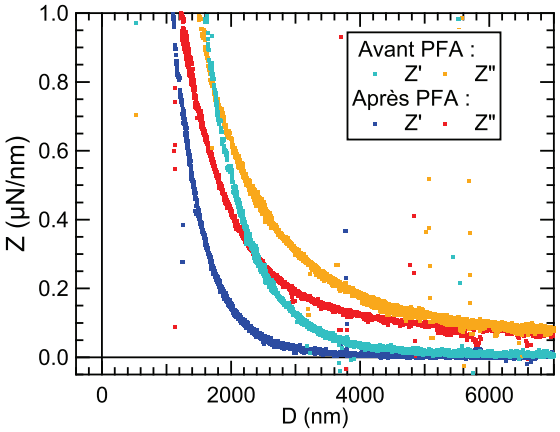


FIGURE 6.5 – Impédance hydrodynamique mesurée avant et après injection de ParaFormAldéhyde (PFA) dans le liquide en contact avec les cellules. L'origine des distances a été fixée à partir de la droite obtenue en traçant $Z'^{-1/4}$ en fonction de D. Les impédances après injection de PFA ont une pente plus raide (on ne peut pas superposer les impédances par translation selon D), ce qui est cohérent avec une rigidification du tapis de cellules.

qu'une hypothèse de départ des calculs élasto-hydrodynamiques était violée lors de l'étude présentée dans cette annexe. Lorsque nous écrivons la relation pression-vitesse dans le liquide comme une relation de Poiseuille (cf. équation (6.8) dans l'annexe 6.3), nous supposons la forme stationnaire de l'équation de Navier-Stokes, ce qui impose que le rapport $\sqrt{\eta/\rho\omega}$ (où ρ est la masse volumique du liquide, ici globalement celle de l'eau) soit grand devant la taille caractéristique de l'écoulement $\sqrt{2RD}$. Or ceci n'est pas le cas, car le liquide utilisé est très peu visqueux et les confinements D sont assez lâches. En prenant les données de nos expériences, on obtient un rapport $\sqrt{\eta/\rho\omega} \approx 46$ μm ce qui impose $D < 350$ nm, condition qui est en contradiction avec la rugosité des cellules, bien supérieure à ces 350 nm et qui ne correspond pas du tout à la gamme de distances que nous avons pu explorer (sans entrer en contact avec les cellules) durant nos expériences.

Ceci rendra difficile toute comparaison entre nos mesures et le modèle de la partie 2.2. De plus, cette constatation indique que le paramètre de stationnarité de l'écoulement ($\sqrt{\eta/\rho\omega} >> \sqrt{2RD}$) devra être considéré avec précaution pour toute nouvelle expérience sur les tapis de cellules.

Cependant, malgré le fait que ces expériences sortent du cadre de notre modèle, le fait d'obtenir $Z' \propto D^{-4}$ nous incite à essayer de l'appliquer tout de même , pour en tirer une valeur du module d'Young des cellules, à prendre bien sûr avec beaucoup de précautions.

La figure 6.6 montre que Z' varie bien comme D^{-4}. Ceci est le cas pour toutes nos expériences. Nous reproduisons dans le tableau 6.1 les pentes α des ajustements linéaires de $Z'^{-1/4}$ (on a alors $Z'^{-1/4} = \alpha D$). Des valeurs de α, on tire des valeurs de $D_{1/2}$ pour chaque expérience, ainsi que les modules d'Young correspondant. Les modules d'Young que nous obtenons ainsi sont très faibles : en supposant que les tapis de cellules font bien $\tau = 8 \pm 1$ μm d'épaisseur, comme l'indiquent les mesures au microscope confocal, on obtient des modules d'Young compris entre 0.5 et 4.5 Pa (barres d'erreur comprises). Ces valeurs sont très faibles, mais d'autres mesures de la littérature ont donné le même ordre de grandeur lorsque le cytoplasme de la cellule était sollicité [146, 147]. Lorsque c'est la partie périphérique de la cellule (le cortex) qui est sollicitée, on obtient des modules d'Young bien plus grands [141], cependant si on modélise le cortex et le cytoplasme par deux ressorts, ils seront en série et ce sera donc le plus mou dont la réponse dominera lors d'un test de toute la cellule (ce qui est le cas des mesures par impédance hydrodynamique), c'est-à-dire le cytoplasme. De plus, Picard *et. al.* montrent qu'une diminution de la température a tendance à rendre les cellules plus molles qu'à 37°C[146].

Nous pouvons alors nous demander quel est l'effet du PFA sur le module élastique que nous mesurons ainsi. La figure 6.7 montre que Z' varie toujours comme D^{-4} après adjonction de PFA, mais que la pente α du tracé de $Z'^{-1/4}$ en fonction de D est plus élevée, et ce bien au-delà de l'incertitude liée au bruit sur Z'. Indépendamment du cadre théorique utilisé, on observe donc un changement net de réponse élasto-hydrodynamique après adjonction de PFA, qui ne peut venir que du tapis de cellules. Si l'on suppose néanmoins l'application de notre modèle élasto-hydrodynamique, cela implique que la distance caractéristique $D_{1/2}$ a diminué, dans le cas de l'expérience n°4 de 7.3 à 4.4 μm. Cela implique donc soit que les cellules ont rétréci, ce qui ne correspond pas à un effet connu du PFA, soit qu'elles se sont effectivement rigidifiées (de 2.0 ± 1.4 à 8.9 ± 6.7 Pa, en supposant des cellules d'épaisseur $\tau = 8 \pm 1$ μm et en prenant les barres d'erreur maximales).

Malgré le problème de condition de stationnarité non respectée, la partie élastique de l'impédance hydrodynamique semble donc *a priori* s'accorder avec notre modèle élasto-hydrodynamique. Malheureusement, il y a une contradiction entre l'origine des distances obtenue par extrapolation de $Z'^{-1/4}$ et le $D_{1/2}$ tiré de sa pente :

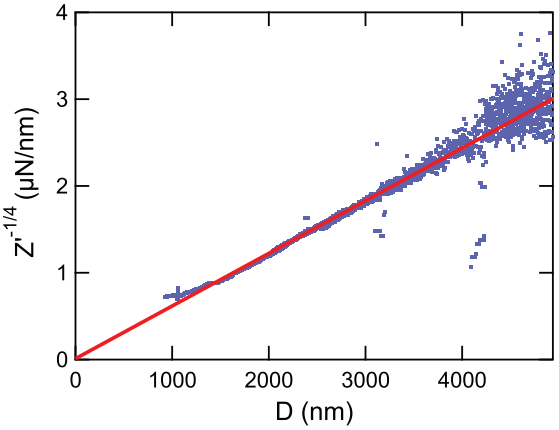


FIGURE 6.6 – Partie élastique de l'impédance hydrodynamique Z' mesurée lors de l'expérience n°3 (cf. figure 6.3) à la puissance $-1/4$, en fonction du déplacement de la sphère D. En effet, bien que l'on sorte théoriquement du cadre de notre modèle élasto-hydrodynamique, on a observé que $Z' \propto D^{-4}$ sur une large gamme de déplacements de la sphère D. Si l'on applique néanmoins le modèle de la partie 2.2 à nos mesures, on peut en tirer une position du contact ainsi qu'une valeur de $D_{1/2} \approx 7.2$ μm (cf. équation (2.30)), ce qui donne alors, pour une épaisseur du tapis de cellules $\tau = 8 \pm 1$ μm, un module d'Young réduit $E^* = 2.7 \pm 1.2$ Pa.

Expérience	R (mm)	θ (°C)	η (mPa.s)	α (u.a.)	$D_{1/2}$ (μm)	E (Pa)
1	3.31 ± 0.03	26.8-27.5	0.89	$(610 \pm 30).10^{-6}$	6.7 ± 0.5	2.6 ± 1.8
2	3.5 ± 0.02	27.4-27.7	0.88	$(470 \pm 20).10^{-6}$	9.2 ± 0.6	1.0 ± 0.7
3	2.99 ± 0.06	27.0-27.3	0.89	$(610 \pm 30).10^{-6}$	7.2 ± 0.6	2.1 ± 1.6
3 après PFA	2.99 ± 0.06	27.0-27.3	0.89	$(1200 \pm 60).10^{-6}$	2.9 ± 0.3	32 ± 24
4	3.16 ± 0.02	28.0-28.6	0.87	$(590 \pm 30).10^{-6}$	7.3 ± 0.6	2.0 ± 1.4
4 après PFA	3.16 ± 0.02	28.0-28.6	0.87	$(860 \pm 50).10^{-6}$	4.4 ± 0.4	8.9 ± 6.7

TABLE 6.1 – Paramètres expérimentaux des expériences sur tapis de cellules, pentes α des ajustements linéaires de $Z'^{-1/4}$ en fonction de D, distances caractéristiques $D_{1/2}$ tirées de α (cf. équation (2.30)) et module d'Young des cellules tiré de $D_{1/2}$, en supposant valable le modèle de la partie 2.2.5 et en supposant une épaisseur $\tau = 8 \pm 1$ μm. α est exprimé dans le systèmes d'unités utilisé lors des expériences de dSFA, à savoir μN, nm et secondes. Toutes les expériences ont été réalisées à 68 Hz. Le rayon R de la sphère est mesuré au micromètre palmer, la température θ a été relevée dans l'enceinte du dSFA et la viscosité de la solution a été vérifiée au viscosimètre selon Ubbelohde. Toutes les barres d'erreur indiquées sont des maxima d'erreur.

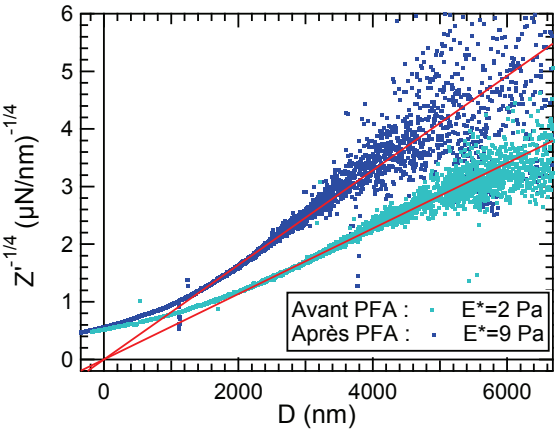


FIGURE 6.7 – Partie élastique de l'impédance hydrodynamique Z' mesurée lors de l'expérience n°4 (cf. figure 6.3) à la puissance $-1/4$ en fonction du déplacement de la sphère D, avant et après injection de PFA dans le liquide en contact avec les cellules. Les droites obtenues permettent de donner une origine des distances aux courbes d'impédance hydrodynamique. Les pentes de ces droites, différentes (on ne peut les superposer par translation) donnent des mesures de $D_{1/2}$ valant respectivement 7.4 μm avant injection de PFA et 4.4 μm après injection de PFA, ce qui correspond à des modules d'Young réduits valant respectivement 2.0 ± 1.4 et 8.9 ± 6.7 Pa, en supposant des cellules d'épaisseur $\tau = 8 \pm 1$ μm.

dans le cadre de notre théorie, la valeur de $D_{1/2}$ obtenue est beaucoup trop grande pour que Z' suive une loi de puissance en D^{-4} aux valeurs de D où cette loi est observée. En effet, pour toutes nos expériences, les tracés de $Z'^{-1/4}$ en fonction de D ont donné des valeurs de $D_{1/2}$ comprises entre 7 et 9 μm. Or, si nous sommes bien dans le cas du film mince incompressible, on ne devrait obtenir $Z' \propto D^{-4}$ que si $D > 1.5D_{1/2}$, comme l'indique la figure 2.11 ou le tableau 2.2. Ainsi, si $D_{1/2} = 8$ μm, on ne doit pas avoir $Z' \propto D^{-4}$ avant que D vaille au moins 12 μm, alors que la figure 6.6 montre qu'apparemment, on a encore $Z' \propto D^{-4}$ lorsque $D < 2$ μm ! Il y a donc au final contradiction entre la pente de $Z'^{-1/4}$ en fonction de D et son abscisse à l'origine.

Pour expliquer cette contradiction, on peut penser qu'il existe une impédance parasite due à un contact local avec des cellules dépassant du tapis, auquel cas l'impédance mesurée ne serait pas purement hydrodynamique et n'aurait donc aucune raison de s'accorder à la théorie de la partie 2.2. On rappelle en effet que la force quasi-statique F_{dc} associée à un contact de la sphère avec le tapis crée une impédance parasite $Z_{Para} = dF_{dc}/dD$. Toutefois, cette explication ne tient pas pour deux raisons : tout d'abord, les impédances réelles mesurées ne seraient pas reproductibles. Deuxièmement, les forces statiques et l'impédance parasite sont soit nuls, soit complètement négligeables sur un large domaine de valeurs de D où on observe Z' reproductible et variant comme D^{-4}, ce que montre la courbe noire de la figure 6.8.

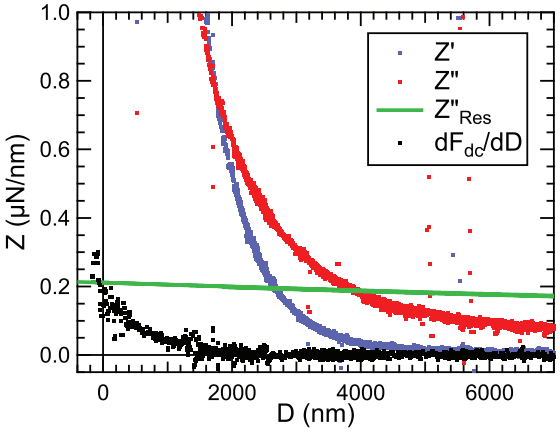


FIGURE 6.8 – Impédance hydrodynamique mesurée lors de l'expérience n°4 (cf. figure 6.3). Les mesures expérimentales (points bleus et rouges) sont comparés à la dissipation résiduelle $Z"_{Res}$ mesurée à l'issue de cette expérience, ici en traits verts, ainsi qu'à l'impédance parasite issue de la force statique $Z_{Para} = dF_{dc}/dD$, ici en points noirs. L'impédance parasite est calculée à partir de la force statique mesurée après retrait de la dérive quasi-statique en temps (retrait à F_{dc} d'une fonction affine du temps) et lissage par un filtre médian sur 9 points, car la dérivée obtenue est extrêmement sensible au bruit de mesure.

La contradiction entre pente et abscisse à l'origine de $Z'^{-1/4}$ ne provient donc pas, selon toute vraisemblance, d'un souci expérimental, mais plutôt d'un écart à la théorie. Si on ne peut rien dire de plus sur cette abscisse à l'origine, on peut par contre s'interroger sur cette pente, c'est-à-dire la valeur de $D_{1/2}$ obtenue par ajustement linéaire sur $Z'^{-1/4}$. Appelons α le coefficient directeur de cet ajustement : $Z'^{-1/4} = \alpha D$. Dans ce cas, l'expression (2.30) montre qu'on doit avoir :

$$D_{1/2} = \left(\alpha^4 \times \frac{3}{10} 6\pi\eta\omega R^2 \right)^{-1/3}$$

Pour obtenir la cohérence entre pente et abscisse à l'origine de $Z'^{-1/4}$ en fonction de D, il faudrait donc que $D_{1/2}$ soit plus petit. Or la seule solution pour cela est que le rayon de courbure local R soit plus grand que plusieurs centimètres ! On pourrait éventuellement s'attendre à un R plus petit que le rayon de la sphère, si la courbure des cellules intervenait, mais une valeur de R bien plus grande n'est pas envisageable.

Intéressons-nous maintenant à la partie visqueuse. Son interprétation est encore plus délicate, car outre les problèmes d'application de notre théorie, elle n'est pas reproductible, même après adimensionnalisation par les paramètres expérimentaux (rayon de la sphère, viscosité du liquide et fréquence d'excitation, cf. figure 6.3).

De plus, aucune des courbes expérimentales de $Z"$ ne s'accorde avec la loi de Reynolds, quelle que soit la distance D. Ceci est extrêmement gênant, car le fait de retrouver la loi de Reynolds à grand D est un présupposé de la théorie élasto-hydrodynamique présentée au chapitre 2.

Il existe cependant une explication à cette non-reproductibilité de $Z"$ et au fait que l'on ne retrouve jamais la loi de Reynolds. Comme toujours, nous nous sommes assurés que les différentes sources d'erreur systématique étaient soit négligeables, soit bien corrigées. Pour cela, on a effectué un examen identique à celui présenté en 4.2.1. Après cet examen minutieux, une source d'erreur systématique s'est révélée gênante : la dissipation résiduelle $Z"_{Res}$ de la lame d'air située entre les armatures de la capacité plane servant à mesurer la distance

sphère-plan. En effet, le liquide utilisé (la solution de PBS) étant peu visqueux, la dissipation visqueuse associée au liquide entre la sphère et le tapis de cellules plan est assez faible, donc facilement dominée par la dissipation résiduelle Z''_{Res}. Par exemple, à $D = 10$ μm, et en supposant qu'à cette distance on a retrouvé la loi de Reynolds, on attend $Z'' \approx 0.005$ μN/nm, alors que Z''_{Res} vaut de 0.1 à 0.3 μN/nm selon les expériences ! Ainsi, toute erreur même faible sur la mesure de Z''_{Res} aura un grand impact. Par exemple, si les lames de capacité sont un peu désalignées lors du retrait de la sphère précédant la mesure du résiduel, on commettra une erreur sur Z''_{Res} qui faussera complètement la partie dissipative de l'impédance hydrodynamique mesurée entre la sphère et le tapis de cellules. Ceci aura pour effet de translater verticalement la courbe d'impédance visqueuse corrigée Z'', voire de changer sa pente, car la dissipation résiduelle n'est pas une constante en fonction de D (elle varie comme D^{-3}, cf. la partie 2.3.5). Notons que pour toutes les autres expériences, le liquide était au moins 25 fois plus visqueux que la solution de PBS à 27-28 °C et que D n'excédait pas 5 μm, si bien que de petites erreurs sur Z''_{Res} n'avaient aucun effet, la preuve en étant que nous retrouvions systématiquement la loi de Reynolds à grand D.

Cette hypothèse d'un résiduel mal corrigé peut donc expliquer la mauvaise reproductibilité des mesures de Z'', car comme le montre la figure 6.8, Z''_{Res} est du même ordre de grandeur ou plus grand que Z'' sur une large gamme de valeurs de D. Par contre, le résiduel étant dissipatif, il ne crée pas d'erreur sur Z', qui est reproductible.

