



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de surface pour la micromanipulation : modélisation et expérimentation

Amélie Cot

► **To cite this version:**

Amélie Cot. Fonctionnalisation de surface pour la micromanipulation : modélisation et expérimentation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : . tel-01141736

**HAL Id: tel-01141736**

**<https://hal.science/tel-01141736v1>**

Submitted on 13 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SPIM

Thèse de Doctorat



UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

# Fonctionnalisation de surface pour la micromanipulation : modélisation et expérimentation

La chimie pour la microrobotique

■ AMÉLIE COT



# SPIM

## Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

THÈSE présentée par

AMÉLIE COT

pour obtenir le

Grade de Docteur de  
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Microtechniques**

Fonctionnalisation de surface pour la micromanipulation :  
modélisation et expérimentation

La chimie pour la microrobotique

Soutenance prévue le 4 décembre 2014 devant le Jury composé de :

FLORENCE MARCHI	Rapporteur	Maître de conférences HDR, Université Joseph Fourier
PIERRE SCHAAF	Rapporteur	Professeur, Université de Strasbourg
MAGALI PHANER-GOUTORBE	Examinateur	Professeur, École centrale de Lyon
STÉPHANE RÉGNIER	Examinateur	Professeur, Université Pierre et Marie Curie
MICHAËL GAUTHIER	Directeur de thèse	Directeur de recherche CNRS, Institut FEMTO-ST
JÉRÔME DEJEU	Co-encadrant	Maître de conférences, Université Joseph Fourier
SOPHIE LAKARD	Co-encadrant	Maître de conférences, Université de Franche-Comté
PATRICK ROUGEOT	Invité	Ingénieur de recherches, École nationale supérieure de mécanique et des microtechniques



*A Jacques, mon parrain,*



# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au département AS2M de l'institut FEMTO-ST et dans l'équipe NCM de l'insitut UTINAM. Je tiens donc à remercier Messieurs Nicolas Chaillet et Sylvain Picaud, directeurs respectifs des instituts de m'avoir donner accès à d'excellentes conditions pour effectuer ces travaux de recherche.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse, Monsieur Michaël Gauthier, directeur de recherche au CNRS et mes co-entrants Monsieur Jérôme Dejeu, maître de conférences à l'université Joseph Fourier et Madame Sophie Lakard, maître de conférence à l'université de Franche-Comté pour leur disponibilité et leurs précieux conseils tout au long de ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Patrick Rougeot, ingénieur de recherche à l'ENSMM, pour son soutien, sa bonne humeur et toute l'aide apportée durant mes travaux.

Je tiens à remercier Mesdames Florence Marchi, maître de conférence à l'université Joseph Fourier et Magali Phaner-Goutorbe, professeur à l'école centrale de Lyon, et Messieurs Pierre Schaaf, professeur à l'université de Strasbourg et Stéphane Régnier, professeur à l'université Pierre et Marie Curie d'avoir accepter de juger mes travaux.

Et bien entendu je remercie l'ensemble du personnel d'AS2M pour l'ambiance exceptionnelle dont il m'a fait profiter. Je remercie un peu plus particulièrement ceux qui ont partagé mon bureau au cours de ces années, Nandish, Naresh, Margot, Vincent et Andrey. Je remercie également ceux qui sont devenus bien plus que des collègues de travail, Sébastien, Baptiste, Nathalie, Ahmed, Hector et Elodie pour m'avoir aidé à traverser les bons comme les moments un peu plus difficiles. Je suis tiens également à remercier les adeptes des midis à la cafet, Brahim, Kanty, Jean-Marc (surtout le vendredi), Patrick N...

Je remercie aussi Benjamin, pour m'avoir supporté...en particulier pendant les mois de rédaction :) .

Enfin, je remercie mes parents qui m'ont toujours poussé vers la réussite.





# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Micromanipulation</b>	<b>3</b>
1.1 Enjeux des microsystèmes	4
1.1.1 Apport de la miniaturisation	4
1.1.2 Intégration 3D	5
1.1.3 Micromanipulation	6
1.1.4 Approche proposée	7
1.2 Physique du micromonde	7
1.2.1 Principe de l'effet d'échelle	7
1.2.2 Interactions de van der Waals	9
1.2.2.1 A l'échelle atomique	9
1.2.2.2 A l'échelle micrométrique	12
1.2.3 Interactions de la double couche électrique	14
1.2.3.1 Modèle de la double couche électronique et potentiel électrostatique à l'interface d'une surface chargée	15
1.2.3.2 Équation de Poisson-Boltzmann	17
1.2.3.3 Approximation de Debye-Hückel	17
1.2.3.4 Modèle de la double couche électronique et potentiel électrostatique à l'interface d'une sphère chargée	20
1.2.3.5 Paramètres influant sur les interactions élec- trostatiques	21
1.2.3.6 Potentiel zêta	21
1.2.4 Théorie DLVO	22

1.2.4.1	Interactions non-DLVO . . . . .	24
1.2.4.2	Force de répulsion de Born . . . . .	24
1.2.4.3	Force d'hydratation . . . . .	24
1.2.4.4	Synthèse de la théorie DLVO . . . . .	24
1.3	Méthodes de micromanipulation . . . . .	25
1.3.1	Micromanipulation avec contact . . . . .	25
1.3.1.1	Manipulation par dépression. . . . .	25
1.3.1.2	Manipulation par micropince . . . . .	26
1.3.2	Micromanipulation sans contact . . . . .	27
1.3.2.1	Lévitacion aérodynamique . . . . .	28
1.3.2.2	Lévitacion acoustique . . . . .	29
1.3.2.3	Lévitacion optique . . . . .	30
1.3.2.4	Actionnement magnétique . . . . .	32
1.3.2.5	Actionnement électrostatique . . . . .	33
1.3.3	Caractéristiques principales des différentes techniques de manipulation . . . . .	36
1.4	Conclusion . . . . .	38
<b>2</b>	<b>Propriétés de surface</b>	<b>39</b>
2.1	Monocouches auto-assemblées : SAMs . . . . .	40
2.1.1	Formation des SAMs . . . . .	41
2.1.2	Applications des SAMs . . . . .	45
2.2	Dépôts par électropolymérisation . . . . .	46
2.2.1	Interface à l'équilibre . . . . .	46
2.2.2	Interface hors équilibre . . . . .	47
2.2.3	Cinétique électrochimique . . . . .	48
2.2.3.1	Transfert de charge . . . . .	49
2.2.3.2	Cinétiques des réactions électrochimiques . .	49
2.2.4	Matériel d'électropolymérisation . . . . .	50
2.2.5	Films de polymères conducteurs . . . . .	52
2.2.5.1	Formation des films de PCIs . . . . .	52

2.2.5.2	Applications des PCIs . . . . .	54
2.3	Moyens de caractérisation . . . . .	55
2.3.1	Mesures de force . . . . .	55
2.3.2	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Modélisation</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	64
3.2	Principe général . . . . .	64
3.3	Étude du cas sphère-plan . . . . .	68
3.3.1	Cas général . . . . .	68
3.3.2	Simplification du modèle . . . . .	69
3.3.2.1	En considérant une double couche . . . . .	69
3.3.2.2	Discrétisation surfacique de l'objet . . . . .	72
3.4	Discussions . . . . .	75
3.4.1	Taille de la sphère . . . . .	75
3.4.2	Force ionique . . . . .	78
3.5	Conclusion . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Modification des surfaces</b>	<b>83</b>
4.1	Première application : annulation des forces d'adhésion . . . . .	84
4.1.1	Monocouches auto-assemblées . . . . .	84
4.1.1.1	Principe . . . . .	84
4.1.1.2	Protocole expérimental . . . . .	86
4.1.1.3	Mesures des forces en fonction du pH . . . . .	89
4.1.1.4	Mesures des forces en fonction de la force ionique . . . . .	91
4.1.1.5	Mesure des forces en fonction du diamètre de la sphère . . . . .	93
4.1.2	Dépôts par électropolymérisation . . . . .	95
4.1.2.1	Protocole expérimental . . . . .	95
4.1.2.2	Mesure de force . . . . .	98
4.1.3	Localisation des dépôts . . . . .	103