Au final, il semble que malgré la reproductibilité des parties élastiques des impédances hydrodynamiques mesurées, la théorie élasto-hydrodynamique que nous avons présentée ne s'applique pas.

Pistes pour les futures expériences sur tapis de cellules

Si l'on ne souhaite pas introduire dans nos calculs la réponse non-instantanée de l'écoulement, ce qui serait très ardu, la première étape indispensable pour interpréter nos mesures est de se placer dans des conditions expérimentales telles que toutes les hypothèses de la théorie présentée en 2.2 soient vérifiées. Pour cela, il faut soit augmenter le rapport $\sqrt{\eta/\rho\omega}$, soit diminuer la taille caractéristique de l'écoulement $\sqrt{2RD}$ (qui est aussi la taille de la sonde fluide). On peut tout d'abord penser à augmenter la viscosité du liquide ; mais si on veut le faire de manière sensible, des problèmes de bio-compatibilité se poseront, en particulier des problèmes de pression osmotique et de toxicité. Par exemple, pour augmenter la viscosité d'un facteur 10, il faudrait une solution contenant 45 % en masse de sucrose, ce qui imposerait aux cellules un très fort choc osmotique. L'autre solution est de diminuer la fréquence d'oscillation ou la taille de la sphère. Cette dernière solution semble particulièrement intéressante. En effet, utiliser une sonde bien plus petite possède l'avantage de rendre la mesure moins sensible à la présence de cellules dépassant du tapis. Il faudrait alors considérer le tapis comme un film épais et non plus mince, ce qui supprimerait l'effet du substrat(le critère pour que le film soit mince étant $\tau < 0.2\sqrt{2RD}$). Un test par AFM à sonde colloïdale serait ainsi pertinent, mais il faudra faire attention à ce que la mesure ne soit pas entachée d'erreurs liées à la raideur du levier ou à la dissipation résiduelle créée par ce même levier. De plus, un tel test ne permettrait pas de sonder les cellules sur toute leur profondeur, ni de faire des mesures sur un tissu comme celui constitué par le tapis de cellules.

Si par contre l'on souhaite rester en dSFA, il faut plutôt agir sur la fréquence d'oscillation de la sphère, mais on peut aussi utiliser une sphère plus petite (des sphères de 1 mm de rayon ont déjà été utilisées sur notre dispositif). Si $f = 5$ Hz et $R = 1$ mm, on obtient $\sqrt{\eta/\rho\omega} > \sqrt{2RD}$ pour $D < 16$ μm, ce qui offre une bonne gamme de confinements accessibles.

Dans le cadre d'une expérience par dSFA, il faut ensuite s'assurer qu'on obtient des parties dissipatives reproductibles qui retombent sur la loi de Reynolds à grand D. Cela nous permettrait d'obtenir un zéro hydrodynamique et donc une origine des distances, élément clé pour comparer de manière fiable nos courbes expérimentales aux courbes issues des modèles théoriques. Or, si le rayon de la sphère diminue, les impédances seront plus faibles, donc le résiduel encore plus gênant. Cependant, le nouveau dSFA en cours de finalisation au laboratoire interdisciplinaire de physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble utilise un capteur de distance optique et non plus capacitif, ce qui résoudra ce problème de dissipation résiduelle.

Une fois ces modifications expérimentales testées, on disposera d'un zéro hydrodynamique, ce qui nous guidera très utilement dans l'interprétation des données. Nous pourrions tester avec précision les possibles lois de puissance pour Z' et tenter d'appliquer le modèle de film mince élastique ou, plus probablement, visco-élastique (voir la partie 5.3). Notons que cette étude pourra être fortement facilitée par l'utilisation du capteur de distance absolue. Il doit pour cela être adapté, en raison de la forte conductivité de la solution tamponnée au PBS : ce capteur serait utilisable si on l'alimentait par une tension haute fréquence (voir la fin de la partie 3.4.1) pour rendre le liquide isolant.

Si jamais ces modèles ne fonctionnent toujours pas, nous avons une autre piste pour améliorer notre modèle élasto-hydrodynamique. En effet, il ne prend pas en compte les effets tangentiels du champ de pression appliqué sur le tapis de cellules. Or pour un « film » aussi mou que ces tapis de cellules, ces effets tangentiels pourraient se révéler importants, et potentiellement modifier les résultantes en force, donc les impédances hydrodynamiques. Une théorie prenant en compte ces effets est actuellement en développement, mais sa complexité en fait un travail à part entière.

Conclusion

Bien que ces mesures ne rentrent pas à l'heure actuelle dans le cadre de notre modèle élasto-hydrodynamique, cette exploration de la réponse élastique de tapis de cellules nous a permis de montrer qu'il existe une signature en termes d'impédance hydrodynamique de la réponse mécanique des cellules, et ce sans contact avec la sphère excitatrice. En témoignent la reproductibilité des parties élastiques des impédances mesurées et l'effet du PFA sur ces cellules, qui semble effectivement les rigidifier.

Un travail instrumental est nécessaire pour adapter les mesures aux hypothèses de notre modèle. Cependant, un tel travail devrait être très fortement accéléré grâce au nouveau dSFA en cours de finalisation au laboratoire interdisciplinaire de physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Outre le contrôle en température, très précieux pour l'exploration de matériaux biologiques, l'absence de résiduel de ce dSFA devrait permettre d'obtenir des mesures reproductibles de parties réelle et imaginaire des impédances hydrodynamiques.

La théorie présentée dans cette thèse devrait alors permettre de mesurer précisément les modules de stockage et de pertes de ces cellules, d'autant que les mesures de réponse mécanique du cytosquelette existantes semblent indiquer que le module de pertes est entre un ordre de grandeur en-dessous du module de stockage et le même ordre de grandeur que le module de stockage[147, 150, 146], ce qui invite à prendre en compte la visco-élasticité des cellules.

Le double emploi de ce nouveau dSFA et de la théorie élasto-hydrodynamique forment donc un outil qui devrait se révéler très efficace pour la mesure très précise de propriétés mécaniques de matériaux biologiques, dont les résultats présentés dans cette annexe, aussi partiels soient-ils, constituent la première exploration qui, bien que frustrante à l'heure actuelle, s'avère prometteuse.

Bilan

- **Nous avons testé la méthode d'impédance hydrodynamique sur des tapis de cellules relativement plats et homogènes.**

- **Les mesures de partie élastique de l'impédance hydrodynamique sont reproductibles et semblent bien témoigner de la réponse des cellules, comme l'indique l'utilisation du PFA.**

- **Les mesures de partie visqueuse de l'impédance hydrodynamique sont distordues en raison de la forte importance de la dissipation résiduelle.**

- **L'utilisation du nouveau dSFA équipé d'une plus petite sphère et à plus faible fréquence excitatrice doit permettre d'appliquer la théorie élasto-hydrodynamique aux tapis de cellules. Ce double outil, expérimental et théorique, ouvre un nouveau champ d'investigations pour la caractérisation des matériaux biologiques.**

6.2 Algorithme de simulation des courbes d'indentation sur système stratifié

Nous présentons dans cette annexe l'algorithme de A. Perriot et E. Barthel, permettant de simuler la réponse à l'indentation d'un système stratifié en présence d'adhésion [37]. Il nous a semblé utile de le détailler, car sa résolution n'est pas totalement explicite dans l'article [37], d'autant que nous l'utilisons à plusieurs reprises (chapitres 1 et 5) dans ce manuscrit.

Plus précisément, nous présentons ici la méthode de résolution numérique de l'équation (1.14), permettant d'obtenir le champ de contraintes transformé $g(r)$ pour une valeur d'aire de contact a -ou d'indentation δ- donnée. De $g(r)$ nous pourrons alors tirer la force appliquée sur l'indenteur $F(a)$ (ou $F(\delta)$) par la relation très simple 1.16. Nous traiterons le cas de l'indenteur sphérique - ce qui nécessite de traiter le cas de l'indenteur plat pour tenir compte des effets d'adhésion, en suivant la méthode de JKR [66].

On rappelle donc l'équation à résoudre :

$$\theta(s) = \frac{4}{\pi E_1^*} \int_0^a g(r) \left(\int_0^\infty X(\xi\tau) cos(\xi r) cos(\xi s) d\xi \right) dr \tag{1.14}$$

Cette relation est toujours vraie, et dans le cas d'un indenteur sphérique on a de plus l'égalité

$$\theta(s) = \delta - s^2/R$$

Cette expression simple est obtenue à partir du profil sphérique (approximé par une parabole) de $u(r)$ dans le contact.

Dans le cas d'un indenteur plat -cas de Boussinesq ou cas « flat-punch »-, la relation est encore plus simple :

$$\theta_{fp} = \delta_{fp}$$

Ces deux cas -indenteur sphérique et plat- nous permettront, conformément à la relation (1.8), de traiter le cas de l'indenteur sphérique en présence d'indentation.

Afin d'obtenir $g(r)$, on utilise tout d'abord les variables adimensionnalisées suivantes, dont la forme est suggérée par le fait que le paramètre pertinent de l'étude est le rapport $\tau/a = \tau a^2/a^3$, exprimant le rapport entre le volume typique de film déformé sur le volume typique total subissant des déformations :

$$t = \frac{\tau}{a}; \qquad \rho = \frac{r}{a}; \qquad \varsigma = \frac{s}{a}; \qquad x = \xi a$$

Dans le cas de l'indentation par une sphère, on utilise de plus :

$$\Delta = \frac{\delta R}{a^2}; \qquad G(r) = \frac{2Rg(r)}{a^2 E_1^*}$$

Pour l'indenteur plat, on utilise :

$$G_{fp}(r) = \frac{2g_{fp}(r)}{\delta_{fp} E_1^*}$$

On déduit en particulier de ces adimensionnalisations l'expression simple de la force agissant sur l'indenteur sous forme adimensionnalisée :

$$\Pi = \frac{2RF}{a^3 E_1^*} = 4 \int_0^1 G(\rho) d\rho \tag{6.1}$$

$$\Pi_{fp} = \frac{2F_{fp}}{a\delta_{fp} E_1^*} = 4 \int_0^1 G_{fp}(\rho) d\rho \tag{6.2}$$

Avec ces variables, l'équation (1.14) se réécrit, pour $0 \leq \varsigma \leq 1$:

$$\frac{\theta(\varsigma)R}{a^2} = \Delta - \varsigma^2 = G(\varsigma) + \frac{2}{\pi} \int_0^1 G(\rho) K(\varsigma, \rho, t) d\rho \tag{6.3}$$

dans le cas de la sphère, et :

$$\frac{\theta_{fp}(\varsigma)}{\delta_{fp}} = 1 = G_{fp}(\varsigma) + \frac{2}{\pi} \int_0^1 G_{fp}(\rho) K(\varsigma, \rho, t) d\rho \tag{6.4}$$

dans le cas de l'indenteur plat. Dans les deux cas, le noyau d'intégration vaut :

$$K(\varsigma, \rho, t) = \int_0^\infty (X(xt) - 1) cos(x\rho) cos(x\varsigma) dx$$

6.2.1 Cas non-adhésif

Commençons par le cas d'une indentation d'un système stratifié par une sphère en l'absence d'adhésion. Dans ce cas, nous n'avons besoin que de résoudre l'équation (6.3).

En discrétisant l'intervalle $[0,1]$ sur N+1 points, on peut tout d'abord calculer pour chaque valeur de t la matrice de taille $(N+1)\times(N+1)$ correspondant aux valeurs de $K(i/N, j/N, t)$. Ceci se fait à partir de l'expression (1.12) et ce sans trop de temps de calcul en utilisant la transformée de Fourier rapide (la transformée en cosinus correspondant à la partie réelle de la transformée de Fourier). Sous forme discrète, l'équation (6.3) se sépare en deux sous-systèmes :

- En notant que $G(1)=0$ (car $q(r\geq a)=0$ implique $g(a)=0$ selon (1.13)), les N premières équations ne dépendent que de N+1 variables : Δ et les N valeurs de $G(i/N)$ restantes. Le système s'écrit, pour i de 0 à N-1 :

$$\Delta-\left(\frac{i}{N}\right)^2=G(\frac{i}{N})+\frac{2}{N\pi}\left[\frac{1}{2}G(0)K(\frac{i}{N},0,t)+\sum_{j=1}^{N}G(\frac{j}{N})K(\frac{i}{N},\frac{j}{N},t)\right]=A_{i,j}G_j \tag{6.5}$$

  (le facteur 1/2 devant $G(0)$ provient de la méthode des trapèzes employée pour l'intégration numérique : ainsi, le premier et le dernier sous-intervalle de $[0,1]$ sont de taille $1/2N$ tandis que tous les autres sont de taille $1/N$).
- La dernière ligne du système (i=N) permet d'exprimer Δ en fonction des N valeurs de $G(i/N)$:

$$\Delta-1=0+\frac{2}{N\pi}\left[\frac{1}{2}G(0)K(1,0,t)+\sum_{j=1}^{N}G(\frac{j}{N})K(1,\frac{j}{N},t)\right]=D_jG_j \tag{6.6}$$

En injectant la dernière ligne dans le système des N lignes précédentes, on obtient alors un système de N équations à N inconnues qui par inversion numérique donne les N valeurs de G (plus la valeur G(1)=0), ce qui permet de retrouver la force d'après la formule (6.1) et l'indentation d'après l'équation (6.6).

Comme $K(\varsigma,\rho,t)$ dépend de a (plus précisément de τ/a), il faudra effectuer cette inversion et les calculs d'indentation et de force pour chaque valeur de l'aire de contact. D'un point de vue pratique, on se donne une valeur de a, on calcule le noyau K, on inverse le système pour obtenir G et on en tire la force par (6.1) et l'indentation par (6.6).

Une fois cette procédure effectuée pour une série de valeurs de a, la confrontation de la courbe force-aire de contact ou force-indentation avec une mesure expérimentale permettra alors de déterminer par exemple le module réduit du film mince par ajustement (auquel cas il faudra resimuler les courbes en changeant le module du film jusqu'à obtenir l'accord entre courbes théoriques et mesures).

6.2.2 Cas adhésif

Dans le cas d'une indentation d'un système stratifié par une sphère en présence d'adhésion (on rappelle qu'indenter ce système par un indenteur plat revient à s'affranchir des effets d'adhésion par définition, puisqu'alors l'aire de contact est constante), on réutilise la méthode JKR en exprimant la force et l'indentation totales comme la superposition des forces et indentations obtenues dans le cas non-adhésif et de celles obtenues par décompression de Boussinesq, selon la formule :

$$\begin{aligned} F&=F_{\gamma=0}(a)-S(a)\delta_{fp}\\ \delta&=\delta_{\gamma=0}(a)-\delta_{fp}\end{aligned} \tag{1.8}$$

La partie précédente a montré comment, en se donnant a, on peut calculer $F_{\gamma=0}(a)$ et $\delta_{\gamma=0}(a)$. Il reste donc en fait à résoudre le cas d'un système stratifié sans adhésion indenté par un indenteur plat, c'est-à-dire qu'il faut résoudre (6.4).

On procède alors comme pour la sphère sans adhésion : on se donne a (le même que pour calculer $F_{\gamma=0}(a)$ et $\delta_{\gamma=0}(a)$), on discrétise l'intervalle $[0,1]$ sur N+1 points et on réutilise la matrice $K(i/N, j/N, t)$ déjà calculée pour le cas de la sphère sans adhésion. Sous forme discrète, l'équation (6.4) s'écrit alors :

$$1=G_{fp}(\frac{i}{N})+\frac{2}{N\pi}\left[\frac{1}{2}G_{fp}(0)K(\frac{i}{N},0,t)+\frac{1}{2}G_{fp}(1)K(\frac{i}{N},1,t)+\sum_{j=1}^{N}G_{fp}(\frac{j}{N})K(\frac{i}{N},\frac{j}{N},t)\right] \tag{6.7}$$

Ce système de N+1 équations à N+1 inconnues s'inverse et donne alors par application de (6.2) la force $F_{fp}(a)=S(a)\delta_{fp}$. Il ne manque plus alors que l'indentation correspondante, qui se calcule du fait que l'on

connaît $g_{fp}(a)$ d'après l'équation (1.19) [75, 36, 37], ce qui donne au final :

$$\delta_{fp} = \frac{1}{G_{fp}(1)}\sqrt{\frac{2\pi\gamma a}{E_1^*}} \tag{1.19}$$

Au final, pour chaque valeur de a que l'on s'est donnée, on aura reconstitué la courbe force-aire de contact ou force-indentation en calculant $F_{\gamma=0}(a)$ et $\delta_{\gamma=0}(a)$ puis en calculant $F_{fp}(a) = S(a)\delta_{fp}$ et δ_{fp}. Une fois cette procédure effectuée pour une série de valeurs de a, la confrontation de la courbe force-aire de contact ou force-indentation avec une mesure expérimentale permettra alors de déterminer par exemple le module réduit du film mince ainsi que l'énergie d'adhésion entre la sphère et le film par ajustement (auquel cas il faudra resimuler les courbes en changeant ces deux paramètres jusqu'à obtenir l'accord entre courbes théoriques et mesures).

6.3 L'équation élasto-hydrodynamique : établissement et résolution

Nous présentons dans cette annexe les calculs qui permettent d'établir (partie 6.3.1) puis de résoudre (partie 6.3.2) l'équation élasto-hydrodynamique présentée au chapitre 2. Puis nous démontrons les expressions analytiques approchées des impédances hydrodynamiques que l'on peut obtenir dans certains cas précis : plan massif 6.3.3 et film mince compressible 6.3.4 et incompressible 6.3.5. On rappelle que le cas du film mince compressible, d'intérêt pratique limité dans notre étude, n'est pas traité dans le chapitre 2 pour éviter de l'alourdir ; nous le traitons donc en intégralité ici.

Ces calculs sont issus en grande partie de l'article de S. Leroy et E. Charlaix [31]. Ils ont été centraux dans ma thèse, c'est pourquoi j'en donne une version détaillée ici, d'autant que je les ai complétés (en particulier pour calculer les champs d'indentation, de pression et de vitesses) et étendus au cas d'un liquide compressible (cf. 6.4) et d'une réponse visco-élastique des parois 5.3.1.

6.3.1 Etablissement

Focalisons-nous dans cette première partie sur l'impact des déformations des parois sur l'écoulement confiné et, en particulier, sur les modifications de l'impédance hydrodynamique (par rapport au cas de l'écoulement de Reynolds) qui en résultent, cette impédance étant justement une mesure des caractéristiques de l'écoulement ET de ces déformations. Pour cela, nous allons réécrire l'équation de lubrification en prenant en compte la déformation des surfaces. Nous avons alors besoin de trois équations :

- La relation vitesse-pression traduisant le développement d'écoulements de Poiseuille au sein du liquide est conservée. Si on note par simplification d'écriture $v(r,t)$ la vitesse moyenne de l'écoulement de Poiseuille à la distance r de l'axe, alors on a (si $H(r)$ est l'épaisseur locale du film de liquide) :

$$v(r,t) = \frac{1}{H(r)} \int_{z=0}^{z=H(r)} v(r,z,t)dz = -\frac{H^2(r)}{12\eta} \frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \tag{6.8}$$

- La conservation du volume implique que lorsque la sphère se rapproche (resp. s'éloigne) du plan, un flux de liquide tangentiel dans la direction opposée à l'axe (resp. vers l'axe) de symétrie du système (axe $r = 0$) équilibre ce changement de volume, comme représenté en figure 6.9. Cette équation prend elle aussi la même forme avec et sans indentation des parois :

$$\frac{\partial}{\partial r}(2\pi r v(r,t) H(r,t)) = -\frac{\partial}{\partial t}(2\pi r H(r,t)) \tag{6.9}$$

- Par contre, l'expression locale de l'épaisseur du film est changée, car il faut prendre en compte l'indentation u(r,t) du plan. Dans l'approximation parabolique ($D << R$), on obtient :

$$H(r,t) = D(t) + \frac{r^2}{2R} + u(r,t) \tag{6.10}$$

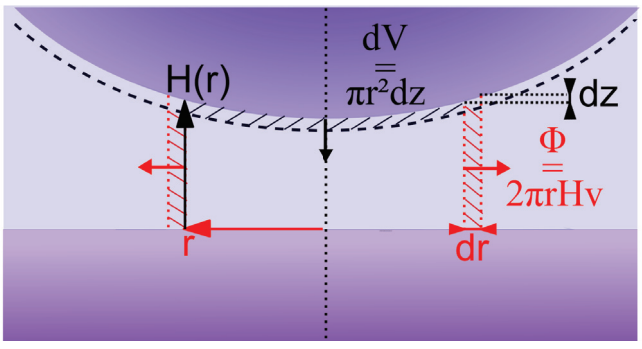


FIGURE 6.9 – Conservation du volume lors de l'oscillation de la sphère : le volume de liquide « perdu »par l'avancée de la sphère, dV, approximativement celui d'un cylindre de rayon r et de hauteur dH, est compensé par le volume de liquide $\Phi.dt$ de la couronne cylindrique de rayon r, de hauteur $H(r)$ et d'épaisseur dr.

Avant de combiner ces 3 équations, notons que, dans le cadre d'une réponse linéaire, la dépendance sinusoïdale en temps de D se transmettra au champ de pression et de déformations. On écrit donc :

$$D(t) = D + Re[h_0 e^{j\omega t}] \qquad u(r,t) = Re[u(r)e^{j\omega t}] \qquad P(r) = P_0 + Re[\delta P(r) e^{j\omega t}] \tag{6.11}$$

où $u(r)$ et $\delta P(r)$ sont des amplitudes complexes. On peut alors intégrer à l'équation (6.9) les équations (6.8) et (6.10). En ne gardant que les termes du premier ordre (puisqu'on ne s'intéresse qu'à la réponse linéaire du système) il vient :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{12\eta}(D+\frac{r^2}{2R})^3\frac{\partial\delta P(r)}{\partial r}\right)=j\omega r(h_0+u(r)) \tag{6.12}$$

C'est l'équation de lubrification « élasto-hydrodynamique », puisqu'elle prend en compte la réponse du substrat.

Cette équation présente cependant deux variables différentes : l'indentation et la pression. Il manque une deuxième équation pour résoudre le système. Pour l'obtenir, nous nous inspirons de Perriot et Barthel [35] qui utilisent l'équation de Li et Chou [86], équation que nous avons déjà présenté au chapitre 1. L'équation en question relie pression $\delta\tilde{P}$ et indentation $\tilde{u}$ dans l'espace réciproque, forme suggérée par la symétrie axiale du problème, en fonction de la réponse non locale $X(\xi\tau)$ de l'empilement élastique constitué par le film d'épaisseur τ et son substrat :

$$\tilde{u}(\xi)=\frac{2}{E^{*1}}\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}(\xi) \tag{1.10}$$

Ici, ξ désigne la variable conjuguée de la distance à l'axe r et E^{*1} le module d'Young réduit du film. La forme de $X(\xi\tau)$ est discutée en 2.2.2. On peut notamment rappeler que, dans le cas d'un seul solide élastique (pas de film ou film infiniment épais), $X(\xi\tau)=1$.

Cette relation étant située dans l'espace réciproque, rappelons les relations entre variables réelles a et conjuguées $\tilde{a}$ qui s'obtiennent par transformation de Hankel :

$$\tilde{a}(\xi)=\int_0^\infty rdrJ_0(\xi r)a(r)\qquad a(r)=\int_0^\infty \xi d\xi J_0(\xi r)\tilde{a}(\xi) \tag{1.11}$$

avec J_0 la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0. Le domaine de définition de cette transformée est $\mathbb{R}^+$ si $a(r)$ et sa dérivée sont continues par morceaux et si $a(r)=O(r^{-k})$ avec $k>1.5$ quand $r\to\infty$ [152]. Notons que d'après l'équation (2.7), $\delta P(r)=O(r^{-3})\quad(r\to\infty)$ satisfait ces conditions pour un écoulement de Reynolds. La relation (1.10) assure quant à elle que l'indentation satisfera aussi ces conditions, $X(\xi\tau)$ tendant exponentiellement vers 1 à l'infini.

Reprenons alors l'expression (6.12) et intégrons-la entre 0 et r. On a :

$$r\left(D+\frac{r^2}{2R}\right)^3\frac{\partial\delta P(r)}{\partial r}=h_0\int_0^r 12j\eta\omega sds+\int_0^r 12j\eta\omega su(s)ds \tag{6.13}$$

$$r\left(D+\frac{r^2}{2R}\right)^3\frac{\partial\delta P'(r)}{\partial r}=6j\eta\omega r^2+24jDe\int_0^r sds\int_0^\infty \xi d\xi J_o(\xi s)\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}'(\xi) \tag{6.14}$$

avec $De=\eta\omega/E^*$ le nombre de Deborah, en remplaçant $u(r)$ par sa transformée de Hankel et en écrivant $\delta P=h_0\delta P'$. On obtient alors une équation ne faisant intervenir que le champ de pression et sa transformée de Hankel. On peut remarquer au passage que la seule donnée du champ de pression dans l'espace réciproque en 0 ($\delta\tilde{P}'(0)$) suffira à retrouver l'impédance hydrodynamique :

$$Z(\omega,D)=-\int_0^\infty 2\pi rdr\delta P(r)=-2\pi J_0(0)\delta\tilde{P}'(\xi=0) \tag{6.15}$$

Il s'agit donc d'obtenir l'équation de lubrification élasto-hydrodynamique sous une forme ne dépendant que de $\delta\tilde{P}'$. Pour commencer, remarquons dans le membre de droite de (6.14) qu'on peut regrouper l'intégration sur s :

$$\int_0^r sdsJ_0(\xi s)=\frac{1}{\xi^2}\int_0^{\xi r}J_0(v)vdv=\frac{\xi rJ_1(\xi r)}{\xi^2} \tag{6.16}$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial\delta P'(r)}{\partial r}=\frac{6j\omega\eta r}{(D+\frac{r^2}{2R})^3}+\frac{24jDe}{(D+\frac{r^2}{2R})^3}\int_0^\infty\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}'(\xi)J_1(\xi r)d\xi \tag{6.17}$$

Adimensionnalisons en posant :

$$p(r)=\delta P'(r)\frac{D^2}{\eta\omega R}\qquad x=r/\sqrt{2RD}\qquad\zeta=\xi\sqrt{2RD}\qquad t=\tau/\sqrt{2RD} \tag{6.18}$$

On reconnaît ici le rayon de sonde fluide $\sqrt{2RD}$. L'équation (6.17) devient alors :

$$\frac{\partial p(x)}{\partial x} = 12j\frac{x}{(1+x^2)^3} + \frac{24jDe}{(1+x^2)^3}\left(\frac{2R}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta t)}{\zeta}\tilde{p}(\zeta)J_1(\zeta x)d\zeta \tag{6.19}$$

On peut remarquer dans le membre de droite la constante $24De(2R)^{3/2}$. On y reconnaît la distance de coupure introduite à la section 2.1.3 de ce chapitre : $24De(2R)^{3/2} = 3D_C^{3/2}$ On peut ainsi poser $\lambda = (D_C/D)^{3/2}$.

Faisons maintenant la transformée de Hankel d'ordre 1 de cette équation (même formule que la transformée de Hankel d'ordre 0 mais avec la fonction de Bessel d'ordre 1) :

$$\int_0^\infty xdxJ_1(\zeta x)\frac{\partial p(x)}{\partial x} = 12j\int_0^\infty dx\frac{J_1(\zeta x)x^2}{(1+x^2)^3} + 3j\lambda\int_0^\infty d\zeta'\frac{X(\zeta' t)}{\zeta'}\tilde{p}(\zeta')\int_0^\infty xdx\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^3} \tag{6.20}$$

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\lambda\int_0^\infty d\zeta' X(\zeta' t)\tilde{p}(\zeta')\int_0^\infty xdx\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3}} \tag{2.22}$$

K_1 désignant la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre 1.

On trouve par intégration par parties [153] une forme analytique du noyau d'intégration :

$$\begin{aligned}\int_0^\infty xdx\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3} &= \frac{\zeta^2+\zeta'^2}{8\zeta\zeta'}K_1(\zeta)I_1(\zeta') - \frac{1}{4}K_2(\zeta)I_2(\zeta') \quad si \quad \zeta > \zeta' \\ &= \frac{\zeta'^2+\zeta^2}{8\zeta'\zeta}K_1(\zeta')I_1(\zeta) - \frac{1}{4}K_2(\zeta')I_2(\zeta) \quad si \quad \zeta' > \zeta\end{aligned} \tag{6.21}$$

I_1 et I_2 désignant les fonction de Bessel modifiées de première espèce et d'ordres 1 et 2 respectivement, et K_1 et K_2 désignant les fonction de Bessel modifiées de seconde espèce et d'ordres 1 et 2 respectivement.

(2.22) constitue au final l'équation élasto-hydrodynamique générale à résoudre. Nous discutons en 2.2.1 de la forme de cette équation et de sa signification physique.

Si l'on peut résoudre cette équation et obtenir le champ de pression dans l'espace réciproque, le lien avec l'impédance hydrodynamique est directement obtenu à partir de l'équation (6.15) :

$$\boxed{Z(\omega, D) = -\tilde{p}(0)\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}} \tag{2.23}$$

6.3.2 Résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique

A notre connaissance, l'équation (2.22) ne possède pas de solution analytique dans le cas général. S'il existe des solutions analytiques approchées à grands D (présentées dans les parties suivantes de cette section), dans le cas général il faut une résolution numérique, résolution effectuée par nos soins dans les chapitres 4, 5 et 6.1 à l'aide d'un algorithme développé par S. Leroy, E. Charlaix et moi-même. Nous donnons ici la méthode utilisée pour obtenir cet algorithme.

Posons pour cela :

$$g_m = g(\zeta_m) = -\frac{3}{2}\zeta_m K_1(\zeta_m) \tag{6.22}$$

$$K_{m,n} = K(\zeta_m, \zeta_n) = 3X(\zeta_n t)\left(\frac{\zeta_m^2+\zeta_n^2}{8\zeta_m\zeta_n}K_1(\zeta_m)I_1(\zeta_n) - \frac{1}{4}K_2(\zeta_m)I_2(\zeta_n)\right) \quad si \quad \zeta_m > \zeta_n$$

$$K_{m,n} = K(\zeta_m, \zeta_n) = 3X(\zeta_n t)\left(\frac{\zeta_m^2+\zeta_n^2}{8\zeta_m\zeta_n}K_1(\zeta_n)I_1(\zeta_m) - \frac{1}{4}K_2(\zeta_n)I_2(\zeta_m)\right) \quad si \quad \zeta_n > \zeta_m$$

On utilise alors une quadrature de Gauss-Legendre pour discrétiser l'intervalle $[0, +\infty[$ sur N points auxquels est affecté un poids w_m. On utilise pour cela les routines *gauleg* et *gaulegsub* du livre *Numerical Recipes* [154]. L'équation (2.22) s'écrit alors sous forme discrétisée :

$$p_m = jg_m - j\lambda\sum_{m=0}^{N} p_n K_{m,n} w_n \tag{6.23}$$

Pour obtenir le vecteur $\vec{\mathbf{p}}$ il faut alors séparer ses parties réelles et imaginaires. Soit donc $\vec{\mathbf{p}} = \vec{\mathbf{p_R}} + j\vec{\mathbf{p_I}}$. On regroupe aussi dans une seule matrice $\tilde{\mathbf{K}}$ le noyau d'intégration $K_{m,n}$ et le poids d'intégration w_n :$\tilde{\mathbf{K}} = K_{m,n}w_n$. Cette matrice étant réelle (X l'étant aussi), on obtient donc :

$$\vec{\mathbf{p_R}} = \lambda\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_I}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} = \vec{\mathbf{g}} - \lambda\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{p_R}} \tag{6.24}$$

En regroupant partie réelle et imaginaire, on a au final :

$$\boxed{\vec{\mathbf{p_R}} = \left(\mathbf{I} + \lambda^2\tilde{\mathbf{K}}^2\right)^{-1}\lambda\tilde{\mathbf{K}}\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} = \left(\mathbf{I} + \lambda^2\tilde{\mathbf{K}}^2\right)^{-1}\vec{\mathbf{g}}} \tag{6.25}$$

Ce système est alors résolu par inversion matricielle sous le logiciel Igor grâce à un programme développé initialement par S. Leroy et E. Charlaix et étendu par E. Charlaix et moi-même, en particulier au niveau de l'interface utilisateur et du calcul des indentations.

Il faut cependant remarquer que le fait que l'on cherche $p(0)$ pose problème : en effet, $\tilde{\mathbf{K}}$ est mal définie en 0. On utilise alors le fait que $J_1(\zeta) \approx \zeta/2$ lorsque $\zeta \to 0$:

$$K(0,\zeta_n) = 3X(\zeta_n t)\int_0^\infty xdx\frac{\zeta_m x J_1(\zeta_n x)}{2\zeta_m\zeta_n(1+x^2)^3} = \frac{3}{16}\zeta_n K_1(\zeta_n)X(\zeta_n t) \tag{6.26}$$

La deuxième égalité provient de [153] dans laquelle on peut lire que pour deux entiers ν et μ :

$$\int_0^\infty \frac{x^{\nu+1}J_\nu(\zeta x)}{(1+x^2)^{\mu+1}}dx = \frac{\zeta^\mu}{2^\mu\mu!}K_{\nu-\mu}(\zeta) \tag{6.27}$$

(on rappelle que J_ν désigne la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre ν et que $K_{\nu-\mu}(= K_{\mu-\nu})$ désigne la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre $\nu - \mu$).

On insère alors l'équation (6.26) dans l'équation (6.24) donnant $\vec{\mathbf{p_R}}$ en fonction de $\vec{\mathbf{p_I}}$ et *vice-versa*, ce qui permet en définitive de retrouver $\tilde{p}(0)$ et donc $Z(\omega, D)$.

En prenant une discrétisation sur 150 points (matrices de taille 150×150 à inverser) et en considérant 100 valeurs de D (il faut résoudre l'équation (6.25) pour chaque valeur de λ), la simulation totale d'une impédance hydrodynamique par Igor prend moins de 3 secondes sous Windows 7 32 bits, avec un logiciel à deux cœurs de 2.8 GHZ.

Il est intéressant de noter qu'on peut avoir accès numériquement au rapport indentation sur oscillation de la sphère. En effet les équations (1.10) et (1.11) impliquent :

$$u(r) = \frac{2}{E^*}\int_0^\infty d\xi J_0(\xi r)X(\xi\tau)\delta\tilde{P}(\xi) \tag{6.28}$$

Intéressons-nous en particulier au cas de l'indentation sur l'axe de symétrie ($u(r = 0) = u_0$), qui est l'indentation maximale. Après adimensionnalisation et discrétisation, et en notant que $J_0(0) = 1$, on obtient :

$$\frac{u_0}{h_0} = \frac{1}{8}\lambda\sum_m \tilde{p}(\zeta_m)X(\zeta_m t)w_m \tag{6.29}$$

La mesure d'impédance permet donc non seulement de retrouver les caractéristiques mécaniques d'un matériau et d'un liquide par comparaison entre les relevés expérimentaux et la théorie ici présentée (la résolution numérique se faisant pour une valeur de D_C et une expression de $X(\xi\tau)$ données, on peut les utiliser comme variables de fit), mais elle permet en plus de reconstruire l'indentation des parois déformables.

6.3.3 Solutions analytiques dans le cas du massif

Les résultats sur l'impédance hydrodynamique dans le cas d'un plan homogène (pas de couche déposée) peuvent être obtenus de façon semi-analytique, en notant que dans ce cas précis, $X = 1$. La matrice $\tilde{\mathbf{K}}$ ne dépend donc pas de D. À petit λ (grand D), l'équation (6.25) se simplifie donc en :

$$\vec{\mathbf{p_R}}(0) \approx \lambda\tilde{\mathbf{K}}(0,n)\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}}(0) \approx \vec{\mathbf{g}}(0) \tag{6.30}$$

La partie imaginaire redonne bien $-3/2$ ce qui permet de retrouver la loi de Reynolds ; la partie réelle quant à elle donne (grâce à l'équation 6.26) :

$$Z'(\omega, D >> D_C) \approx \frac{9\pi^2}{8^3} \times \frac{6\pi\eta\omega R^2 D_C^{3/2}}{D^{5/2}} \tag{6.31}$$

$$Z''(\omega, D >> D_C) \approx \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} \tag{6.32}$$

Ces expressions approchées correspondent bien à ce qu'on trouve sur la figure 2.10 (a) (une fois les grandeurs adimensionnalisées) : elles y sont représentées en tirets noirs.

A l'inverse, à $D << D_C$, nous n'obtenons pas d'expression analytique. Cependant la saturation de Z permet une expression approchée bien qu'assez précise :

$$Z(\omega, D << D_C) \approx \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_C} \times 1.163(\sqrt{3} + j) \tag{6.33}$$

Ces formules permettent d'obtenir les cas extrêmaux de la fonction maîtresse g_k exprimés dans la formule (2.27).