4.1.4	Simulation dans un système de micromanipulation sans contact . . . . .	105
4.2	Seconde application : Collage chimique . . . . .	109
4.2.1	Protocole expérimental . . . . .	111
4.2.2	Influence de l'acide dopant . . . . .	112
4.2.3	Influence de la concentration en acide orthophosphorique $H_3PO_4$ . . . . .	114
4.2.4	Influence du temps de dépôt . . . . .	115
4.2.5	Utilisation de $PANi - H_3PO_4$ pour le collage chimique	117
4.3	Conclusion . . . . .	120
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>123</b>
	<b>Annexe A : Modélisation par Matlab</b>	<b>145</b>
	<b>Annexe B : Protocole détaillé</b>	<b>151</b>
	<b>Annexe C : Plateforme de mesures de force</b>	<b>159</b>
	<b>Annexe D : Les méthodes de calibration</b>	<b>165</b>
	<b>Annexe E : Traitement des données AFM</b>	<b>179</b>

# LISTE DES FIGURES

1.1	Evolution du marché des microsystemes entre 2008 et 2014 en milliards de dollars, issue d'une étude menée par IHS, entreprise professionnelle d'analyse économique. . . . .	4
1.2	Evolution du poids et des fonctionnalités des téléphones portables. . . . .	5
1.3	Schéma du principe de l'intégration 3D de micro-composants. . . . .	6
1.4	Échelle des dimensions et comparaison entre le vivant et les technologies. . . . .	8
1.5	Schéma de l'interaction de polarisation. . . . .	10
1.6	Schéma de l'interaction d'orientation. . . . .	10
1.7	Schéma de l'interaction de dispersion. . . . .	11
1.8	Schéma de deux objets cubiques en interaction. . . . .	13
1.9	Schéma d'une sphère en interaction avec une surface. . . . .	14
1.10	Système adhésif du gecko. . . . .	15
1.11	Les différents modèles de la distribution de charge à proximité d'une surface chargée : a) le modèle d'Helmhotz, b) le modèle de Gouy-Chapmann, c) Le modèle de Stern. . . . .	16
1.12	Double couche électrique et distribution du potentiel autour d'une sphère chargée. . . . .	20
1.13	Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un électrolyte. . . . .	22
1.14	Profil de l'énergie potentielle totale entre deux surfaces selon la théorie DLVO . . . . .	23
1.15	Préhenseur par dépression : principe et système de l'institut de technologie de Zurich [186]. . . . .	25
1.16	Principe d'une micropince mécanique. . . . .	26

1.17	Micropinçe mécanique à actionnement piezoélectrique de Percipio Robotics, Besançon, France [77]. . . . .	27
1.18	Micropinçe mécanique de la société FEMTO-TOOLS, Suisse. . . . .	27
1.19	Micropinçe mécanique compliant pour des objets à forme complexe de l'Université de Chicago, USA [94]. . . . .	28
1.20	Manipulation aérodynamique : principe et système de l'Institut Femto-ST, France [39]. . . . .	28
1.21	Manipulation selon le principe de Bernoulli : principe et système de l'Université de Pise, Italie [43]. . . . .	29
1.22	Manipulation acoustique par ultrasons : principe et système de l'Université de Tokyo, Japon [128]. . . . .	30
1.23	Manipulation acoustique en champ proche : principe et système de l'Université de Chofugaoka, Japon [126]. . . . .	31
1.24	Manipulation par laser trapping : principe et système du centre de recherche Paul Pascal de Pessac, France [140]. . . . .	31
1.25	Manipulation par champ magnétique : principe et utilisation à l'université catholique de Corée [100]. . . . .	32
1.26	MagPier et son aire de jeux lors du challenge IEEE de 2010 [85]. . . . .	33
1.27	Manipulation électrostatique : principe et exemple d'utilisation à l'université de Carnegie Mellon, USA [51]. . . . .	34
1.28	Electrophorèse : principe et système commercialisé pour des applications biologiques. . . . .	35
1.29	Diélectrophorèse : principe et système de l'institut FEMTO-ST [90]. . . . .	35
1.30	Forces expérimentales rencontrées en fonction de la taille des objets [97]. . . . .	36
2.1	Exemples de monocouches auto-assemblées sur différents substrats. . . . .	41
2.2	Modèle des molécules de aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (a) et d'alkylthiol (b) avec leur substrat respectif. . . . .	42
2.3	Température critique en fonction de la longueur de chaîne alkyle d'un alkyltrichlorosilane selon Rye [143]. . . . .	43
2.4	Modes de croissance des SAMs en fonction de la température selon Carraro [23]. . . . .	43

2.5	Images AFM de monocouches silanisées pour différentes concentrations [46]. . . . .	44
2.6	Images AFM de monocouches silanisées à différents temps de silanisation [83]. . . . .	44
2.7	Etapas d'une réaction électrochimique. . . . .	48
2.8	Montage à trois électrodes. . . . .	51
2.9	Exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique. . . . .	52
2.10	Quelques PCIs et leur conductivité électrique. . . . .	53
2.11	Principe du fonctionnement d'un AFM. . . . .	56
2.12	Etapas de la déflexion du levier pour des forces attractives et répulsives. . . . .	57
2.13	Profil de forces entre deux sphères de latex de $3,3 \mu m$ de diamètre couvertes de différentes quantité de poly(éthylène imine) à pH 4 [153] . . . . .	58
2.14	Microscopie à force chimique sur des chaînes de copolymères en milieu liquide [9] . . . . .	59
2.15	Force répulsive entre une pointe de nitrure de silicium et une membrane de type cyclopore avec différents niveaux de force ionique [88] . . . . .	59
3.1	Schéma de l'interaction entre différents micro-objets et une surface en milieu liquide. . . . .	65
3.2	Schéma du nuage ionique provoqué par le déplacement d'un objet dans un liquide électrolytique. . . . .	65
3.3	Schéma de l'interaction entre un objet chargé et une surface de dipôles. . . . .	66
3.4	Schéma de l'interaction entre une sphère chargée et une surface de dipôles. . . . .	68
3.5	Principe des répartitions ioniques de la double et de la triple couche électrique. . . . .	70
3.6	Schéma de l'interaction sphère/surface selon le principe de la double couche et de la triple couche électrique. . . . .	70
3.7	Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôle et une sphère chargée de $10 \mu m$ de diamètre en considérant soit la double couche simplifiée soit la triple couche électrique . . .	71



3.8	Modélisation par bandes de la sphère. . . . .	72
3.9	Représentation schématique des sphères des modèles complet et simplifié. . . . .	73
3.10	Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôle et une sphère chargée ou une charge ponctuelle ou une pointe chargée. . . . .	74
3.11	Modélisation de l'interaction entre une sphère chargée de différents diamètres et une surface chargée. . . . .	76
3.12	Schéma de l'interaction sphère/surface avant et après ajout de sel dans le milieu. . . . .	81
3.13	Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôles et une sphère chargée de $10\mu m$ de diamètre en fonction de différentes concentrations en sel. . . . .	81
4.1	Molécule d'APTES. . . . .	84
4.2	Schéma de l'interaction entre un micro-objet fonctionnalisé et une pince à différents pH [38]. . . . .	85
4.3	Profil de l'évolution des espèces (APTES) en solution aqueuse en fonction du pH. . . . .	85
4.4	Principe de la fonctionnalisation de surface par APTES. . . . .	86
4.5	Schéma du dispositif AFM en milieu liquide. . . . .	87
4.6	Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 40 pour chacune des contions expérimentales sur silicium nu. . . . .	89
4.7	Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 40 pour chacune des conditions expérimentales sur silicium fonctionnalisé par APTES. . . . .	90
4.8	Force répulsive mesurée sur silicium nu et fonctionnalisé par l'APTES à pH2 et pH10. . . . .	90
4.9	Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 30 pour chacune des conditions expérimentales sur silicium fonctionnalisé par APTES en milieu à pH2 avec différentes forces ioniques. . . . .	92
4.10	Force répulsive moyenne mesurée en fonction de la concentration en NaCl dans le milieu comparée aux résultats issus de la modélisation. . . . .	92