Le calcul de la fonction maîtresse en indentation u_k s'obtient à partir de l'équation (6.29) qui se simplifie ici en :

$$\frac{u_0}{h_0} = \frac{1}{8}\left(\frac{D_C}{D}\right)^{3/2} \int_0^\infty \tilde{p}(\zeta) d\zeta \tag{6.34}$$

Les limites de u_k, données dans (2.28), se calculent ainsi : le cas limite $\lim_{x\to 0} u_k(x) = -8x^{3/2}$ s'obtient simplement du fait qu'au contact $u_0 = -h_0$ (le signe provient de l'orientation choisie : lorsque la sphère avance vers le plan h_0 est positif par convention, tandis que le plan s'abaisse, donnant un u_0 négatif). L'autre cas limite, $\lim_{x\to\infty} u_k(x) = -\frac{3j\pi}{4}$ se calcule à partir de la formule :

$$\tilde{p}(\zeta)|_{D>>D_C} \approx -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) \qquad \lim_{x\to\infty} u_k(x) = -\frac{3j}{2}\int_0^\infty \zeta d\zeta K_1(\zeta) = -\frac{3j\pi}{4} \tag{6.35}$$

La dernière égalité s'obtient par une double intégrale, à partir de la définition intégrale de la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et de premier ordre : $K_1(\zeta) = \int_0^\infty ch(t)e^{-\zeta ch(t)}dt$.

6.3.4 Cas des couches minces compressibles

Dans le cas d'un film suffisamment mince, c'est à dire d'épaisseur $\tau << \sqrt{2RD}$, déposé sur un substrat infiniment rigide, on a vu dans 2.2.2 qu'on pouvait distinguer deux cas : la réponse d'un film compressible et incompressible. Comme le cas compressible, qui s'obtient pour un coefficient de Poisson suffisamment éloigné de 0.5 (0.4 est ici « suffisant »), présente moins d'intérêt pour les travaux présentés dans le reste de cette thèse, nous ne le traitons intégralement qu'en annexe.

Tout d'abord, la simplification de $X(y) \approx y(1-2\nu)/2(1-\nu)^2$ donnée par 2.25 permet de réécrire l'équation (2.22) en :

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\left(\frac{D_n}{D}\right)^2 \int_0^\infty d\zeta'\zeta'\tilde{p}(\zeta')M(\zeta,\zeta') \tag{6.36}$$

$$D_n = \sqrt{\frac{8\eta\omega R\tau}{E'}} \qquad E' = E\frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}$$

$$M(\zeta,\zeta') = \frac{\zeta^2+\zeta'^2}{8\zeta\zeta'}K_1(\zeta)I_1(\zeta') - \frac{1}{4}K_2(\zeta)I_2(\zeta') \quad si \quad \zeta > \zeta'$$

$$M(\zeta,\zeta') = \frac{\zeta'^2+\zeta^2}{8\zeta'\zeta}K_1(\zeta')I_1(\zeta) - \frac{1}{4}K_2(\zeta')I_2(\zeta) \quad si \quad \zeta' > \zeta$$

On constate que la longueur caractéristique du problème a changé : pour que le noyau d'intégration ne dépende pas du confinement ni de l'épaisseur du film, on a été amené à définir une nouvelle longueur caractéristique, D_n. Cette longueur dépend de la racine carrée de l'épaisseur du film divisée par le module d'ondes de compression, module qui diverge pour un film incompressible : le comportement limite des films incompressibles apparaît ici encore.

On peut alors à nouveau exprimer l'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D)$ de tout film compressible en contact avec tout liquide (Newtonien de viscosité constante et sans glissement) en fonction d'une unique fonction maîtresse :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_n} g_n\left(\frac{D}{D_n}\right); \qquad g_n\left(\frac{D}{D_n}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_n}{D}\tilde{p}(0)\Big|_{D/D_n} \tag{6.37}$$

$$\lim_{x\to 0} g_n(x) = \sqrt{\frac{8}{3}}(1+j) \qquad \lim_{x\to\infty} g_n(x) = \frac{1}{8x^3} + \frac{j}{x}$$

Comme dans le cas du massif, la solution analytique de Z à grand D est obtenue en sortant la dépendance en D du noyau d'intégration : on définit un nouveau noyau $\tilde{\mathbf{K}}'(\zeta_m, \zeta_n) = 3\zeta_n \mathbf{M}(\zeta_m, \zeta_n)w_n$, qui est bien indépendant

de D. On définit aussi une nouvelle distance adimensionnalisée $\lambda' = (D_n/D)^2$, et on obtient alors à grande distance la même équation que (6.30) :

$$\vec{\mathbf{p_R}}(0) \approx \lambda' \tilde{\mathbf{K}}'(0,n)\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}}(0) \approx \vec{\mathbf{g}}(0) \tag{6.38}$$

Ceci prouve que comme dans le cas du massif, à grand D $\tilde{p}(0) \approx jg(0) = -3j/2$, ce qui correspond à la loi de Reynolds. La partie réelle, bien plus petite, est obtenue par calcul analytique :

$$\begin{aligned} \tilde{p}_R(0) &\approx -3j\lambda' \int_0^\infty d\zeta'\zeta' \left(-\frac{3j}{2}\zeta' K_1(\zeta')\right) M(0,\zeta') \\ &\approx -\frac{9}{2}\lambda' \int_0^\infty d\zeta'\zeta'^2 K_1(\zeta') \left(\frac{\zeta' K_1(\zeta')}{16}\right) \\ &\approx -\frac{3}{16}\lambda' \end{aligned} \tag{6.39}$$

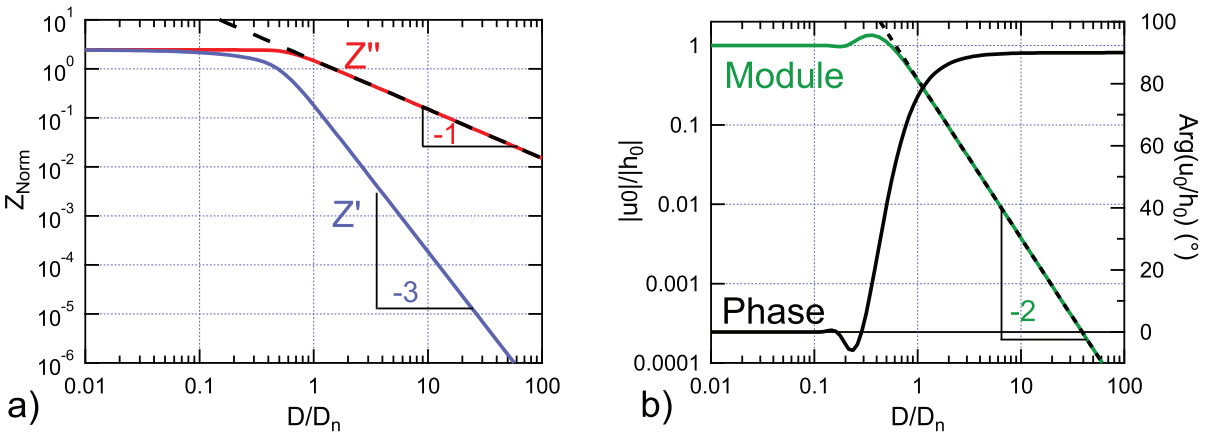


FIGURE 6.10 – Résultat de la résolution numérique de l'équation élasto-hydrodynamique pour une couche mince compressible sur un plan infiniment rigide. (a) : Impédance hydrodynamique normalisée ($Z_{Norm} = Z \times D_n/4\pi\eta\omega R^2$) en fonction de la distance sphère-plan D normalisée par la distance de coupure D_n. À grande distance, la dissipation visqueuse Z'' retrouve la loi de Reynolds, tandis que la partie élastique Z' varie comme D^{-3}. À fort confinement ($D << D_n$) le rapport partie élastique sur visqueuse tend vers 1. Cette courbe est en théorie adaptable à tout système film mince compressible sur plan infiniment rigide : la correspondance avec un système réel se fait par simple translation de la courbe ici représentée dans un diagramme log-log, ce qui détermine la distance de coupure et donc le module du film. (b) : Indentation maximale du film (sur l'axe de symétrie du système) en fonction de la distance normalisée. À faible confinement $|u_0|$ varie comme D^{-2} et est en quadrature de phase avec l'oscillation de la sphère. À fort confinement $|u_0| = |h_0|$: le liquide est localement clampé entre la sphère et le plan.

La figure 6.10 (a) montre l'impédance hydrodynamique adimensionnalisée en fonction de la distance adimensionnalisée (par la distance caractéristique D_n). On constate que la loi de puissance de Z' à grand D est désormais de -3, témoignant d'un système rigidifié, et qu'au contact sphère-plan parties réelles et imaginaires de Z sont égales. Il n'y a encore une fois plus de divergence de la force au contact.

De même que pour le film épais, on peut calculer l'indentation du film mince compressible sur l'axe sphère-plan (indentation maximale), à partie de l'expression (6.29) qui se simplifie ici :

$$\frac{u_0}{h_0} = \frac{1}{8}\left(\frac{D_n}{D}\right)^2 \int_0^\infty \tilde{p}(\zeta)\zeta d\zeta \tag{6.40}$$

On obtient à nouveau une fonction maîtresse universellement adaptable, par la formule :

$$u_n\left(\frac{D}{D_n}\right) = 8\frac{u_0}{h_0}\left(\frac{D}{D_n}\right)^2 \tag{6.41}$$

$$\lim_{x\to 0} u_n(x) = -8x^2 \qquad \lim_{x\to\infty} u_n(x) = -3j$$

Le cas limite $\lim_{x\to\infty} u_n(x) = -3j$ se calcule comme précédemment :

$$\tilde{p}(\zeta)|_{D>>D_n} \approx -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) \qquad \lim_{x\to\infty} u_n(x) = -\frac{3j}{2}\int_0^\infty \zeta^2 K_1(\zeta)d\zeta = -3j \tag{6.42}$$

En fait, on peut montrer par récurrence que :

$$\int_0^\infty \zeta^n K_1(\zeta) d\zeta = \int_0^\infty \int_0^\infty \zeta^n ch(t) e^{-\zeta ch(t)} d\zeta dt = \int_0^\infty \frac{n!}{ch(t)^n} dt \tag{6.43}$$

La fonction g_n ainsi que l'indentation adimensionnalisée u_n sont données en table 6.2. Ces fonctions permettent d'obtenir l'impédance hydrodynamique de tout système où un film mince compressible déposé sur un plan indéformable est en contact avec un liquide Newtonien, ainsi que l'indentation correspondante du film sur l'axe de symétrie : la correspondance avec un système réel se fait par simple translation des fonctions maîtresses dans un graphe en échelle log-log, qui comme pour le massif permet de fitter la distance de coupure du système et ainsi d'avoir accès au module de compression du film, si toutefois son épaisseur est connue.

D/D_n	$Re(g_n)$	$Im(g_n)$	$Re(u_n)$	$Im(u_n)$
0.01	1.61301	1.63297	-0.0008	8.67468e-11
0.0177828	1.59749	1.63293	-0.00252982	7.39964e-09
0.0316228	1.56995	1.63278	-0.00799991	-1.88064e-07
0.0562341	1.52117	1.63232	-0.0252982	2.53935e-06
0.1	1.43502	1.63078	-0.0800047	3.34104e-05
0.177828	1.28368	1.62552	-0.244343	0.00523544
0.316228	1.02117	1.60816	-1.0592	-0.106975
0.562341	0.516399	1.48105	-1.60986	-1.85639
1	0.120499	0.977477	-0.717109	-2.84271
1.77828	0.0221455	0.561029	-0.236091	-2.98366
3.16228	0.00395137	0.316154	-0.0749657	-2.99836
5.62341	0.0007029	0.177824	-0.023716	-2.99984
10	0.000125	0.0999998	-0.00749996	-2.99998
17.7828	2.22285e-05	0.0562341	-0.00237171	-3
31.6228	3.95285e-06	0.0316228	-0.000749999	-3
56.2341	7.02927e-07	0.0177828	-0.000237171	-3
100	1.25e-07	0.01	-7.49999e-05	-3

TABLE 6.2 – Fonctions maîtresses en impédance g_n et en indentation u_n pour les valeurs intermédiaires de distance adimensionnalisée.

On peut noter qu'à l'instar du cas des couches épaisses, on peut définir un modèle simplifié ressort-amortisseur permettant de retrouver le comportement de l'impédance et de l'indentation à grande distance. Ce modèle est donné dans [31].

6.3.5 Solutions analytiques dans le cas des couches minces incompressibles

Comme dans le cas du massif et de la couche compressible, la solution analytique de Z à grand D est obtenue en sortant la dépendance en D du noyau d'intégration : on définit un nouveau noyau $\mathbf{K}^{"}(\zeta_m, \zeta_n) = 3\zeta_n^3 \mathbf{M}(\zeta_m, \zeta_n) w_n$, qui est bien indépendant de D. On définit aussi une nouvelle distance adimensionnalisée $\lambda^{"} = (D_{1/2}/D)^3$, et on obtient alors à grande distance la même équation que (6.30) :

$$\vec{\mathbf{p_R}}(0) \approx \lambda^{"} \tilde{\mathbf{K}}^{"}(0, n) \vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}}(0) \approx \vec{\mathbf{g}}(0) \tag{6.44}$$

Ceci prouve que comme dans les autres cas, à grand D $\tilde{p}(0) \approx jg(0) = -3j/2$, ce qui correspond à la loi de Reynolds, qui au final est toujours retrouvée à grand D, ce qui est en fait une de nos hypothèses de départ. La partie réelle, bien plus petite, est obtenue par calcul analytique :

$$\begin{aligned} \tilde{p}_R(0) &\approx -3j\lambda^{"} \int_0^\infty d\zeta' \zeta'^3 \left(-\frac{3j}{2} \zeta' K_1(\zeta') \right) M(0, \zeta') \\ &\approx -\frac{9}{2} \lambda^{"} \int_0^\infty d\zeta' \zeta'^4 K_1(\zeta') \left(\frac{\zeta' K_1(\zeta')}{16} \right) \\ &\approx -\frac{9}{20} \lambda^{"} \end{aligned} \tag{6.45}$$

De même que pour le film épais et le film mince compressible, on peut aussi calculer l'indentation du film mince incompressible sur l'axe sphère-plan (indentation maximale), à partie de l'expression (6.29) qui se simplifie

ici :

$$\frac{u_0}{h_0} = \frac{1}{8}\left(\frac{D_{1/2}}{D}\right)^3 \int_0^\infty \tilde{p}(\zeta)\zeta^3 d\zeta \tag{6.46}$$

Ceci donne la dernière fonction maîtresse universellement adaptable :

$$u_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) = 8\frac{u_0}{h_0}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right)^3 \tag{2.31}$$

$$\lim_{x\to 0} u_{1/2}(x) = -8x^3 \qquad \lim_{x\to\infty} u_{1/2}(x) = -24j$$

Le cas limite $\lim_{x\to\infty} u_{1/2}(x) = -24j$ se calcule comme précédemment, en utilisant l'expression de récurrence (6.43).

Encore une fois, il existe un modèle simplifié ressort-amortisseur permettant de retrouver le comportement de l'impédance et de l'indentation à grande distance, donné dans [31]. Le modèle est cependant un peu plus compliqué car il faut raisonner sur la conservation du volume du film, en raison de con incompressibilité.

6.4 Impédance hydrodynamique créée par la compressibilité du liquide

Nous allons présenter dans cette annexe l'effet de la compressibilité du liquide confiné sur l'impédance hydrodynamique mesurée. Cette extension des calculs de la partie 2.2 a été réalisée et implémentée numériquement au cours de ma thèse.

On repart pour cela des trois équations permettant d'établir l'équation de lubrification en présence de déformations des parois : la relation vitesse-pression (6.8), l'équation donnant l'épaisseur locale du film de liquide en présence de déformations des parois (6.10) et enfin l'équation de conservation du volume (6.9). Seule cette dernière est modifiée pour prendre en compte la variation de la masse volumique avec la pression $\rho(P)$. Cette relation est linéarisée, pour ne prendre en compte que les effets de premier ordre de compressibilité :

$$\frac{\partial}{\partial r}(2\pi r v(r,t)H(r,t)\rho(P)) = -\frac{\partial}{\partial t}(2\pi r H(r,t)\rho(P)) \qquad \rho(P) = \rho_0(1+\Xi\delta P) \tag{6.47}$$

Ici, ρ_0 est la masse volumique du liquide sous pression hydrostatique et Ξ sa compressibilité.

L'équation de lubrification élasto-hydrodynamique s'obtient alors de la même façon que dans le cas incompressible, en incorporant les équations (6.8) et (6.10) dans (6.47) et en ne gardant que les termes du premier ordre :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{12\eta}(D+\frac{r^2}{2R})^3\frac{\partial\delta P(r)}{\partial r}\right) = j\omega r\left(h_0+u(r)+\left(\mathbf{D}+\frac{\mathbf{r^2}}{\mathbf{2R}}\right)\mathbf{\Xi}\delta\mathbf{P(r)}\right) \tag{6.48}$$

Cette équation est la même que l'équation de lubrification élasto-hydrodynamique (6.12) avec cependant un terme de plus dans le membre de droite, ici en gras, rendant compte de la compressibilité du liquide. En utilisant la même démarche et les mêmes notations que dans la partie 2.2.1, on intègre l'équation (6.48) et on exprime l'indentation u et la variation de pression δP en fonction de leurs variables conjuguées dans l'espace réciproque, $\tilde{u}$ et $\tilde{\delta P}$:

$$\begin{aligned} r(D+\frac{r^2}{2R})^3\frac{\partial\delta P(r)}{\partial r} &= 6j\eta\omega h_0 r^2 + 24jDe\int_0^r sds\int_0^\infty \xi d\xi J_o(\xi s)\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\tilde{\delta P}(\xi) \\ &+ \mathbf{12j\eta\omega\Xi}\int_\mathbf{0}^\mathbf{r}\mathbf{sds}\left(\mathbf{D}+\frac{\mathbf{s^2}}{\mathbf{2R}}\right)\int_\mathbf{0}^\infty \mathbf{\xi d\xi J_0(\xi s)}\tilde{\mathbf{\delta P}}(\xi) \end{aligned} \tag{6.49}$$

La partie rendant compte de la compressibilité dans le membre de droite de (6.49) (deuxième ligne) peut s'intégrer sur s et se réécrire :

$$12j\eta\omega\Xi\int_0^\infty \xi d\xi\tilde{\delta P}(\xi)\left(Dr\frac{J_1(\xi r)}{\xi}+\frac{r^3}{2R}\frac{J_1(\xi r)}{\xi}-\frac{r^2}{R}\frac{J_2(\xi r)}{\xi^2}\right)$$

On adimensionnalise l'équation (6.49) de la même manière que dans le cas incompressible, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x)}{\partial x} &= 12j\frac{x}{(1+x^2)^3}+\frac{3jDe}{(1+x^2)^3}\left(\frac{8R}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{X(\zeta t)}{\zeta}\tilde{p}(\zeta)J_1(\zeta x)d\zeta \\ &\frac{3jDe}{(1+x^2)^3}\Xi E_1^*\frac{8R}{D}\int_0^\infty\left(\frac{J_1(\zeta x)}{\zeta}+x^2\frac{J_1(\zeta x)}{\zeta}-2x\frac{J_2(\zeta x)}{\zeta^2}\right)\tilde{p}(\zeta)\zeta d\zeta \end{aligned} \tag{6.50}$$

On peut finalement faire la transformée de Hankel d'ordre 1 de cette équation (toujours comme dans le cas du liquide incompressible), ce qui donne finalement l'équation à résoudre :

$$\begin{aligned} \tilde{p}(\zeta) &= -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) \\ &- 3j\lambda\int_0^\infty d\zeta' X(\zeta' t)\tilde{p}(\zeta')\int_0^\infty xdx\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3} \\ &- 3j\mu\int_0^\infty d\zeta'\tilde{p}(\zeta')\int_0^\infty xdx\left(\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{\zeta(1+x^2)^2}-2x\frac{J_1(\zeta x)J_2(\zeta' x)}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3}\right) \end{aligned} \tag{6.51}$$

$$\lambda = \left(\frac{D_C}{D}\right)^{3/2}; \qquad \mu = \lambda\times\Xi E^*\sqrt{\frac{D}{8R}} = \frac{8\Xi\eta\omega R}{D} = \frac{D_\Xi}{D}$$

La distance caractéristique liée à la compressibilité du liquide vaut donc $D_\Xi = 8\Xi\eta\omega R$: plus un liquide sera visqueux et plus il sera sollicité à haute fréquence, plus l'effet de sa compressibilité sera important. Pour une expérience de dSFA classique (R=3mm, η=100 mPa.s, $\omega/2\pi$=19 Hz) avec un liquide de compressibilité 5.10^{-10} Pa^{-1} (ce qui est la compressibilité typique des huiles silicones utilisées dans cette étude, la compressibilité des mélanges eau-glycérol étant un peu plus faible, entre 2 et 4.10^{-10} Pa^{-1}), cette distance vaut 0.14 nm. Comparativement aux autres distances caractéristiques du système (pour la déformation des surfaces confinantes), cette valeur est faible, d'autant qu'on a ici choisi un liquide très visqueux, ce qui amène aux effets de compressibilité les plus élevés.

Revenons à l'équation élasto-hydrodynamique (6.51) : l'équation à résoudre est de la même forme que dans le cas du liquide incompressible, avec cependant deux noyaux d'intégration : l'un dépendant de la réponse élastique des parois, l'autre dépendant de la compressibilité du liquide. La résolution numérique se fait donc de la même manière que dans le cas du liquide incompressible, en remplaçant seulement le noyau d'intégration $\lambda\tilde{\mathbf{K}}$ par $\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}}$:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{K}} &= 3X(\zeta_n t)w_n \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta_m x)J_1(\zeta_n x)}{(\zeta_m\zeta_n(1+x^2)^3)} \\ \tilde{\mathbf{L}} &= 3w_n \int_0^\infty x dx \left(\frac{J_1(\zeta_m x)J_1(\zeta_n x)}{(\zeta_m(1+x^2)^2)} - 2x\frac{J_1(\zeta_m x)J_2(\zeta_n x)}{(\zeta_m\zeta_n(1+x^2)^3)}\right)\end{aligned} \tag{6.52}$$

ce qui donne donc l'inversion matricielle à effectuer pour obtenir les parties réelle et imaginaire de $\tilde{p}(\zeta)$:

$$\vec{\mathbf{p_R}} = (\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})\vec{\mathbf{p_I}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} = \vec{\mathbf{g}} - (\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})\vec{\mathbf{p_R}} \tag{6.53}$$

$$\vec{\mathbf{p_R}} = \left(\mathbf{I} + (\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})^2\right)^{-1}(\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} = \left(\mathbf{I} + (\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})^2\right)^{-1}\vec{\mathbf{g}} \tag{6.54}$$

La résolution de cette équation est effectuée sous Igor, mais comme pour le cas du liquide incompressible (cf. l'équation (6.26) rappelée ci-dessous) il faut faire attention à la définition de $\tilde{\mathbf{K}}$ et $\tilde{\mathbf{L}}$ lorsque $\zeta_m = 0$:

$$\tilde{\mathbf{K}}(0,\zeta_n) = \frac{3}{16}\zeta_n K_1(\zeta_n t)X(\zeta_n t)w_n \tag{6.26}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{L}}(0,\zeta_n) &= 3w_n \int_0^\infty x dx \left(\frac{\zeta_m x J_1(\zeta_n x)}{2\zeta_m(1+x^2)^2} - 2x\frac{\zeta_m x J_2(\zeta_n x)}{2\zeta_m\zeta_n(1+x^2)^3}\right) \\ &= \frac{3}{8}w_n\zeta_n K_0(\zeta_n)\end{aligned} \tag{6.55}$$

On se sert ici aussi de l'égalité (6.27) provenant de [153] dans laquelle on peut lire que pour deux entiers ν et μ :

$$\int_0^\infty \frac{x^{\nu+1}J_\nu(\zeta x)}{(1+x^2)^{\mu+1}}dx = \frac{\zeta^\mu}{2^\mu\mu!}K_{\nu-\mu}(\zeta) \tag{6.27}$$

(on rappelle que J_ν désigne la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre ν et que $K_{\nu-\mu}(= K_{\mu-\nu})$ désigne la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre $\nu - \mu$).

L'obtention de $\tilde{p}(0)$ se fait alors en deux temps, toujours comme dans le cas du liquide incompressible : d'abord en inversant le système (6.54), puis en obtenant les valeurs de $\tilde{p}$ en 0 en insérant les expressions (6.26) et (6.55) dans (6.53).

On a ainsi accès au final à l'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D) = -\tilde{p}(0)\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}$ d'un système constitué d'un liquide Newtonien compressible confiné entre des parois inhomogènes et déformables. On peut en particulier observer le comportement de Z à grand D. En effet, à grand D, comme λ et μ tendent vers 0, l'expression (6.54) se simplifie en :

$$\vec{\mathbf{p_R}} \approx (\lambda\tilde{\mathbf{K}} + \mu\tilde{\mathbf{L}})\vec{\mathbf{g}} \qquad \vec{\mathbf{p_I}} = \vec{\mathbf{g}} \tag{6.56}$$

ce qui donne pour l'impédance :

$$\begin{aligned}Z(\omega,D) &= -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\tilde{p}(0) \\ &= -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\left(-\frac{3j}{2} - \frac{9}{32}\lambda\int_0^\infty X(\zeta t)K_1^2(\zeta)\zeta^2 d\zeta - \frac{9}{16}\mu\int_0^\infty K_0(\zeta)K_1(\zeta)\zeta^2 d\zeta\right) \\ &= -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\left(-\frac{3j}{2} - \frac{9}{32}\lambda\int_0^\infty X(\zeta t)K_1^2(\zeta)\zeta^2 d\zeta - \frac{9\Xi\eta\omega R}{4D}\right)\end{aligned} \tag{6.57}$$

Comme toujours, la partie imaginaire de Z redonne le cas de l'écoulement de Reynolds à grand D. La partie réelle de l'impédance hydrodynamique est quant à elle égale à la somme de la partie réelle de l'impédance provenant de la déformation des parois confinantes et de la partie réelle de l'impédance provenant de la compressibilité du liquide : les effets se superposent.

La figure 6.11 (a) montre cette impédance dans le cas de surfaces indéformables, afin de voir la réponse de la compressibilité seule du liquide et en particulier sa très petite distance de coupure (pour laquelle $Z' \approx Z"$) et sa loi de puissance en D^{-2} pour la partie réelle de l'impédance à grand D. Comme les lois de puissance pour la déformation des surfaces sont comprises entre $D^{-2.5}$ (cas du massif) et D^{-4} (cas de la couche mince incompressible sur un substrat rigide), c'est toujours la partie de Z' liée à la compressibilité du liquide qui dominera pour D suffisamment grand.

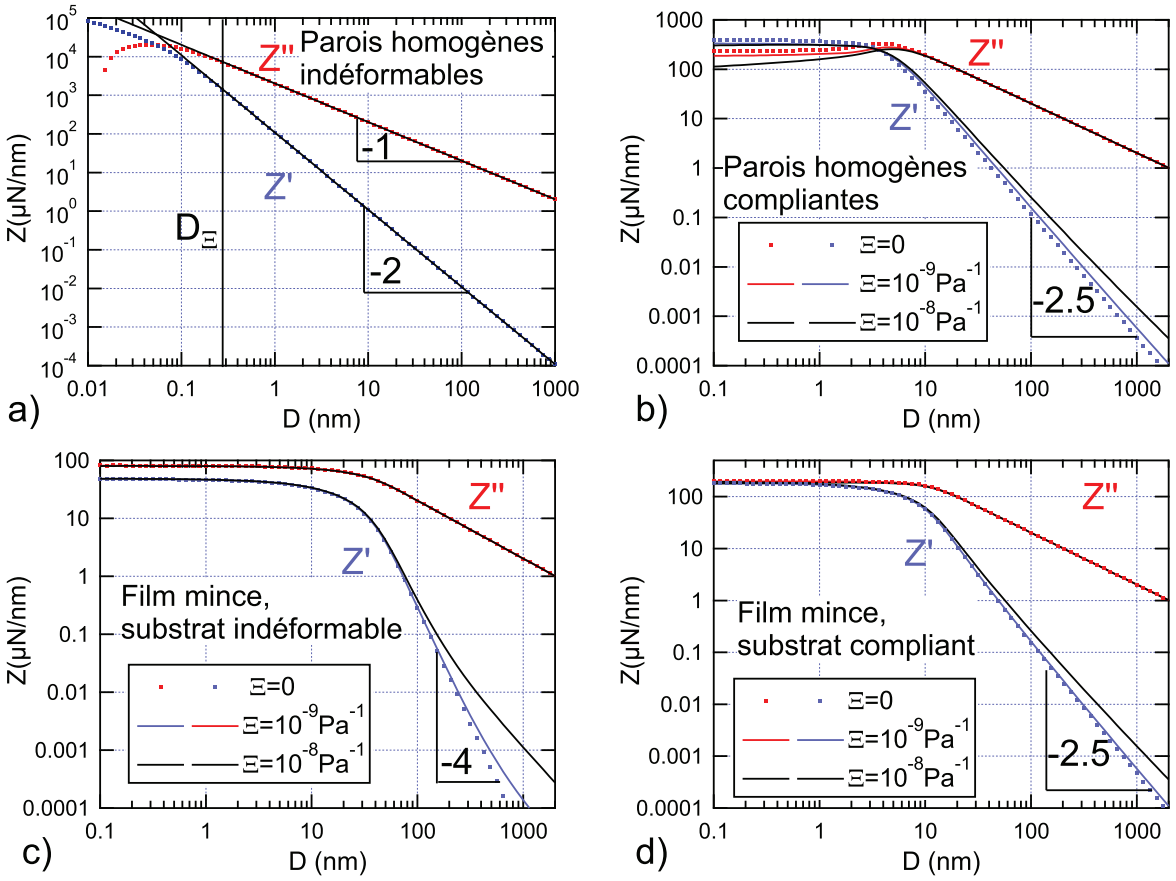


FIGURE 6.11 – Impédance hydrodynamique simulée dans le cas d'un liquide compressible, de viscosité 0.1 Pa.s, sollicité à 19 Hz par une sphère de rayon 3 mm, entre plusieurs types de surfaces confinantes. (a) : Surfaces indéformables. La compressibilité du liquide vaut 10^{-9} Pa^{-1}. La distance de coupure associée est de 0.28 nm et la loi de puissance pour Z' à grand D est en D^{-2}. Les lignes continues noires superposées à Z' et $Z"$ correspondent aux tracés de l'expression analytique (6.57) donnant Z' et $Z"$ à grand D. L'accord parfait entre le calcul analytique et numérique permet de valider ce dernier. (b) : Surfaces de pyrex (on prend en compte la déformation de la sphère et du plan en divisant le module du verre par 2). L'effet de la compressibilité est très faible, même dans ce cas qui est le plus sévère du fait de l'importante viscosité du liquide et de la compressibilité qui est exagérée, puisque la vraie compressibilité des liquides étudiés ne dépasse pas les 5.10^{-10} Pa^{-1}. Si on prend un liquide encore plus compressible ($\Xi = 10^{-8}$ Pa^{-1}) on peut mieux voir le changement de loi de puissance à grand D, passant de -2.5 (réponse du pyrex) à -2. (c) : Cas où le plan est recouvert d'un film d'élastomère incompressible (module d'Young de 1 MPa) de 1 μm d'épaisseur déposé sur une surface infiniment rigide. À petit D l'influence de la compressibilité du liquide est complètement négligeable, par contre à grand D la différence entre les lois de puissance pour le Z' provenant de la couche (-4) et de la compressibilité du liquide (-2) donnent une différence visible sur le Z' total. (d) : Cas d'une même couche d'élastomère mais de 250 nm d'épaisseur et déposée sur un substrat de verre compliant. À petit D il n'y a pas de différence mesurable entre l'impédance avec et sans compressibilité du liquide. À grand D c'est la réponse du substrat qui domine (il faudrait aller à plus grand D encore pour observer la loi de puissance D^{-2}, mais on serait dans le bruit expérimentalement).

En réalité, comme la « raideur machine »produit la même loi de puissance pour Z' mais avec une raideur

associée bien plus faible, c'est l'effet de raideur machine qui dominera à grand D. En effet, le rapport entre ces deux contributions vaut (à D suffisamment grand) :

$$\frac{Z'_\Xi}{Z'_K} = \frac{9\pi(\eta\omega)^2 R^3 \Xi}{D^2} \times \frac{KD^2}{(6\pi\eta\omega R^2)^2} = \frac{K\Xi}{4\pi R} \tag{6.58}$$

Ce rapport vaut au plus 5% (cas où la raideur machine vaut 4 MN/m, ce qui est la plus forte valeur mesurée de K). Cependant pour une machine infiniment raide, il resterait l'effet de la compressibilité du liquide qui serait à corriger (en suivant la même méthode que pour la raideur machine, voir 3.3) pour avoir accès aux impédance hydrodynamiques à grand D provenant de la réponse mécanique des surfaces confinantes.

Les autres graphes de la figure 6.11 montrent que dans les cas étudiés dans cette thèse, à savoir la réponse d'un liquide confiné entre deux surfaces de verre (cf. chapitre 4) et la réponse de films minces d'élastomères (cf. chapitre 5), l'effet d'une compressibilité même deux fois supérieure à ce qu'elle est pour les liquides étudiés, et même dans le cas le plus visqueux, est négligeable à fort confinement (petit D) et faible à grand D, là où cet effet est de toute façon corrigé par la correction de la raideur machine. En particulier pour les films d'élastomères, on voit que l'effet de la compressibilité est minuscule et ne peut en aucun cas expliquer la différence entre les impédances obtenues expérimentalement à petit D et les simulations numériques de réponses de couches élastiques, différence qui par contre s'explique très bien par une réponse visco-élastique de la couche d'élastomère (voir le chapitre 5).

Enfin dans le cas des tapis de cellules (cf. annexe 6.1) cet effet serait encore plus faible, car d'une part la viscosité de l'eau est 100 fois inférieure à ce qu'elle est dans les simulations de la figure 6.11, ce qui donne des distance caractéristiques picométriques pour la compressibilité, et d'autre part car les distances caractéristiques attendues pour la réponse de ces couches sont micrométriques.

En conclusion, cette annexe a montré que, dans le cadre des expériences décrites dans cette thèse, la compressibilité des liquides étudiés avait toujours un effet négligeable à fort confinement devant la réponse mécanique des parois confinantes, et que le faible effet possible à faible confinement était de toute façon corrigé par la correction de raideur machine (puisque la compressibilité du liquide et la raideur machine créent toutes deux des parties réelles de l'impédance hydrodynamique variant en D^{-2}). Les calculs et simulations ici présentés peuvent de plus être utiles pour l'étude de liquides plus compressibles et surtout pour l'étude de liquides très visqueux, pour lesquels l'effet de la compressibilité sur l'impédance hydrodynamique ne sera plus du tout négligeable quel que soit le confinement et ne sera pas corrigeable par la correction de raideur machine (qui n'agit qu'à faible confinement).

6.5 Protocole de préparation et de montage des surfaces en dSFA

Cette annexe a pour visée de présenter au lecteur les moyens expérimentaux déployés lors de la préparation des surfaces et des liquides étudiés par dSFA. Les protocoles utilisés s'inspirent fortement de ceux employés avant ce travail, notamment par les personnes ayant travaillé sur le dSFA (J. Crassous [155], F. Restagno [3], C. Cottin-Bizonne [109], A. Steinberger [110] et S. Leroy [32]). Ces protocoles ont été en processus d'amélioration constante au cours des années, notamment en raison de la multiplication des expériences, requérant un grand nombre de surfaces très propres. Cette annexe présente les protocoles dans leur version actuelle, tels qu'employés au cours de cette thèse.

Le but est d'obtenir des surfaces de qualité comparable à celle de la figure 3.3. Pour cela on utilise au maximum la manipulation sous hotte à flux laminaire et on évite tant que possible la traversée d'interfaces liquides, car elles peuvent laisser des poussières sur les surfaces.

Préparation de la sphère Les sphères utilisées sont systématiquement en pyrex (éventuellement recouvertes de métal dans le cas des mesures de distance absolue). La préparation de ces sphères se fait à partir d'une tige de pyrex (de marque Pignat) de 50 cm de longueur et de 5 mm de diamètre. La tige est d'abord nettoyée à l'eau et au savon et séchée sous flux d'azote. Puis on la brise, et l'une des extrémités ainsi créée est amenée dans la flamme d'une torche à acétylène. Les extrémités initiales de la tige, avant cassure, ne doivent pas être utilisées : elles ont été rebrûlées par le fournisseur et présentent des inclusions noirâtres susceptibles de se retrouver en surface et de jouer le rôle de poussière.