4.11 Exemple de courbes d'approche-retrait parmi 40 pour 3 diamètres de billes différentes silicium fonctionnalisées par APTES en milieu à pH2. . . . .	93
4.12 Force répulsive moyenne mesurée en fonction du diamètre de la bille à l'extrémité du levier. . . . .	94
4.13 Principe de la fonctionnalisation par électropolymérisation. . .	95
4.14 Molécule de polypyrrole. . . . .	96
4.15 Formules semi-développées des différents contre-ions utilisés. .	96
4.16 Courbes de chronoampérométrie du PPY en fonction des ions utilisés pour le dopage. . . . .	97
4.17 Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 20 à pH2 pour chacun des contre-ions utilisés lors de la synthèse du polypyrrole. . . . .	98
4.18 Force répulsive mesurée en fonction du contre-ion utilisé lors de la polymérisation à pH2. . . . .	99
4.19 Images AFM des surfaces de Si-Au couvertes de PPY et de différents contre-ions. . . . .	99
4.20 Courbe d'approche-retrait avec $PPY - LiClO_4$ à pH2. . . . .	100
4.21 Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 20 à pH10 pour chacune des contre-ions utilisés lors de la synthèse du polypyrrole sur . . . . .	101
4.22 Force répulsive mesurée en fonction du contre-ion utilisé lors de la polymérisation à pH10. . . . .	102
4.23 Profil de l'évolution des espèces (PPY) en solution aqueuse en fonction du pH. . . . .	103
4.24 Courbes de mesure de force sur polypyrrole - $LiClO_4$ à pH2, pH10 et pH11. . . . .	103
4.25 Schéma des électrodes. . . . .	104
4.26 Électrodes d'or sur substrat de verre nues et recouvertes de PPY. . . . .	105
4.27 Différents zooms sur les électrodes couvertes de PPY obtenus par MEB. . . . .	106
4.28 Simulation de l'électrophorèse d'une microsphère fonctionnalisée. . . . .	108

4.29	Simulation de l'électrophorèse d'une microsphère fonctionnalisée. . . . .	110
4.30	Molécule de polyaniline (PANi). . . . .	111
4.31	Voltammétrie cyclique de la polyaniline . . . . .	111
4.32	diffraction des rayons X de la polyaniline . . . . .	112
4.33	Images AFM des films de PANi en fonction de l'acide dopant. . . . .	113
4.34	Une courbes de mesure de force parmi 25 pour chaque acide utilisé pour le dopage du film. . . . .	113
4.35	Une courbe de mesure de force parmi 30 pour chaque concentration en acide orthophosphorique. . . . .	115
4.36	a) Bille à l'extrémité du levier avant le contact avec le polymère b) Bille engloutie dans le polymère après le contact. . . . .	115
4.37	Images AFM des films de polyaniline fonction de la concentration en acide orthophosphorique. . . . .	116
4.38	spectrométrie à décharge luminecente de l'élément phosphore de la polyaniline . . . . .	116
4.39	Images MEB et découpe FIB des dépôts de $PANi - H_3PO_4$ selon le temps de polymérisation. . . . .	118
4.40	Dispositif de mesure de la force d'arrachement. . . . .	119
4.41	Mesure de la force d'arrachement sur $PANi - H_3PO_4$ . . . . .	119
4.42	Comparaison de l'échantillon adhésif $PANi - H_3PO_4$ avec les matériaux commerciaux . . . . .	120
4.43	Diodes CMS fixées et alimentées via $PANI - H_3PO_4$ . . . . .	121
B.1	Photo de la station de mesure avec compliance. . . . .	157
C.1	Photo et schéma de la plateforme. . . . .	159
C.2	Tête du microscope AFM . . . . .	160
C.3	Intérieur de la tête du microscope AFM . . . . .	160
D.1	Les schémas représentent respectivement la nomenclature utilisée pour les 3 poutres (a) et la notation dimensionnelle (b). . . . .	167
D.2	Le schéma du système de calibration utilisé par <i>Torii et al.</i> [162]. . . . .	169

D.3	Le schéma du système de calibration utilisé par <i>Holbery et al.</i> [78]. Le transducteur <i>Hysitron</i> <sup>®</sup> est dans la partie supérieure de la figure. . . . .	170
D.4	La configuration pour la calibration avec un piezolevier utilisée par <i>Aksu et Turner</i> [4]. . . . .	171
D.5	La masse sismique lévitant dans le capteur de force [1], [138].	172
D.6	Le capteur de force : (a) le prototype et (b) la version finale dans une chambre et sur une table anti-vibration [1], [138]. .	172
D.7	Le contact entre la sonde et la poutre dans la méthode par lévitation. (a) Vue latérale. (b) Vue de dessus. . . . .	173
D.8	Le graphique montre la DSP du bruit thermique d'une poutre AFM dans une expérimentation réalisée par <i>Boudaoud et al.</i> [14]. Ils ont étudié l'influence de la température sur le spectre.	175
D.9	La poutre AFM sous l'influence des bruits thermique et acoustique [14]. . . . .	175



# LISTE DES TABLEAUX

1.1	Comparaison des méthodes de manipulation entre les macro, micro et nanomonde [35]. . . . .	9
1.2	Valeurs caractéristiques de la longueur de Debye en fonction de $C_i$ pour différents types d'électrolytes [150]. . . . .	19
1.3	Comparaison des différences techniques de micromanipulation.	37
3.1	Force limite $F_{lim}$ à partir de laquelle le mouvement Brownien devient prépondérant en fonction de l'objet, comparaison avec le poids. . . . .	77
4.1	Valeurs du potentiel zêta mesurées et densités de charge calculées en fonction du pH sur des sphères de borosilicate neutres et fonctionnalisées. . . . .	107
4.2	Comparaison des vitesses obtenues par électrophorèse et diélectrophorèse [91] en fonction de la taille de l'objet. . . . .	109
4.3	Récapitulatif des différentes solutions d'électrolytes. . . . .	112
4.4	Mesure de force et épaisseur des films en fonction de temps de dépôts avec $H_3PO_4$ 2M. . . . .	117
5	Récapitulatif des différentes solutions d'électrolytes. . . . .	153



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'impact des avancées en robotique de manipulation à l'échelle des micro et nanotechnologies s'appréhende en mesurant le fossé dimensionnel qu'il existe entre le nanomètre et le millimètre couvrant six ordres de grandeur. Ainsi, les dix dernières années ont vu émerger des solutions matures de micromanipulation pour des objets ayant des tailles caractéristiques aux alentours de 50 micromètres dans les laboratoires académiques et qui trouvent aujourd'hui un écho industriel dans l'instrumentation scientifique et la micromécanique (Percipio-Robotics, Thalès) ou en microélectronique (NXP, ST microelectronics, Beam Express) avec l'apparition des composants 3D (3D-STACK).