L'extrémité brisée de la tige est alors lentement fondue en une sphère, en tournant lentement la tige pour éviter que la goutte ne s'asymétrise par gravité. La sphère obtenue, de diamètre autour de 6 mm, est alors ramenée sous la hotte, on brise la tige quelques cm en amont pour la détacher, et on repasse la sphère à la torche pour éviter que des débris de verre (dûs à la brisure) ne la rugosifie.

La sphère est alors placée sur un porte-échantillon en téflon, lui-même inséré dans un bécher. La verrerie utilisée pour le nettoyage est nettoyée au mélange piranha (H_2O_2 et H_2SO_4) avant chaque campagne d'expériences et stockée sous la hotte à flux laminaire. Cette verrerie ne sert qu'au nettoyage de matériel SFA.

Le bécher est rempli d'eau purifiée (Millipore DirectQ-3) et de détergent pour bain ultrasonique (Fisher Scientific MicroSon). Le bécher est alors recouvert d'un capuchon (pour éviter que des poussières n'y tombent) et placé dans le bain ultrasonique chauffé à 60°C et agité durant 15 min. On rince ensuite la sphère par débordement (pour éviter la traversée d'interfaces) à l'aide de l'eau purifiée. On soumet alors à nouveau le bécher aux ultrasons pour 15 min, et on rince à nouveau par débordement à l'aide cette fois-ci de l'eau ultra pure et déionisée du DirectQ-3. À l'issue d'un troisième bain de 15 min d'eau ultra-pure sous ultrasons, on ramène le bécher sous la hotte à flux laminaire, on fait déborder l'eau ultra-pure pour entraîner les impuretés pouvant encore se trouver à l'interface eau-air et on sort la sphère à l'aide d'une pince nettoyée à l'isopropanol. On sèche la sphère par flux d'azote, passé dans un pistolet dont le filtre retient les poussières jusqu'à 3 nm (classe 10 nm)(Entegris Wafergard GN Gas Filter Gun).

Dans le cas d'une série d'expériences similaires, on pourra gagner du temps en préparant et en nettoyant simultanément jusqu'à 4 sphères (le porte-sphère de téflon peut en porter jusqu'à 8). On stockera alors les sphères sous la hotte, dans leur dernier bain d'eau ultra pure, ce qui les garde très propres assez efficacement.

Dans le cas d'une expérience en configuration immergée, on ne sèchera pas la sphère, mais on la retirera de son bain pour la plonger dans le bécher d'expérience très rapidement (le tout sous la hotte), en essayant d'éviter le démouillage. Le bécher d'expérience aura auparavant été nettoyé suivant le même protocole de 3 bains successifs que la sphère. Une expérience en configuration immergée est montrée sur la figure 6.12.

Dans le cas d'une métallisation de la sphère, on montera celle-ci (une fois séchée) sur le porte-échantillon de l'enceinte de métallisation placé sous la hotte. On transportera le tout jusqu'à l'enceinte en recouvrant la sphère d'un dôme de plexiglas (sans contact direct). L'enceinte comme la hotte sont situées dans deux salles grises adjacentes. À l'issue de la métallisation, on ramènera la sphère sous la hotte (toujours en utilisant le dôme), et on l'aspergera d'isopropanol pur à 99.9% avant séchage par azote (avec le pistolet).

Enfin certaines expériences, non présentées dans ce manuscrit mais réalisées durant mon doctorat (il s'agit de mesures de glissement utilisant des sphères de pyrex placées en face de plans silanisés, plans réalisés et nettoyés selon le protocole décrit dans [92]), nécessitent des surfaces exemptes de toute trace organique (à part bien sûr les silanes). Pour cela on remplace l'eau et le détergent par du toluène pur à 99.9%, et les bains ultrasoniques ne sont pas chauffés pour éviter l'évaporation trop rapide du solvant, nocif pour l'utilisateur. Un passage de la surface obtenue (avant silanisation) à l'UV-ozone ou au plasma est enfin effectué pour enlever toute la matière organique potentiellement restante.

Préparation du plan Les plans utilisés sont de deux nature : soit des plans de verre flotté en pyrex (Schott Borofloat) de dimension 15x15x4 mm, soit des wafers cylindriques épais (5 mm de hauteur pour 12 mm de diamètre) de silicium dopé (Siltronix p-doped, orientation (111)). Dans les deux cas, on utilise le même protocole de trois bains successifs que pour la sphère. La seule différence vient de ce que les échantillons sont placés dans

de petits béchers eux-mêmes placés dans un grand bécher, afin de tenir les plans verticaux et d'en nettoyer jusqu'à quatre à la fois.

Le stockage et le séchage se fait comme pour les sphères, le dépôt de métal aussi. Les dépôts de films d'élastomères sont exposés au chapitre 5 et ceux de cellules en annexe 6.1.

Préparation des porte-échantillons Les pièces venant en contact direct avec la tige portant la sphère et avec le plan (mais pas directement au niveau de l'apex de la sphère, zone qui ne doit jamais être touchée) sont soit métalliques, soit en téflon. On peut les voir sur les figures 6.12 et 6.13. On les nettoie toutes les trois expériences environ en configuration « en goutte », et avant chaque expérience en configuration « immergée » (pour éviter que des particules ne contaminent le liquide qui est alors en contact avec ces pièces). Le nettoyage se fait à l'aide de deux bains ultrasoniques successifs de 20 minutes chacun : un utilisant du propanol pur à 95%, et un deuxième utilisant du propanol pur à 99.9%. Le stockage se fait sous la hotte à flux laminaire ou directement sur le SFA en cas de configuration « en goutte ».

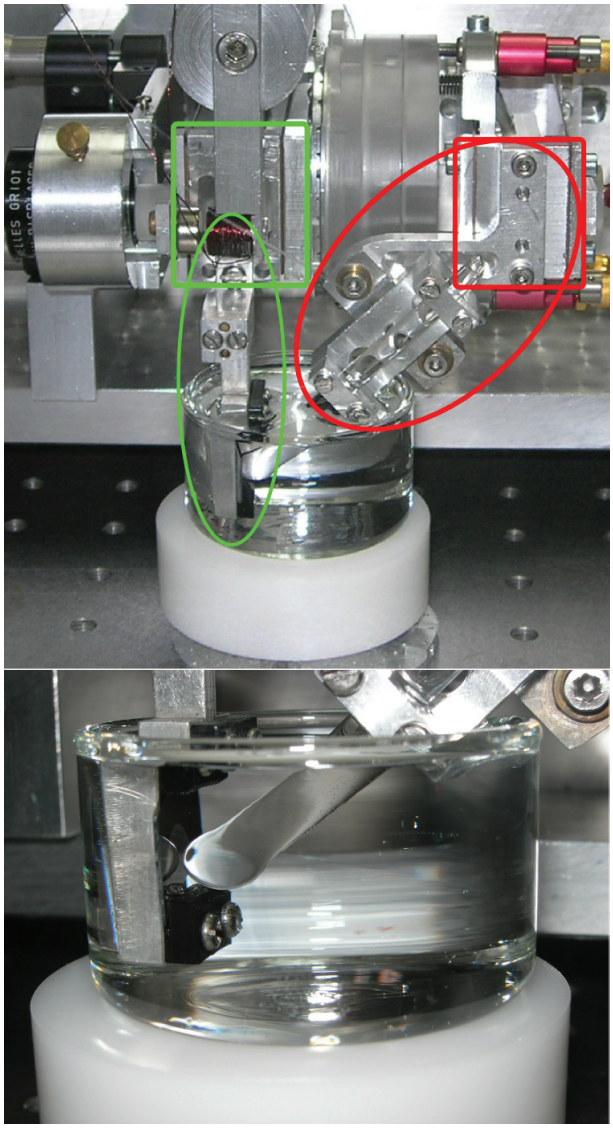


FIGURE 6.12 – Photographie du système de fixation des surfaces (sphère et plan) en configuration « immergée » ou « déportée » et zoom sur les surfaces immergées. Le porte-plan est entouré en vert, le côté du bilame porte-plan où vient se fixer le porte-plan est encadré en vert ; les mors serrant la tige portant la sphère sont entourés en rouge, le côté du bilame porte-sphère où viennent se fixer ces mors est encadré en rouge.

Préparation des liquides Les liquides utilisés durant cette thèse sont de trois natures :

– Soit des huiles silicones (Melpro Rhodorsil v20 et v100), que l'on fait dégazer sous vide dans une fiole propre pour enlever toute bulle pouvant gêner les expériences. L'huile dégazée est ensuite prélevée avec une seringue et filtrée au dernier moment avec un tamis dont les trous font 200 nm (Whatman Nuclepore

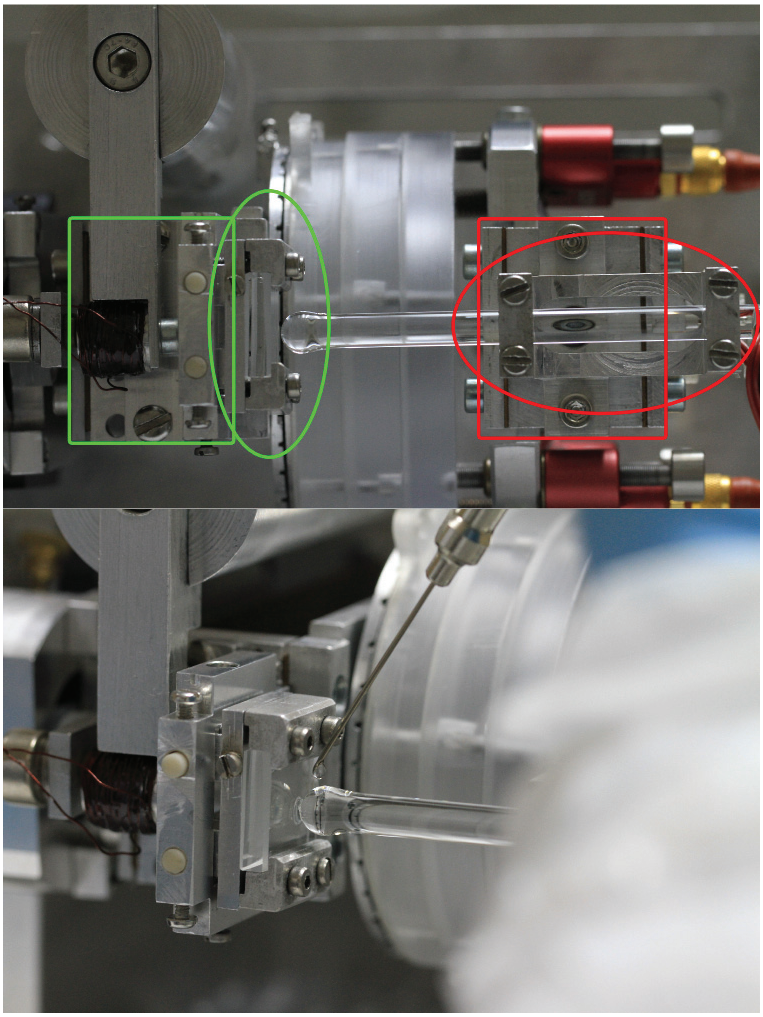


FIGURE 6.13 – Photographie du système de fixation des surfaces (sphère et plan) en configuration « en goutte » ou « normale » ainsi que du dépôt de la goutte. Le porte-plan est entouré en vert, le côté du bilame porte-plan où vient se fixer le porte-plan est encadré en vert ; les mors serrant la tige portant la sphère sont entourés en rouge, le côté du bilame porte-sphère où viennent se fixer ces mors est encadré en rouge. Sur la photographie du bas, on voit l'aiguille de la seringue (tenue par l'expérimentateur) servant à déposer la goutte de liquide entre la sphère et le plan.

Track-Etched Membranes). On dépose alors directement la goutte entre la sphère et le plan (on ne travaille pas en configuration immergée avec ces huiles).
- Soit des mélanges eau-glycérol. L'eau provient du système DirectQ-3 (Millipore) et est purifiée et déionisée. Le glycérol est pur à 99.9% (VWR Analar Normapur). Le mélange se fait dans un bécher propre à l'aide d'une pointe de seringue propre. Le mélange est ensuite longuement dégazé sous vide, puis prélevé et filtré avec la même seringue que les huiles silicones (la seringue aura été nettoyée entre temps).
- Soit des solutions nutritives tamponnées au PBS (*Phosphate Buffered Saline*), qui sont filtrées avec le même type de tamis (trous de 200 nm) que les autres liquides. Dans ce dernier cas, la présence de petites particules est moins grave, en raison de la rugosité micrométrique des tapis de cellules (voir l'annexe 6.1).

Montage Dans le cas de la configuration « en goutte », on transporte les surfaces et les systèmes de fixation nettoyés depuis la hotte jusqu'au dSFA dans une boîte hermétique propre remplie d'air de la hotte.

Dans le cas de la configuration « immergée », on remplit le bécher d'expérience sous la hotte, on le fait déborder, puis on y immerge les surfaces en essayant d'éviter leur démouillage et en empêchant tout contact entre les surfaces et le bord du bécher. On utilise alors des pinces et tournevis nettoyés à l'isopropanol pour fixer le plan sur son porte-plan *dans* le liquide. On amène alors le tout au dSFA, en utilisant une boîte hermétique.

Une fois dans la salle du dSFA, de qualité proche d'une salle blanche, l'expérimentateur vêtu de blouse, masque chirurgical, charlotte, surchausses, manchettes et gants vient monter le plan sur le porte-plan en cas de configuration « en goutte », ou alors directement le haut du porte-plan sur le bilame porte-plan en cas de configuration immergée. La sphère est ensuite fixée par sa tige entre les mors correspondant, en évitant de la faire démouiller en cas de configuration immergée. On rapproche alors à l'œil nu la sphère et le plan. La course du micromoteur M1 servant à avancer la sphère (voir figure 2.14) étant d'environ 0.2 mm, il faudra que la sphère soit avancée à l'œil nu à moins de 0.2 mm du plan et ce sans qu'il n'y ait aucun contact direct entre la sphère et le plan. Enfin, en cas de configuration « en goutte », on insère la goutte à l'aide de la seringue à filtre, comme le montre la photographie 6.13.

La boîte entourant le dSFA est alors fermée, de même que la pièce renfermant le dSFA. On laisse alors le système relaxer au moins 2 heures, une nuit si possible. La dernière étape avant le démarrage de l'expérience est la phase dite de la « recherche du contact » : on utilise le micromoteur M1 pour approcher la sphère jusqu'à quelques micromètres du plan. Si on ne dispose pas de capteur de distance absolue, on peut regarder la dissipation visqueuse ($Z^{"}$) qui au départ ne témoigne que de la dissipation résiduelle, variant lentement, puis lorsque la sphère est très proche du plan augmente très fortement, témoignant alors de la dissipation dans le liquide.

6.6 Détermination des modules visco-élastiques des films minces de PDMS

Nous donnons ici les mesures expérimentales d'impédance pour les films minces d'élastomères qui n'ont pas été présentés en détail dans le chapitre 5. Pour chacun de ces films nous superposons la courbe expérimentale issue de la résolution de l'équation élasto-hydrodynamique dans le cas d'un film visco-élastique (5.9). Cette courbe (complexe) est ajustée sur les points expérimentaux en utilisant comme seul paramètre ajustable (complexe lui aussi) le module d'Young du film, composé des modules de stockage E' et de pertes $E"$. Tous les autres paramètres sont mesurés indépendamment, à l'exception des modules d'Young du substrat de silicium et de l'indenteur de pyrex pour lesquels nous prenons les valeurs données par le fournisseur. On peut d'ailleurs noter que pour le pyrex, ce module est en accord avec les mesures d'impédance hydrodynamique sur pyrex nu présentées au chapitre 4.

Tous ces résultats ont été obtenus pour des films de PDMS réticulé en contact avec une huile silicone de PDMS (Rhodorsil 47v100), à l'exception de la figure 6.18 pour laquelle un mélange eau-glycérol a été utilisé (voir le chapitre 5 pour plus de détails).

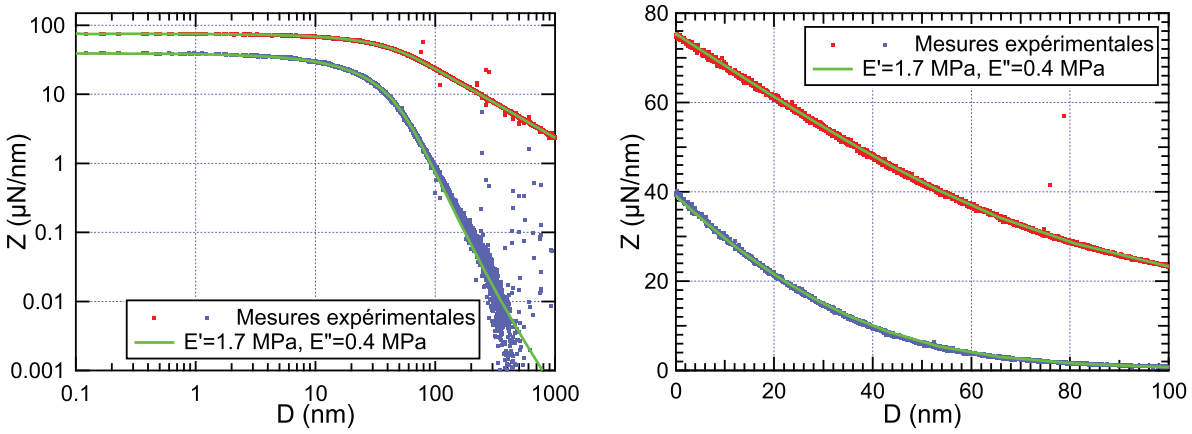


FIGURE 6.14 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 1531 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas visco-élastique. Le dépôt de ce film a été réalisé en 4 fois (4 dépôts par *spin-coating* suivis à chaque fois d'une réticulation).