A l'avenir, les fonctions réalisées à base essentiellement de nanotechnologies devront pouvoir être assemblées pour construire un composant fonctionnel intégré, voire intelligent. Il est nécessaire d'investiguer l'échelle dimensionnelle située entre 100nm et 10 $\mu$ m laissée libre entre la nanomanipulation et la micromanipulation. La capacité d'assemblage dans cet espace dimensionnel est un point clé du développement de futurs produits complexes basés sur les nanotechnologies. Les solutions de micromanipulation se divisent en deux catégories : la manipulation "avec contact" pour laquelle le préhenseur établi un contact direct avec l'objet et la manipulation "sans contact" quand des forces générées à distance permettent de déplacer l'objet. Toutefois, la miniaturisation d'un objet ou d'un procédé peut s'avérer complexe car tous les phénomènes physiques impliqués ne changent pas de la même façon lorsque l'échelle est réduite. L'impact de la modification d'échelle sur les phénomènes physiques est communément appelé "l'effet d'échelle". Ainsi, dans le monde macro-monde, c'est-à-dire dans le monde à l'échelle humaine, les forces volumiques comme le poids ou l'inertie dominant. A l'inverse, dans le micromonde, ce sont les forces surfaciques telles que les forces électrostatiques ou de van der Waals qui sont prépondérantes. L'un des problèmes majeurs causé par la diminution d'échelle est le phénomène d'adhésion entre le micro-objet et les surfaces. Ce phénomène d'adhésion est problématique lors des opérations de micromanipulation qu'elles soient avec contact car l'objet aura tendance à rester collé au préhenseur ou sans contact où l'objet sera difficile à détacher de la surface. Dans les deux cas, les risques d'imprécision sont augmentés. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler les forces de surface pour mieux contrôler les procédés de micromanipulation. Pour contrôler les



forces de surface, l'approche la plus couramment retenue consiste à identifier les caractéristiques inhérentes à ces surfaces. Cependant, il s'avère difficile d'identifier et de caractériser tous les matériaux utilisés dont les propriétés sont grandement dépendantes des conditions environnementales difficilement identifiables. Toutefois, l'approche la plus prometteuse consiste à modifier la surface par des procédés physiques ou chimiques afin d'obtenir les propriétés souhaitées.

Dans le cadre de nos travaux, nous proposons de maîtriser les propriétés de surface des micro-objets et des systèmes de manipulation en milieu liquide. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser les fonctionnalisations chimiques de surface dépendantes du pH du milieu. Elles pourront donc être sous leur forme neutre ou leur forme électriquement chargée en fonction du pH utilisé. Les charges électriques ainsi créées pourront donc générer des forces électrostatiques contrôlées capables de piloter le comportement des micro-objets immergés. Ce manuscrit se compose de quatre chapitres, d'une introduction et d'une conclusion. Dans le premier chapitre, nous présenterons les principaux principes physiques du monde micrométrique et en particulier les forces surfaciques. Nous aborderons également l'état de l'art des systèmes de micromanipulation avec et sans contact.

Dans le deuxième chapitre, nous détaillerons les méthodes de modification chimiques de surface que nous avons utilisées lors de nos travaux expérimentaux ainsi que les outils de caractérisation couramment employés, et en particulier la microscopie à force atomique au cœur de nos travaux.

Nous traiterons, dans le troisième chapitre, de la modélisation des interactions de type électrostatique entre un micro-objet et une surface. Nous aborderons de manière plus précise l'interaction entre une micro-sphère et un plan par une approche liée au modèle de la double couche électrique. Nous traiterons également des différents paramètres influant sur l'interaction tels que la nature du milieu de manipulation ou la taille des objets manipulés.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats expérimentaux obtenus sur des monocouches auto-assemblées et sur des dépôts par voie électrochimique. Nous avons caractérisé par mesure de force l'interaction entre des micro-sphères et des surfaces fonctionnalisées. Les forces expérimentales mesurées sont conformes aux ordres de grandeur issus de la modélisation. Nous aborderons, également dans ce chapitre, une autre application des fonctionnalisations de surface par dépôt électrochimique pour l'assemblage de micro-composants.

Pour terminer, nous synthétiserons les contributions scientifiques dans la conclusion générale, et nous présenterons quelques perspectives pouvant faire l'objet de futurs travaux de recherche.

# ÉTAT DE L'ART : LA MICROMANIPULATION

*Le micromonde est l'ensemble des objets ayant une taille inférieure au millimètre et supérieure au micromètre. Le micromonde regroupe donc trois ordres de grandeurs dimensionnels. Il est alors nécessaire de prendre en considération les lois physiques régissant le comportement d'objets à ces échelles. Pour cela nous allons dans un premier temps aborder la physique liée au micromonde et les différentes forces mises en jeu. Puis dans un second temps, nous verrons les techniques de manipulation qui repose sur l'exploitation de ces forces.*

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Enjeux des microsystèmes</b>	<b>4</b>
1.1.1	Apport de la miniaturisation	4
1.1.2	Intégration 3D	5
1.1.3	Micromanipulation	6
1.1.4	Approche proposée	7
<b>1.2</b>	<b>Physique du micromonde</b>	<b>7</b>
1.2.1	Principe de l'effet d'échelle	7
1.2.2	Interactions de van der Waals	9
1.2.3	Interactions de la double couche électrique	14
1.2.4	Théorie DLVO	22
<b>1.3</b>	<b>Méthodes de micromanipulation</b>	<b>25</b>
1.3.1	Micromanipulation avec contact	25
1.3.2	Micromanipulation sans contact	27
1.3.3	Caractéristiques principales des différentes techniques de manipulation	36
<b>1.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>38</b>

---

## 1.1/ ENJEUX DES MICROSYSTÈMES

Dans son désormais célèbre discours de 1959 à Caltech (USA), "There's plenty of room at the bottom" [58], Richard Feynman incite la communauté scientifique à s'intéresser au micromonde et nanomonde, c'est-à-dire aux échelles micro et nanométriques. En 2014, 55 ans après ce discours, le marché mondial des microsystèmes représente plusieurs milliards de dollars et est en constante augmentation (figure 1.1). Les estimations prévoient une expansion du marché à hauteur d'un milliard de dollars par an principalement due aux appareils grand public comme les smartphones ou les tablettes tactiles mais également au secteur automobile.

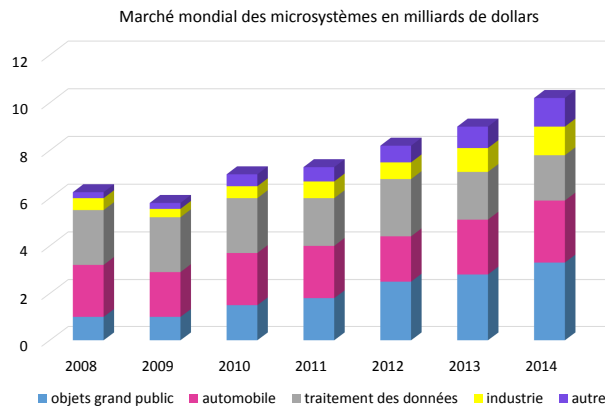


FIGURE 1.1: Evolution du marché des microsystèmes entre 2008 et 2014 en milliards de dollars, issue d'une étude menée par IHS, entreprise professionnelle d'analyse économique.

### 1.1.1/ APPORT DE LA MINIATURISATION

Aujourd'hui, les micro et nanomondes ont une place très importante dans les activités scientifiques mais aussi industrielles. L'un des premiers avantages de la miniaturisation est la mise en place de microsystèmes qui apportent un gain de volume et de masse pour une fonction équivalente par rapport aux anciens systèmes. Ils permettent également d'insérer plus de fonctions dans un même volume, comme l'illustre la figure 1.2. En effet, l'exemple du téléphone portable est très parlant puisqu'en une trentaine d'années, il ne pèse plus qu'environ 2% de son poids initial, passant ainsi de plusieurs kilos à une centaine de grammes. En parallèle, une quantité énorme de fonctionnalités ont été ajoutées (gps, wifi, appareil photo, montre, agenda...).

On note également une réduction de la consommation énergétique des systèmes une fois leur taille réduite [175]. La réduction du coût de production des microsystèmes est aussi mise en avant en raison des techniques de fabrications collectives qui permettent de réduire le coût unitaire des pièces, toutefois, ceci n'est valable que pour des grands volumes de production [25]. La robustesse des microsystèmes est également plus importante que celle des systèmes macro [179]. Ceci est en partie dû à l'utilisation de matériaux monocristallins pour leur réalisation [118].