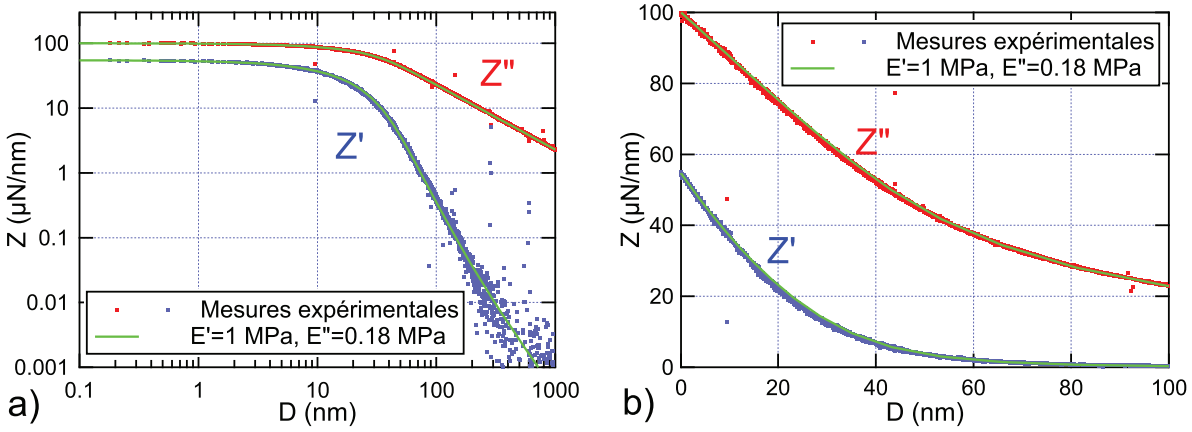


FIGURE 6.15 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 890 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas visco-élastique.

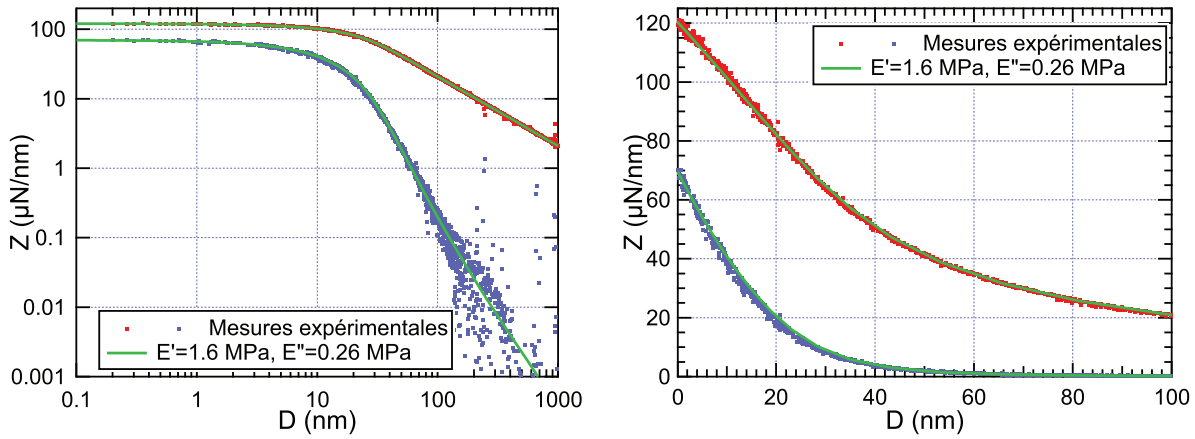


FIGURE 6.16 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 763 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas visco-élastique. Le dépôt de ce film a été réalisé en 2 fois (2 dépôts par *spin-coating* suivis à chaque fois d'une réticulation).

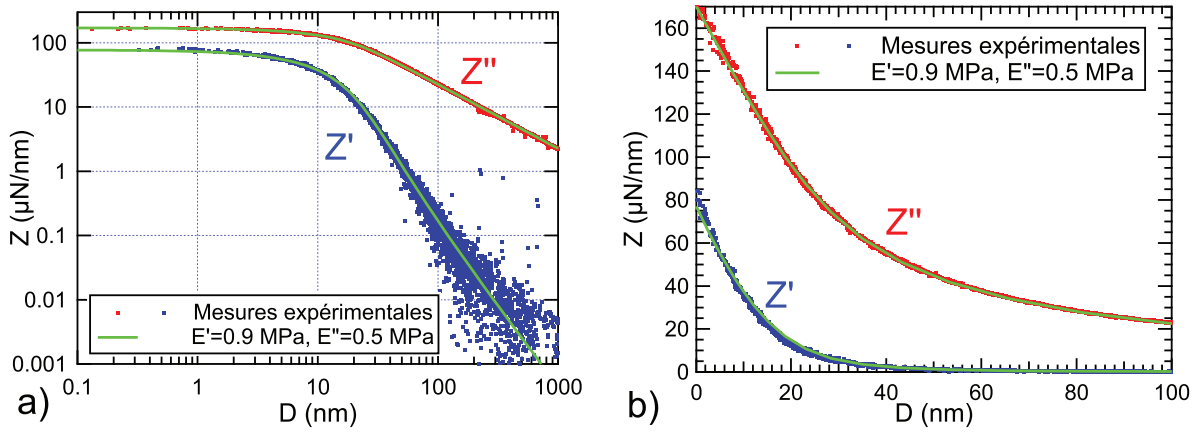


FIGURE 6.17 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 442 nm d'épaisseur et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas visco-élastique.

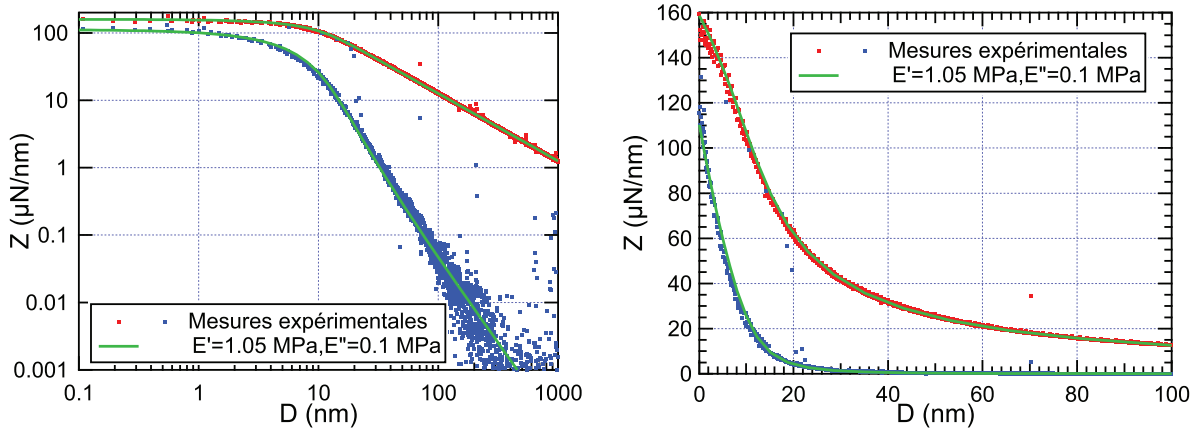


FIGURE 6.18 – Comparaison entre impédance hydrodynamique mesurée sur le film de 320 nm d'épaisseur en contact avec le mélange eau-glycérol et courbes simulées par résolution de (2.22) dans le cas visco-élastique.

Bibliographie

[1] L. Fisher and J. Israelachvili, "Direct experimental verification of the kelvin equation for capillary condensation," *Nature*, vol. 277, no. 5697, pp. 548–549, 1979.

[2] H. Christenson, "Liquid capillary condensates below freezing points," *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 23, pp. 4675–9, 1995.

[3] F. Restagno, *Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire . Aspects macroscopiques et aspects microscopiques .* PhD thesis, Ecole normale supérieure de Lyon, 2000.

[4] F. Restagno, C. Ursini, H. Gayvallet, and E. Charlaix, "Aging in humid granular media," *Physical Review E*, vol. 66, no. 2, p. 021304, 2002.

[5] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, "The glass transition in thin polymer films," *Advances In Colloid Interface Science*, vol. 94, pp. 167–196, 2001.

[6] R. Horn and J. Israelachvili, "Direct measurement of forces due to solvent structure," *Chemical Physics Letters*, vol. 71, no. 2, pp. 192–4, 1980.

[7] R. Horn and J. Israelachvili, "Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid," *Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 1400–11, 1981.

[8] A. Demirel and S. Granick, "Glasslike Transition of a Confined Simple Fluid.," *Physical review letters*, vol. 77, pp. 2261–2264, Sept. 1996.

[9] T.-D. Li, J. Gao, R. Szoszkiewicz, U. Landman, and E. Riedo, "Structured and viscous water in subnanometer gaps," *Physical Review B*, vol. 75, p. 115415, Mar. 2007.

[10] T.-D. Li and E. Riedo, "Nonlinear Viscoelastic Dynamics of Nanoconfined Wetting Liquids," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 106102, Mar. 2008.

[11] A. Maali and B. Bhushan, "Nanorheology and boundary slip in confined liquids using atomic force microscopy," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 315201, Aug. 2008.

[12] L. Bureau, "Nonlinear Rheology of a Nanoconfined Simple Fluid," *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 218302, May 2010.

[13] S. H. Khan, G. Matei, S. Patil, and P. M. Hoffmann, "Dynamic Solidification in Nanoconfined Water Films," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 106101, Aug. 2010.

[14] S. de Beer, W. K. Otter, D. Ende, W. J. Briels, and F. Mugele, "Can Confinement-Induced Variations in the Viscous Dissipation be Measured ?," *Tribology Letters*, vol. 48, pp. 1–9, Jan. 2012.

[15] R. Major, J. Houston, M. McGrath, J. Siepmann, and X.-Y. Zhu, "Viscous Water Meniscus under Nanoconfinement," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 177803, May 2006.

[16] A. Tonck, J. Georges, and J. Loubet, "Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 126, pp. 150–163, Nov. 1988.

[17] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck, "Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 9, p. 7345, 1993.

[18] T. Becker and F. Mugele, "Nanofluidics : Viscous Dissipation in Layered Liquid Films," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 166104, Oct. 2003.

[19] U. Raviv, S. Perkin, P. Laurat, and J. Klein, "Fluidity of water confined down to subnanometer films.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 20, pp. 5322–32, June 2004.

[20] B. Cross, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, J.-P. Rieu, and E. Charlaix, "Boundary flow of water on supported phospholipid films," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 73, pp. 390–395, Feb. 2006.

[21] R. H. Davis, J.-M. Serayssol, and E. J. Hinch, "The elastohydrodynamic collision of two spheres," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 163, pp. 479–497, 1986.

[22] O. I. Vinogradova, "Interaction of Elastic Bodies via Surface Forces . 1 . Power-Law Attraction," *Langmuir*, vol. 18, pp. 5126–5132, 2002.

[23] B. N. Persson, *Sliding Friction : Physical Principles and Applications (NanoScience and Technology)*. Berlin : Springer, 2000.

[24] A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, and E. Charlaix, "High friction on a bubble mattress.," *Nature materials*, vol. 6, pp. 665–8, Sept. 2007.

[25] A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, and E. Charlaix, "Nanoscale Flow on a Bubble Mattress : Effect of Surface Elasticity," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 134501, Mar. 2008.

[26] W. Habchi, *A Full-System Finite Element Approach to Elastohydrodynamic Lubrication Problems : Application to Ultra-Low-Viscosity Fluids*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.

[27] F. Auslender, *Nanorhéologie des couches minces confinées - Application aux appareils à forces de surface*. PhD thesis, Ecole Centrale de lyon, 1996.

[28] M. Trifa, *Nanorheologie du contact sphère-plan avec couche mince interfaciale*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 1999.

[29] F. Auslender, M. Trifa, and F. Sidoroff, "Material compressibility effects for the squeeze of very thin films," *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 18, no. 3, pp. 499–515, 1999.

[30] M. Trifa, F. Auslender, and F. Sidoroff, "Nanorheological analysis of the sphere plane contact problem with interfacial films," *International Journal of Engineering Science*, vol. 40, pp. 163–176, 2002.

[31] S. Leroy and E. Charlaix, "Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 674, pp. 389–407, Mar. 2011.

[32] S. Leroy, *Les forces de surface dynamiques pour l ' investigation mécanique des surfaces molles .* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2010.

[33] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, and M. Monchanin, "A new surface forces apparatus for nanorheology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 6, p. 2292, 2002.

[34] S. Leroy, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, F. Restagno, L. Léger, and E. Charlaix, "Hydrodynamic Interaction between a Spherical Particle and an Elastic Surface : A Gentle Probe for Soft Thin Films," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 264501, June 2012.

[35] A. Perriot and E. Barthel, "Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 2, pp. 600–608, 2004.

[36] P. Mary, A. Chateauminois, and C. Fretigny, "Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, pp. 3665–3673, Aug. 2006.

[37] E. Barthel and a. Perriot, "Adhesive contact to a coated elastic substrate," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, pp. 1059–1067, Feb. 2007.

[38] E. Barthel, "Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate : the thin film limit," *Journal of Adhesion*, vol. 83, p. 729, 2007.

[39] K. R. Shull, "Contact mechanics and the adhesion of soft solids," *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 36, pp. 1–45, Jan. 2002.

[40] D. E. Discher, P. Janmey, and Y.-L. Wang, "Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 310, pp. 1139–43, Nov. 2005.

[41] J. Klein, "Repair or Replacement : A Joint Perspective," *Science*, vol. 323, pp. 47–48, 2009.

[42] S. C. B. Mannsfeld, B. C.-K. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H.-H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, and Z. Bao, "Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers.," *Nature materials*, vol. 9, pp. 859–64, Oct. 2010.

[43] J.-H. Zhao, M. Kiene, C. Hu, and P. S. Ho, "Thermal stress and glass transition of ultrathin polystyrene films," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 18, p. 2843, 2000.

[44] G. Reiter and J. Forrest, "Special issue on properties of thin polymer films.," *The European physical journal. E, Soft matter*, vol. 8, p. 101, May 2002.

[45] R. Villey, A. Piednoir, P. Sharma, C. Cottin-Bizonne, B. Cross, M. Phaner-Goutorbe, and E. Charlaix, "Capacitive detection of buried interfaces by a dynamic surface force apparatus.," *The Review of scientific instruments*, vol. 84, no. 8, p. 085113, 2013.

[46] R. Villey, E. Martinot, C. Cottin-Bizonne, M. Phaner-Goutorbe, L. Léger, F. Restagno, and E. Charlaix, "Effect of Surface Elasticity on the Rheology of Nanometric Liquids," *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 21, p. 215701, 2013.

[47] H. Hertz, "Über die Berührung fester elastischer Körper," *Journal für reine und angewandte Mathematik*, vol. 92, pp. 156–171, 1881.

[48] G. Inglebert, T. Da Silva Botelho, and I. Lemaire Caron, "Théorie du contact de Hertz - Contacts ponctuels ou linéiques," *Techniques de l'ingénieur Surfaces et thermomécanique du contact*, 2011.

[49] M. El-Sherbiney and J. Halling, "The Hertzian contact of surfaces covered with metallic films," *Wear*, vol. 40, p. 325, 1976.

[50] E. Gacoin, C. Fretigny, A. Chateauminois, A. Perriot, and E. Barthel, "Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts," *Tribology Letters*, vol. 21, pp. 245–252, Apr. 2006.

[51] E. Barthel, A. Perriot, A. Chateauminois, and C. Frétigny, "Elastic contact to nearly incompressible coatings : Stiffness enhancement and elastic pile-up," *Philosophical Magazine*, vol. 86, pp. 5359–5369, Nov. 2006.

[52] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, "Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, pp. 461–524, Apr. 2005.

[53] R. Challis, T. Alper, A. Holmes, and R. Cocker, "Near-plan-wave acoustic propagation measurements in thin-layers of adhesive polymer," *Measurement Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 59–68, 1991.

[54] A. Duggal, J. Rogers, K. Nelson, and M. Rothschild, "Real-time characterization of acoustic modes of polyimide thin-film coatings using impulsive stimulated thermal scattering," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 692–694, 1992.

[55] J. Rogers, Y. Yang, and K. Nelson, "Elastic-modulus and inplane thermal-diffusivity measurements in thin polyimide films using symmetry-selective real-time impulsive stimulated thermal scattering," *Applied Physics A-Material Science and Processing*, vol. 58, no. 5, pp. 523–534, 1994.

[56] J. Cocson, C. Hau, P. Lee, C. Poon, A. Zhong, J. Rogers, and K. Nelson, "Transverse isotropic elastic moduli and in-plane thermal diffusivity in silicon-supported thin films of a photosensitive polyimide measured using impulsive stimulated thermal scattering," *Polymer*, vol. 36, no. 2, pp. 4069–4075, 1995.

[57] R. Freemantle and R. Challis, "Combined compression and shear wave ultrasonic measurements on curing adhesive," *Measurement Science and Technology*, vol. 9, no. 8, pp. 1291–1302, 1998.

[58] T. Wu and Y. Liu, "Inverse determinations of thickness and elastic properties of a bonding layer using laser-generated surface waves," *ULTRASONICS*, vol. 37, no. 1, pp. 23–30, 1999.

[59] P. a. O'Connell and G. B. McKenna, "Rheological measurements of the thermoviscoelastic response of ultrathin polymer films.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 307, pp. 1760–1763, Mar. 2005.

[60] H. Bodiguel and C. Fretigny, "Reduced Viscosity in Thin Polymer Films," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 266105, Dec. 2006.

[61] H. Bodiguel and C. Fretigny, "Viscoelastic Properties of Ultrathin Polystyrene Films," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 7291–7298, Oct. 2007.

[62] E. Hamm, P. Reis, M. LeBlanc, B. Roman, and E. Cerda, "Tearing as a test for mechanical characterization of thin adhesive films.," *Nature materials*, vol. 7, pp. 386–90, May 2008.

[63] C. M. Stafford, C. Harrison, K. L. Beers, A. Karim, E. J. Amis, M. R. VanLandingham, H.-C. Kim, W. Volksen, R. D. Miller, and E. E. Simonyi, "A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films.," *Nature materials*, vol. 3, pp. 545–50, Aug. 2004.

[64] N. Jung, H. Seo, D. Lee, C. Y. Ryu, and S. Jeon, "Nanomechanical Thermal Analysis of the Glass Transition of Polystyrene Using Silicon Cantilevers," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 6873–6875, Oct. 2008.

[65] N. Jung, M. Yun, and S. Jeon, "Phase transitions between the rotator phases of paraffin investigated using silicon microcantilevers.," *The Journal of chemical physics*, vol. 136, no. 10, p. 104903, 2012.

[66] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 324, pp. 301–313, 1971.

[67] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, and M. V. Swain, "Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation," *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 09, pp. 2475 – 2484, 1997.

[68] H. Gao, C.-H. Chiu, and J. Lee, "Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 29, no. 20, pp. 2471–2492, 1992.