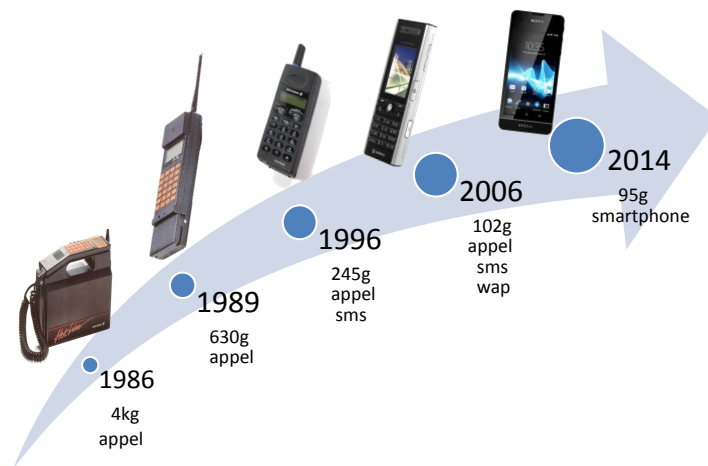


FIGURE 1.2: Evolution du poids et des fonctionnalités des téléphones portables.

### 1.1.2/ INTÉGRATION 3D

Les technologies de réalisation de MEMs (Microsystèmes ElectroMécaniques), mises au point par l'industrie de la micro et nano électronique, sont un élément de la compétitivité industrielle d'aujourd'hui. Ainsi, ces technologies plus rapides et moins chères, incluant toujours plus de fonctionnalités conditionnent les progrès de nombreux secteurs industriels allant de la gestion de l'énergie aux technologies de la santé. La loi de Moore qui prévoit un doublement bisannuel de l'intégration des composants peut être présentée par deux voies complémentaires. La première est, comme nous l'avons vue à la page précédente, la voie de la miniaturisation "More Moore". La seconde est celle de la diversification "More than Moore" qui tend à intégrer plus de fonctionnalités dans une même puce indépendamment du degré de miniaturisation [27]. Parmi les voies d'optimisation potentielle, on note

l'intégration 3D [74]. En effet, alors qu'actuellement les procédés génèrent des systèmes plans, l'intégration 3D est un procédé qui consiste à optimiser l'assemblage des puces en exploitant de nouveaux procédés d'interconnexion pour conduire à des systèmes plus compacts [26] (figure 1.3). Afin de pouvoir réaliser ces dispositifs il est nécessaire contrôler la manipulation et le collage des différents sous-ensembles qui les constituent. Il est donc primordial de s'intéresser à la manipulation des micro-objets dans le but de les déplacer, de les positionner et de les assembler pour réaliser un micro-assemblage.

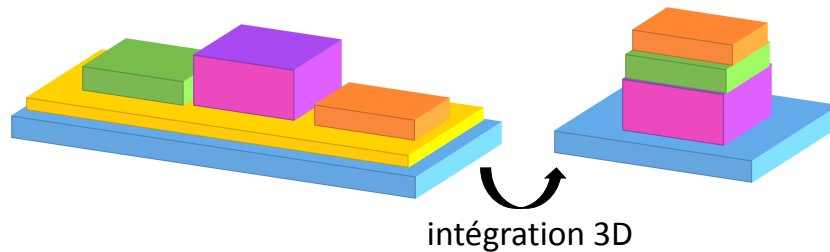


FIGURE 1.3: Schéma du principe de l'intégration 3D de micro-composants.

Les travaux présentés dans ce manuscrit proposent des solutions visant à améliorer les moyens de manipulation des micro-objets pouvant être appliqués à l'intégration 3D ou à tout autre dispositif nécessitant des opérations de micro-assemblage.

### 1.1.3/ MICROMANIPULATION

L'essor des nouvelles technologies de la communication, requiert des caractéristiques menant à la miniaturisation toujours plus importante des composants. Il est en particulier nécessaire de pouvoir déplacer et positionner ces micro-composants en vue de les assembler. La micromanipulation est définie par l'ensemble des moyens visant à manipuler les objets dont la taille caractéristique est de quelques centaines de nanomètres à un millimètre. Or, à l'échelle du micromètre, les forces prépondérantes appliquées à l'objet sont sensiblement différentes de celles à l'échelle métrique. Dans le « micro-monde », les effets de surface comme les forces électrostatiques deviennent prépondérants devant les effets volumiques comme le poids, a contrario du « macro-monde », regroupant les objets d'une taille supérieure au millimètre. La micromanipulation peut être réalisée avec ou sans contact. Ces termes font référence à la présence ou non de contacts physiques directs entre le manipulateur et l'objet à manipuler.

Des différences majeures existent concernant la manipulation et l'assem-

blage des objets dans le macro et le micromonde. Ces différences sont liées aux principes physiques mis en jeu, aux interactions entre les objets, à la précision de positionnement requise, et également au type de procédé de solidarisation.

Une différence importante entre le macro et le micromonde est la précision du positionnement requise. Dans le macromonde, cette précision est de l'ordre du millimètre pour les robots d'assemblage en série alors qu'elle est de l'ordre du micromètre dans le micromonde. Des stratégies dites de commande par boucle fermée sont alors nécessaires pour compenser les erreurs cinématiques et les facteurs environnementaux comme le bruit thermique. Pour améliorer la précision lors du positionnement et de la manipulation d'autres méthodes sont jointes comme par exemple des capteurs de haute précision qui permettent d'obtenir une précision inférieure à la centaine de nanomètres [159] [137].

Une autre différence importante entre l'assemblage dans le macromonde et le micromonde est due à la nature des interactions prédominantes. En contraste avec l'assemblage conventionnel où les forces gravitationnelles dominent, dans le micromonde les forces de surface comme les forces de van der Waals, les forces électrostatiques ou de tension de surface deviennent prépondérantes. Les objets ont alors tendance à adhérer aux systèmes de manipulation sous l'effet des forces d'adhésion ou bien à être propulsés par les forces d'accélération dues à leur faible inertie. La modification de ces comportements nécessite la réalisation de méthodes robotiques de manipulation adaptées à ce paradigme. Nous aborderons dans la deuxième partie de ce chapitre différentes techniques de micromanipulation avec et sans contact.

#### 1.1.4/ APPROCHE PROPOSÉE

Dans le cadre de nos travaux, nous proposons de nous affranchir de ce phénomène d'adhésion du à l'effet d'échelle. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser les fonctionnalisations chimiques de surface qui permettent de contrôler les forces de surfaces en les modifiant. Les forces d'interactions mises en jeu dans ce phénomène sont détaillées dans les parties suivantes.

## 1.2/ PHYSIQUE DU MICROMONDE

### 1.2.1/ PRINCIPE DE L'EFFET D'ÉCHELLE

La nature a réparti l'ensemble de ses éléments dans un espace allant de l'ångström à plusieurs mètres. En effet chaque élément vivant est constitué

d'un ensemble d'atomes composant des acides aminés composant eux mêmes des protéines qui conduisent à un organisme vivant dans son ensemble (figure 1.4). Les avancées scientifiques et techniques permettent aujourd'hui d'appréhender cet enchaînement dimensionnel. Ainsi, deux approches sont possibles pour générer un microsysteme capable d'effectuer une fonction (actionnement, mesure, thérapie, régulation...); l'approche bottom-up qui part du plus petit élément vers la constitution d'un système complet et l'approche top-down où l'on décompose un système complexe en éléments détaillés [170] [144]. Que l'on choisisse l'une ou l'autre des approches, il est nécessaire de prendre en compte les difficultés liées à chaque dimension. En effet, les effets prédominants au nanomonde ou au macromonde sont différents de ceux qui sont rencontrés dans le micromonde [95] [160] [3]. On ne peut donc pas directement utiliser les connaissances acquises sur les manipulateurs macroscopiques, ni l'émergence des nanotechnologies pour déterminer les choix les plus adaptés à la manipulation de micro-objets. Popa [35] a réalisé une étude qui montre distinctement les différences entre les différentes échelles, que ce soit au niveau technologique ou au niveau physique. Cette étude est résumée dans le tableau 1.1.

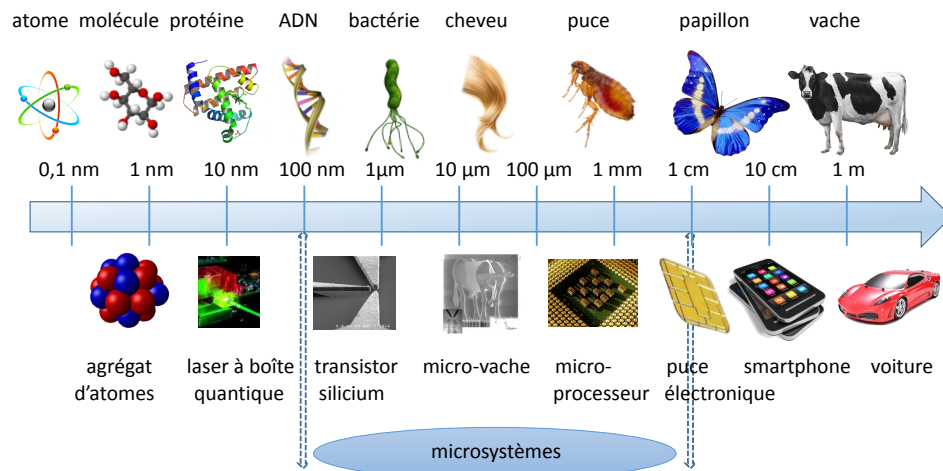


FIGURE 1.4: Échelle des dimensions et comparaison entre le vivant et les technologies.

Les effets négligeables macroscopiquement deviennent importants à l'échelle microscopique. Les lois de réduction d'échelle modifient les rapports entre les différents types de force, bouleversent les équilibres physiques et modifient les comportements de la matière. Cela conduit à dire que la miniaturisation ne se restreint pas seulement à la résolution de problèmes d'ordre

Échelle	Macro	Micro	Nano
Positionnement	Facile	Difficile	Très difficile
Vitesse	m/s ou cm/s	mm/s ou $\mu\text{m/s}$	nm/s
Force dominante	Gravité et friction	Forces de surface	Forces moléculaires
Préhenseur	Mécanique	Micro-mécanique ou sans-contact	Sans-contact

TABLEAU 1.1: Comparaison des méthodes de manipulation entre les macro, micro et nanomonde [35].

technologique liés à la fabrication d'objets à une échelle qui nécessite une instrumentation et un savoir-faire spécifiques [113] [50]. La physique de la miniaturisation soulève des problématiques scientifiques propres. Les lois de variation de quelques grandeurs physiques en fonction des dimensions, sont communément appelées "lois d'échelle". L'étude de ces données met en évidence l'un des problèmes majeurs lié au micromonde [167] qui rend difficile les manipulations des micro-objets [2]. En effet, les forces surfaciques deviennent prédominantes face aux forces volumiques. En pratique, cet effet se traduit par l'adhésion des micro-objets aux surfaces ou aux pinces qui les manipulent [54] [124].

## 1.2.2/ INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Les forces de van der Waals ont lieu entre des dipôles induits ou permanents. Les interactions sont le résultat du champ électrique par un dipôle sur un second dipôle. La force de van der Waals correspond à la somme de trois interactions (Debye, Keesom, London) dont on peut donner l'expression sous forme d'une énergie potentielle [33].

### 1.2.2.1/ A L'ÉCHELLE ATOMIQUE

Afin d'appréhender l'origine des forces attractives de van der Waals, il est nécessaire d'aborder les interactions individuelles entre molécules.

#### L'INTERACTION D'INDUCTION OU DE POLARISATION

La première interaction dite d'induction ou de polarisation s'effectue entre une particule polaire et une particule non-polaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique de la particule polaire [84] [108]. L'expression de l'éner-



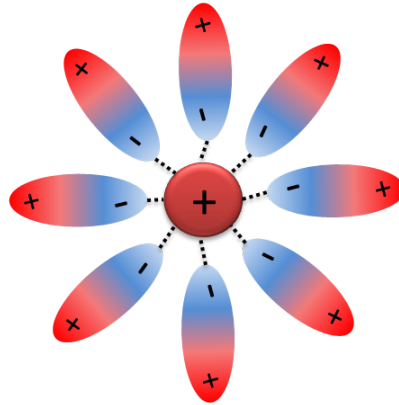


FIGURE 1.5: Schéma de l'interaction de polarisation.

gie potentielle  $\phi_D$  entre un dipôle permanent et un dipôle induit correspond à l'équation de Debye (1.1) et s'écrit :

$$\phi_D = -\frac{\alpha_{e2}\mu_1^2 + \alpha_{e1}\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2}d^{-6}, \quad (1.1)$$

où  $\alpha_e$  est la polarisabilité électronique,  $\mu$  le moment dipolaire,  $d$  la distance entre les particules et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Les indices 1 et 2 correspondent respectivement à la particule polaire et à la particule non polaire. Cette interaction est toujours attractive.

#### L'INTERACTION D'ORIENTATION

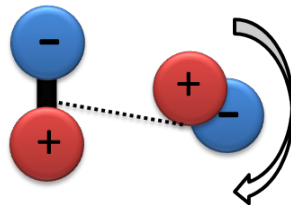


FIGURE 1.6: Schéma de l'interaction d'orientation.

L'interaction d'orientation s'effectue entre deux dipôles permanents, c'est-à-dire deux particules polaires. En l'absence d'effets extérieurs comme par

exemple l'agitation thermique, les dipôles ont tendance à s'aligner [168] [84]. L'expression de l'énergie potentielle  $\phi_K$  entre deux dipôles permanents correspond à l'équation de Keesom (1.2) et s'écrit :

$$\phi_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{K_B T (4\pi\epsilon_0)^2} d^{-6}, \quad (1.2)$$

avec  $K_B$ , la constante de Boltzmann et  $T$ , la température absolue. Cette interaction peut être attractive ou répulsive puisqu'elle révèle un changement de signe de la charge des particules.

### L'INTERACTION DE DISPERSION

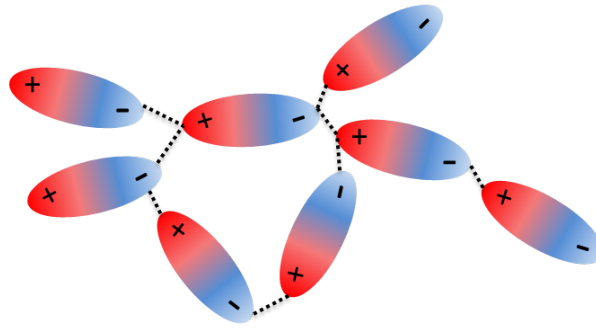


FIGURE 1.7: Schéma de l'interaction de dispersion.

L'interaction de dispersion s'effectue entre deux dipôles induits, c'est-à-dire entre deux particules non-polaires [68]. Ces particules non-polaires ont un moment dipolaire moyen nul, mais à chaque instant  $t$ , un moment dipolaire instantané non nul est créé par la non-homogénéité de distribution des électrons. L'expression de l'énergie potentielle  $\phi_L$  entre deux dipôles induits correspond à l'équation de London (1.3) et s'écrit :

$$\phi_L = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha_{e1}\alpha_{e2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} d^{-6}, \quad (1.3)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la constante électronique d'absorption. Cette interaction est toujours attractive [24].

## SYNTHÈSE DES INTERACTIONS

Toutes les équations données précédemment correspondent à l'expression des énergies entre les particules dans le vide. On remarquera que toutes ces équations dépendent de la distance à la puissance  $(-6)$ , la portée de l'interaction est donc assez faible. On constate également que les interactions d'induction et de dispersion sont toujours attractives, à l'inverse de l'interaction d'orientation qui peut être répulsive ou attractive. De plus, l'ensemble de ces trois interactions formant la force de van der Waals, on peut conclure que celle-ci est anisotrope puisqu'elle dépend d'un paramètre d'orientation. L'équation de l'énergie potentielle de van der Waals peut donc s'écrire :

$$\phi_{VDW} = \phi_D + \phi_K + \phi_L. \quad (1.4)$$

$$\phi_{VDW} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( 2\alpha_e \mu^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k_B T} + \frac{3}{4} h\nu\alpha_e^2 \right) d^{-6}. \quad (1.5)$$

Pour un système défini on pourra écrire :

$$\phi_{VDW} = -\frac{C_{VDW}}{d^6} \quad (1.6)$$

où  $C_{VDW}$  s'exprime en  $J.m^6$ .