[69] E. Yoffe, "The elastic compliance of a surface film on a substrate," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 77, pp. 69–78, Feb. 1998.

[70] N. Schwarzer, "Arbitrary Load Distribution on a Layered Half Space," *Journal of Tribology*, vol. 122, no. 4, pp. 672–681, 2000.

[71] C. M. Flanigan and K. R. Shull, "Adhesive and Elastic Properties of Thin Gel Layers," *Langmuir*, vol. 15, pp. 4966–4974, 1999.

[72] A. J. Crosby, K. R. Shull, H. Lakrout, and C. Creton, "Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, p. 2956, 2000.

[73] M. Deruelle, H. Hervet, G. Jandeau, and L. Léger, "Some remarks on JKR experiments," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 12, pp. 225–247, Jan. 1998.

[74] C. Tardivat, H. Hervet, and L. Léger, "Adhesion evaluation for a stratified system in JKR geometry," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 15, pp. 1055–1078, Jan. 2001.

[75] K. R. Shull, D. Ahn, W.-L. Chen, C. M. Flanigan, and A. J. Crosby, "Axisymmetric adhesion tests of soft materials," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 199, pp. 489–511, Apr. 1998.

[76] I. Sridhar, K. L. Johnson, and N. A. Fleck, "Adhesion mechanics of the surface force apparatus," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 30, pp. 1710–1719, 1997.

[77] K. L. Johnson and I. Sridhar, "Adhesion between a spherical indenter and an elastic solid with a compliant elastic coating," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 34, pp. 683–689, Mar. 2001.

[78] I. Sridhar, Z. W. Zheng, and K. L. Johnson, "A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, pp. 2886–2895, Oct. 2004.

[79] P. M. McGuiggan, J. S. Wallace, D. T. Smith, I. Sridhar, Z. W. Zheng, and K. L. Johnson, "Contact mechanics of layered elastic materials : experiment and theory," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, pp. 5984–5994, Oct. 2007.

[80] T. Ederth, "Template-stripped gold surfaces with 0.4-nm rms roughness suitable for force measurements : Application to the Casimir force in the 20–100-nm range," *Physical Review A*, vol. 62, p. 062104, 2000.

[81] J. V. Boussinesq, *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques, principalement au calcul des deformations et des pressions que produisent, dans ces solides, des efforts quelconques exercés sur une petite partie de leur surface* . Paris : Gauthier-Villars, 1885.

[82] B. Derjaguin, V. Muller, and Y. Toporov, "Effect of contact deformations on the adhesion of particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 53, pp. 314–326, Nov. 1975.

[83] V. Muller, V. Yushchenko, and B. Derjaguin, "On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 77, pp. 91–101, Sept. 1980.

[84] D. Maugis, "Adhesion of Spheres : The JKR-DMT Transition Using a Dugdale Model," *Journal of colloid and interface science*, vol. 150, no. 1, pp. 243–269, 1991.

[85] D. Tabor, "Surface forces and Surface Interactions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 58, no. 1, pp. 2–13, 1977.

[86] J. Li and T.-W. Chou, "Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 34, pp. 4463–4478, Dec. 1997.

[87] T. Nogi and T. Kato, "Influence of a hard surface layer on the limit of elastic contacts. Part I : analysis using a real surface model," *ASME Journal of Tribology*, vol. 119, pp. 493–500, 1997.

[88] E. Barthel and G. Haiat, "Approximate Model for the Adhesive Contact of Viscoelastic Spheres," *Langmuir*, vol. 18, pp. 9362–9370, Nov. 2002.

[89] G. Haiat, M. Phan Huy, and E. Barthel, "The adhesive contact of viscoelastic spheres," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 51, pp. 69–99, Jan. 2003.

[90] I. N. Sneddon, *Fourier Transform*. New York : McGraw-Hill, 1951.

[91] C. Fretigny and A. Chateauminois, "Solution for the elastic field in a layered medium under axisymmetric contact loading," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, pp. 5418–5426, Sept. 2007.

[92] E. Martinot, *Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012.

[93] E. Barthel, "Adhesive elastic contacts : JKR and more," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, p. 163001, Aug. 2008.

[94] E. Barthel and C. Frétigny, "Adhesive contact of elastomers : effective adhesion energy and creep function," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 195302, Oct. 2009.

[95] H. Brenner, "The slow motion of a sphere through a viscous a plane surface," *Chemical Engineering Science*, vol. 16, pp. 242–251, 1961.

[96] D. Bernoulli, *Hydrodynamica*. 1738.

[97] S. Goldstein, *Modern Developments in Fluid Dynamics*. Oxford : Clarendon Press, 1938.

[98] C. Navier, "Mémoire sur les lois du mouvement des fluides," *Mémoires de L'Académie royale des Sciences de l'Institut de France*, vol. 6, p. 389, 1823.

[99] O. I. Vinogradova, "Drainage of a Thin Liquid Film Confined between Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 11, pp. 2213–2220, June 1995.

[100] L. Hocking, "The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres," *Journal of Engineering Mathematics*, vol. 7, no. 3, pp. 207–221, 1973.

[101] C. Honig and W. Ducker, "Thin Film Lubrication for Large Colloidal Particles : Experimental Test of the No-Slip Boundary Condition," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 16300–16312, Nov. 2007.

[102] C. I. Bouzigues, L. Bocquet, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, B. Cross, L. Joly, A. Steinberger, C. Ybert, and P. Tabeling, "Using surface force apparatus, diffusion and velocimetry to measure slip lengths.," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 366, pp. 1455–68, Apr. 2008.

[103] C. Bouzigues, P. Tabeling, and L. Bocquet, "Nanofluidics in the Debye Layer at Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 114503, Sept. 2008.

[104] C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt, and E. Charlaix, "Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces," *Langmuir*, vol. 24, pp. 1165–1172, 2008.

[105] L. Bocquet and E. Charlaix, "Nanofluidics, from bulk to interfaces.," *Chemical Society reviews*, vol. 39, pp. 1073–95, Mar. 2010.

[106] M.-C. Audry, *Etude par AFM à sonde colloïdale de l ' adhésion entre surfaces rugueuses en milieu aqueux et de l ' amplification du transport électrocinétique par le glissement interfacial.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2009.

[107] M.-C. Audry, A. Piednoir, P. Joseph, and E. Charlaix, "Amplification of electro-osmotic flows by wall slippage : direct measurements on OTS-surfaces," *Faraday Discussions*, vol. 146, pp. 113–124, 2010.

[108] A. P. Bowles, C. D. F. Honig, and W. A. Ducker, "No-Slip Boundary Condition for Weak Solid-Liquid Interactions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 8613–8621, May 2011.

[109] C. Cottin-Bizonne, *Hydrodynamique à l ' interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.

[110] A. Steinberger, *Nanorhéologie : écoulement limite et friction à l ' interface liquide-solide.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2006.

[111] L. Bocquet and J.-L. Barrat, "Flow boundary conditions from nano- to micro-scales," *Soft Matter*, vol. 3, no. 6, p. 685, 2007.

[112] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, "Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces : Intrinsic Effects and Possible Artifacts," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 056102, Feb. 2005.

[113] J. P. Montfort and G. Hadziioannou, ""Equilibrium" and dynamic behavior of thin films of a perfluorinated polyether," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 11, p. 7187, 1988.

[114] F. Sidoroff and F. Auslender, "Nanorheological behaviour of confined liquid layers for normal contact," in *The Third Body Concept Interpretation of Tribological Phenomena* (D. Dowson, C. Taylor, T. Childs, G. Dalmaz, Y. Berthier, L. Flamand, J.-M. Georges, and A. Lubrecht, eds.), pp. 195–203, Amsterdam : Elsevier, 1996.

[115] B. Cross and J. Crassous, "Rheological properties of a highly confined film of a lyotropic lamellar phase.," *The European physical journal. E, Soft matter*, vol. 14, pp. 249–57, July 2004.

[116] E. Pelletier, J. P. Montfort, and F. Lapique, "Surface force apparatus and its application to nanorheological studies," *Journal of rheology*, vol. 38, no. 4, 1994.

[117] J. N. Israelachvili and G. E. Adams, "Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 74, pp. 975–1001, 1978.

[118] A. Tonck, *Développement d'un appareil de mesure de forces de surface et de nanorheologie.* PhD thesis, École Centrale de Lyon, 1989.

[119] J. Crassous, E. Charlaix, and J.-L. Loubet, "Capillary condensation between high-energy surfaces. An experimental study with a surface force apparatus.," *Europhysics Letters*, vol. 28, no. 1, pp. 37–42, 1994.

[120] J. Crassous, E. Charlaix, and J.-L. Loubet, "Nanoscale investigation of wetting dynamics with a surface force apparatus.," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 13, pp. 2425–2428, 1997.

[121] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin, "A new capacitive sensor for displacement measurement in a surface-force apparatus," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 16, 2001.

[122] S. Leroy, F. Restagno, and E. Charlaix, "Fine calibration of the residual dissipation in a surface forces apparatus using a capacitive sensor.," *The Review of scientific instruments*, vol. 80, p. 085103, Aug. 2009.

[123] E. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamique Physique*. Paris : InterEditions/Edition du CNRS, 1994.

[124] E. Durand, *Electrostatique*. Paris : Masson, 2 ed., 1966.

[125] L. Boyer, F. Houzé, A. Tonck, J.-L. Loubet, and J.-M. Georges, "The influence of surface roughness on the capacitance between a sphere and a plane," *Journal of physics D : Applied Physics*, vol. 27, pp. 1504–1508, 1994.

[126] G. Jourdan, A. Lambrecht, F. Comin, and J. Chevrier, "Quantitative non-contact dynamic Casimir force measurements," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 85, p. 31001, Feb. 2009.

[127] S. de Man, K. Heeck, R. J. Wijngaarden, and D. Iannuzzi, "Contact potentials in Casimir force setups : an experimental analysis," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, no. C4A25, 2010.

[128] S. D. Man, *Multi-lockin instrument for surface force measurements and applications to Casimir force experiments*. PhD thesis, Vrije Universiteit, 2010.

[129] T. K. Galeev, N. N. Bulgakov, G. A. Savelieva, and N. M. Popova, "Surface properties of platinum and palladium," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 14, no. 1, pp. 64–65, 1980.

[130] I. Bou-Malham and L. Bureau, "Nanoconfined ionic liquids : effect of surface charges on flow and molecular layering," *Soft Matter*, vol. 6, no. 17, p. 4062, 2010.

[131] U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J.-F. Gohy, R. Jérôme, and J. Klein, "Lubrication by charged polymers.," *Nature*, vol. 425, pp. 163–5, Sept. 2003.

[132] C. Drummond, "Electric-Field-Induced Friction Reduction and Control," *Physical Review Letters*, vol. 109, p. 154302, Oct. 2012.

[133] R. G. Horn, "Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 3, p. 1400, 1981.

[134] D. Chan and R. Horn, "The drainage of thin liquid films between solid surfaces," *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 10, 1985.

[135] U. Raviv, P. Laurat, and J. Klein, "Fluidity of water confined to subnanometre films.," *Nature*, vol. 413, pp. 51–4, Sept. 2001.

[136] R. Dangla, F. Gallaire, and C. N. Baroud, "Microchannel deformations due to solvent-induced PDMS swelling," *Lab on a Chip*, vol. 10, pp. 2972–2978, 2010.

[137] A. N. Gent, "On the Relation between Indentation Hardness and Young's Modulus," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 896–906, 1958.

[138] L. Bureau, "Surface force apparatus for nanorheology under large shear strain.," *The Review of scientific instruments*, vol. 78, p. 065110, June 2007.

[139] H. Otsuka, Y. Nagasaki, and K. Kataoka, "Self-assembly of poly(ethylene glycol) -based block copolymers for biomedical applications," *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 6, pp. 3–10, 2001.

[140] L. Bostan, A.-M. Trunfio-Sfarghiu, L. Verestiuc, M. Popa, F. Munteanu, J.-P. Rieu, and Y. Berthier, "Mechanical and tribological properties of poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels as articular cartilage substitutes," *Tribology International*, vol. 46, pp. 215–224, Feb. 2012.

[141] T. G. Kuznetsova, M. N. Starodubtseva, N. I. Yegorenkov, S. A. Chizhik, and R. I. Zhdanov, "Atomic force microscopy probing of cell elasticity.," *Micron (Oxford, England : 1993)*, vol. 38, pp. 824–33, Jan. 2007.

[142] I. Sokolov, M. E. Dokukin, and N. V. Guz, "Method for quantitative measurements of the elastic modulus of biological cells in AFM indentation experiments.," *Methods (San Diego, Calif.)*, vol. 60, pp. 202–13, Apr. 2013.

[143] T. Boudou, J. Ohayon, Y. Arntz, G. Finet, C. Picart, and P. Tracqui, "An extended modeling of the micropipette aspiration experiment for the characterization of the Young's modulus and Poisson's ratio of adherent thin biological samples : numerical and experimental studies.," *Journal of biomechanics*, vol. 39, pp. 1677–85, Jan. 2006.

[144] D. Mitrossilis, J. Fouchard, D. Pereira, F. Postic, A. Richert, M. Saint-Jean, and A. Asnacios, "Real-time single-cell response to stiffness.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 107, pp. 16518–23, Sept. 2010.

[145] C. M. Hale, S. X. Sun, and D. Wirtz, "Resolving the role of actoymyosin contractility in cell microrheology.," *PloS one*, vol. 4, p. e7054, Jan. 2009.

[146] C. Picard and A. Donald, "The impact of environmental changes upon the microrheological response of adherent cells.," *The European physical journal. E, Soft matter*, vol. 30, pp. 127–34, Oct. 2009.

[147] C. Wilhelm, "Out-of-Equilibrium Microrheology inside Living Cells," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 028101, July 2008.

[148] A. Kamgoué, J. Ohayon, and P. Tracqui, "Estimation of cell Young's modulus of adherent cells probed by optical and magnetic tweezers : influence of cell thickness and bead immersion.," *Journal of biomechanical engineering*, vol. 129, pp. 523–30, Aug. 2007.

[149] K. E. Kasza, A. C. Rowat, J. Liu, T. E. Angelini, C. P. Brangwynne, G. H. Koenderink, and D. a. Weitz, "The cell as a material.," *Current opinion in cell biology*, vol. 19, pp. 101–7, Feb. 2007.

[150] M. R. Mofrad, "Rheology of the Cytoskeleton," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 41, pp. 433–453, Jan. 2009.

[151] T. Zimmermann, R. Pepperkok, D. Stephens, A. Girod, and J. Rietdorf, "Basic light microscopy," in *Essential Cell Biology Vol 1 : Cell Structure* (J. Davey and M. Lord, eds.), ch. 2, p. 424, Oxford : Oxford University Press, 2003.

[152] R. Piessens, "The Hankel Transform," in *The Transforms and Applications Handbook : Second Edition* (A. D. Poularikas, ed.), Boca Raton : CRC Press LLC, 2000.

[153] M. Abramowitz and I. Stegun., *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover Publications, 1964.

[154] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*. Cambridge : Cambridge University Press, 1986.

[155] J. Crassous, *Étude d'un pont liquide de courbure nanométrique. Étude statique et dynamique.* PhD thesis, Ecole normale supérieure de Lyon, 1994.

Nanorhéologie des liquides confinés :
application à la nanomécanique des couches minces.

Lorsque deux solides séparés par un liquide se rapprochent, le drainage s'accompagne de forces visqueuses normales aux parois. Si elles sont très rapprochées, de l'ordre de quelques nanomètres, les parois sont indentées par ces forces : c'est le « confinement élastique ».

Indenter un solide par un liquide permet de supprimer l'adhésion, qui limite la résolution en termes de module d'Young des tests classiques d'indentation par un solide, surtout pour les films supportés minces et mous, par exemple des élastomères d'épaisseur micrométrique. Or leurs propriétés, qui peuvent sensiblement différer des propriétés en volume, sont essentielles dans des domaines aussi variés que la microfluidique, l'électronique ou l'usure mécanique.

Nous présentons les calculs qui relient les forces normales aux propriétés mécaniques du liquide et des parois lors d'un confinement élastique. Les résultats sont comparés à des expériences de nanorhéologie réalisées sur une machine à forces de surface très sensible. Cette sensibilité nous permet de montrer que l'effet du confinement élastique se manifeste même sans film mou déposé : cela implique que la rhéologie apparente d'un liquide confiné est toujours affectée par les déformations des parois, même très rigides.

Nous montrons enfin que nous pouvons effectivement mesurer avec précision des modules d'Young autour du MPa dans des films d'élastomères de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. Si le module de stockage ne varie presque pas avec l'épaisseur, un module de pertes apparaît, augmentant sensiblement lorsque l'épaisseur diminue, témoignant d'une visco-élasticité que nous attribuons à la présence d'une couche interfaciale.

Mots-clés : module d'Young, visco-élasticité, JKR, films d'élastomères, nanorhéologie, appareil à forces de surfaces (SFA), capteur capacitif, liquides confinés, élasto-hydrodynamique.

Confined liquids nanorheology :
application to thin films nanomechanics

When two solids separated by a liquid layer are moving towards each other, the resulting drainage is associated with viscous forces normal to the walls. If these are very close to each other (several nanometers), they are indented by these forces : this is the notion of "elastic confinement".

Indenting a solid by a liquid solves the problem of adhesion, which limits the ability of classical indentation tests to provide accurate measurements on Young's modulii. Adhesion is especially problematic for soft thin films, for example micrometric layers of elastomers, which mechanical properties can strongly differ from the bulk, but are of the highest importance in various fields such as microfluidics, electronics or mechanical wear.

We present here the calculations which link the solid and liquid mechanical properties to the resulting forces in a liquid indentation test. The corresponding results are compared to nanorheology experiments using a very sensitive Surface Force Apparatus. Its sensitivity enables us to show that the elastic confinement is also measurable without any soft films, which implies that a confined liquid apparent rheology is always affected by the deformations of even very rigid confining walls.

Finally, we demonstrate that we are indeed able to measure precisely Young's modulii in the MPa range for films as thin as several hundreds of nanometers. While the storage modulii are found to be almost independent of the film thicknesses, we identify the presence of loss modulii increasing with decreasing thicknesses. We attribute this unexpected viscoelastic behaviour to the presence of an interfacial layer.

Keywords : Young's modulus, viscoelasticity, JKR, elastomer films, nanorheology, Surface Force Apparatus (SFA), capacitive detection, confined liquids, elasto-hydrodynamics.