Parmi les trois interactions c'est en général l'interaction de London qui prédomine dans le vide, car c'est la seule à être toujours présente, quelle que soit la particule considérée. Toutefois, ce n'est pas le cas dans un solvant très polaire comme l'eau [169]. Les interactions de van der Waals jouent un rôle important dans divers phénomènes comme l'adsorption et l'agrégation des particules en phase aqueuse [171] et ont aussi une influence sur les propriétés comme la solubilité des gaz et des liquides.

## 1.2.2.2/ A L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE

Après nous être intéressés à la force de van der Waals à l'échelle atomique, nous pouvons maintenant l'étudier à l'échelle micrométrique, où il n'est plus question de molécules ou de particules mais de solides que nous appellerons par la suite : "objet".

## LA THÉORIE DE HAMAKER

La théorie développée par Hamaker [68] consiste à calculer l'énergie potentielle de van der Waals entre deux objets en additionnant les interactions de

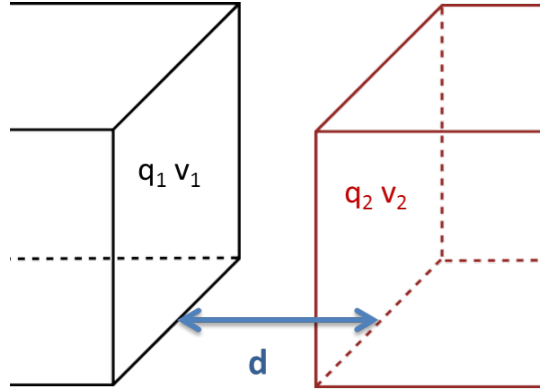


FIGURE 1.8: Schéma de deux objets cubiques en interaction.

toutes les paires de molécules des surfaces selon le principe de superposition. En prenant l'exemple de l'interaction dans le vide de deux objets à face carrée dont le volume est semi-infini, et séparés par une distance  $d$ , comme le montre la figure 1.8, on obtient l'équation de l'énergie potentielle de van der Waals  $\Phi_{VDW}$  suivante :

$$\Phi_{VDW} = \int_{v_1} \int_{v_2} \phi_{VDW} q_1 q_2 dv_1 dv_2, \quad (1.7)$$

avec  $q_1 q_2$ , la densité en nombre d'atomes de chaque objet,  $v_1$  et  $v_2$  leur volume respectif, ce qui donne :

$$\Phi_{VDW} = -\frac{A}{12\pi} d^{-2}, \quad (1.8)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker exprimée en Joules. Elle est donnée par l'équation (1.9) :

$$A = \pi^2 C_{VDW} q_1 q_2. \quad (1.9)$$

Elle tient compte des propriétés moléculaires des objets en interaction [172]. Elle varie aux environs de  $10^{-19} J$  pour des interactions dans le vide.

Dans le cas d'une interaction sphère/plan [72] (figure 1.9), le plan étant considéré semi-infini, on obtiendra alors l'équation (1.10) :

$$\Phi_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{r}{d} + \frac{r}{2r+d} + \ln\left(\frac{d}{2r+d}\right) \right] \quad (1.10)$$

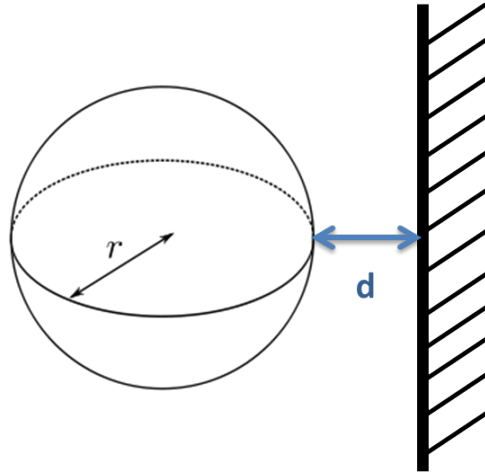


FIGURE 1.9: Schéma d'une sphère en interaction avec une surface.

où  $r$  est le rayon de la sphère et  $d$  la distance entre la sphère et le plan.

Cette équation est simplifiable par la méthode de DeJarguin [129] si le rayon de courbure de la sphère est nettement supérieur à la distance  $d$  qui sépare les deux objets :

$$\Phi_{VDW} = -\frac{Ar}{6d} \quad (1.11)$$

Une des applications bien connue des interactions de van der Waals est le système adhésif des pattes du gecko. Des zones en lamelles constituées de millions de poils appelés setae recouvrent les doigts des geckos comme l'illustre la figure 1.10. Les extrémités de chacun de ces poils forment une spatule. Le rôle de ces spatules est d'épouser parfaitement les surfaces [8]. De ce fait, les interactions entre les spatules et la surface étant inférieures au nanomètre, les forces de van der Waals suffisamment significatives sur une si courte distance permettent au gecko d'adhérer sur toutes les surfaces ; hydrophiles ou hydrophobes et même sous l'eau. Aujourd'hui, les chercheurs tentent de reproduire ces micro-structures pour créer un système adhésif [55] [86] [182].

### 1.2.3/ INTERACTIONS DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

Les surfaces chargées, placées en milieu liquide, sont en général en contact avec des électrolytes, ce qui aboutit à une redistribution non uniforme des

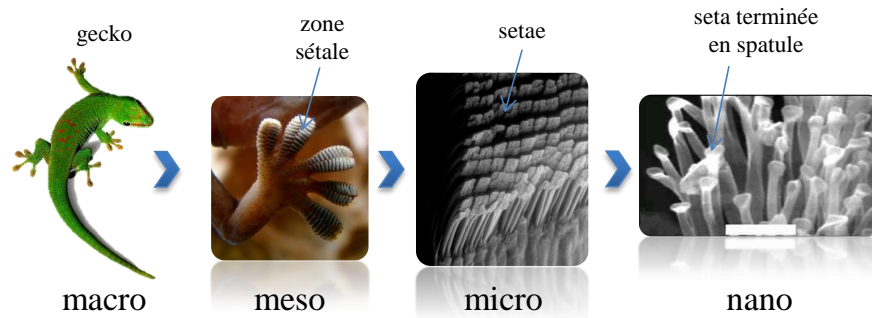


FIGURE 1.10: Système adhésif du gecko.

ions. Cette redistribution est gouvernée par les interactions électrostatiques et par l'agitation thermique à l'origine du phénomène de diffusion. Cette apparition de charge à l'interface est due (i) aux différences d'affinités électroniques des électrons et des ions de chaque phase, (ii) à l'ionisation des groupes fonctionnels de la surface, (iii) aux phénomènes physiques qui retiennent les ions.

### 1.2.3.1/ MODÈLE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRONIQUE ET POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE À L'INTERFACE D'UNE SURFACE CHARGÉE

Lorsque l'on place une surface chargée dans une solution contenant des ions, le comportement des ions est alors influencé. Ce phénomène est représenté par un potentiel électrostatique  $\psi$ . Plusieurs modèles de l'interface ont été proposés dans la littérature, le premier est celui d'Helmholtz, ensuite amélioré par Gouy et Chapman et enfin Stern.

#### MODÈLE D'HELMHOLTZ (1879)

Le plus simple est le modèle d'Helmholtz. Les ions de la solution, ayant une charge inverse à la surface chargée, subissent une attraction et forment une couche compacte dite couche d'Helmholtz (figure 1.11.a). Le potentiel électrostatique  $\psi$  décroît alors linéairement d'un  $\psi_0$  à la surface à un  $\psi_H$  à l'extérieur de la couche compacte. C'est un modèle de type condensateur qui ne tient pas compte de l'agitation thermique des ions [61] [41] [152].

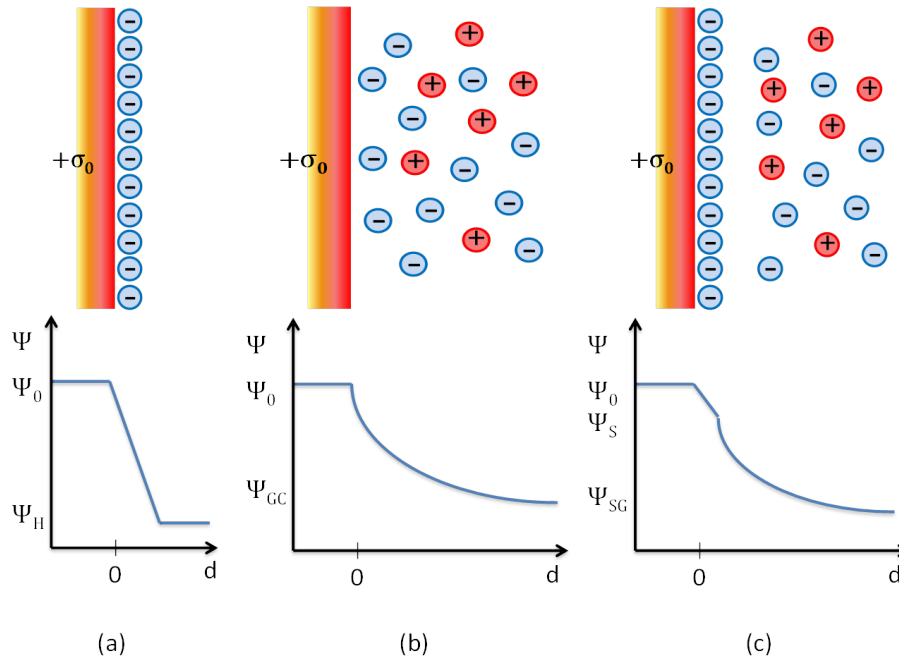


FIGURE 1.11: Les différents modèles de la distribution de charge à proximité d'une surface chargée : a) le modèle d'Helmholtz, b) le modèle de Gouy-Chapman, c) Le modèle de Stern.

### MODÈLE DE GOUY-CHAPMAN (1913)

Le second modèle (figure 1.11.b) a été mis au point par Gouy et Chapman [163] [166]. L'agitation thermique est prise en compte mais pas l'arrangement des ions très proches de la surface. Les ions sont entièrement représentés en couche diffuse [12]. Le potentiel électrostatique  $\psi$  décroît exponentiellement le long de cette couche diffuse de  $\psi_0$  à la surface jusqu'au potentiel  $\psi_{GC}$  puis à un  $\psi$  nul au coeur de la solution [76].

### MODÈLE DE STERN (1924)

Le dernier modèle est celui conçu par Stern puis complété par Grahame [63]. Il combine les deux modèles précédents et est le modèle communément admis aujourd'hui (figure 1.11.c). La couche d'ions compacte proche de la surface prend le nom de couche de Stern, puis on trouve une seconde couche diffuse. Cette seconde couche est composée de co-ions (ions de même charge que la surface) et de contre-ions (ions de charge opposée à la surface). Les co-ions

subissent deux phénomènes, (i) une répulsion due à la charge de la surface, (ii) une attraction due à la couche compacte de contre-ions. Les contre-ions subissent également deux phénomènes, (i) une attraction due à la charge de la surface, (ii) une répulsion due à la couche compacte de Stern. De plus, l'agitation thermique donne à cette couche diffuse des propriétés complexes. La couche diffuse est plus concentrée en contre-ions qu'en co-ions. Le retour à l'équilibre électrique se fait progressivement jusqu'au coeur de la solution. C'est le modèle nommé "double couche électrique". Au niveau du potentiel électrostatique, on note une décroissance linéaire au travers de la couche de Stern de  $\psi_0$  à  $\psi_S$  puis une décroissance exponentielle jusqu'à  $\psi_{SG}$ . Enfin, un retour à l'équilibre électrique au coeur de la solution se fait progressivement. Le rôle de la double couche est de rétablir de manière progressive l'équilibre électrique perturbé par la mise en place de la surface chargée au sein de la solution [71].

### 1.2.3.2/ ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

Après avoir eu un aperçu qualitatif de la double couche électrique, il est intéressant de regarder la répartition quantitative du potentiel électrostatique à l'aide de l'équation de Poisson-Boltzmann (1.12). Elle permet d'établir la relation entre la distribution spatiale du potentiel électrostatique et la concentration en ions [107] [131] [106] :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{K_b T}\right) \quad (1.12)$$

avec  $\psi$  le potentiel électrostatique,  $\epsilon_r$  la permittivité relative du milieu,  $e$  la charge élémentaire,  $n_i^0$  le nombre d'ions  $i$  par unité de volume,  $z_i$  la valence associée à l'ion  $i$ .

Dans le cas d'une plaque considérée comme une surface infinie, en définissant un système de coordonnées  $x, y, z$  avec  $x$  perpendiculaire à la plaque, le potentiel électrostatique  $\psi$  varie seulement selon  $x$  et donc le laplacien  $\nabla^2$  peut s'écrire  $d^2/dx^2$ . L'équation de Poisson-Boltzmann est une équation non-linéaire qui peut être simplifiée à l'aide de quelques approximations présentées ci-après [136].

### 1.2.3.3/ APPROXIMATION DE DEBYE-HÜCKEL

Lorsque le potentiel électrostatique est faible dans la double couche, c'est-à-dire que l'énergie électrique est inférieure à l'énergie thermique ( $|z_i e \psi| < K_B T$ ), on peut écrire l'équation (1.12) en ne gardant que les premiers termes



de l'expansion :

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \left( \sum_i n_i^0 z_i e - \sum \frac{n_i^0 z_i^2 e^2 \psi}{k_B T} \right). \quad (1.13)$$

Le premier terme de l'expansion doit être égal à 0 pour conserver l'électroneutralité de la solution, on peut réécrire l'équation (1.13) de la manière suivante :

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = \left( \frac{\sum_i n_i^0 z_i^2 e^2}{\epsilon_0\epsilon_r K_B T} \psi \right) = \kappa^2 \psi, \quad (1.14)$$

où  $\kappa$  est égal à :

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0\epsilon_r K_B T} \right)^{1/2}. \quad (1.15)$$

Cette approximation qui permet de linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann est nommée l'approximation de Debye-Hückel [48].

L'inverse de  $\kappa$ , c'est-à-dire  $\kappa^{-1}$  caractérise l'épaisseur de la double couche électrique et est nommé la longueur de Debye  $\lambda_D$ .

De plus comme :

$$n_i^0 = C_i N_A \quad (1.16)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro, on peut écrire la longueur de Debye  $\lambda_D$  :

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0\epsilon_r k_B T}{2e^2 N_A I} \right) \quad (1.17)$$

Elle varie en fonction de la force ionique  $I$  de la solution, équation (1.18) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (1.18)$$

avec  $C_i$  la concentration en ions  $i$  en molaire.

Plusieurs valeurs caractéristiques de la longueur de Debye en fonction de la concentration en ions sont présentées dans le tableau 1.2.

L'équation (1.17) montre que lorsque la force ionique augmente la longueur de Debye, c'est-à-dire l'épaisseur de la double couche électrique diminue. Ce qui illustre le fait que l'augmentation de la force ionique diminue la portée

Concentration $C_i$ (mM)	Electrolyte (sel)	Longueur de Debye (nm)	Exemple
$10^{-4}$	1 :1	30,4	<i>NaCl</i>
1	1 :1	9,6	
$10^2$	1 :1	0,96	
$10^3$	1 :1	0,304	
$10^3$	2 :1 ou 1 :2	0,176	<i>CaCl<sub>2</sub></i> ou <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>
$10^3$	2 :2	0,152	<i>MgSO<sub>4</sub></i>
	aucun	960	eau (pH7)

TABLEAU 1.2: Valeurs caractéristiques de la longueur de Debye en fonction de  $C_i$  pour différents types d'électrolytes [150].

des forces électrostatiques.

Toutefois la plupart des systèmes ne répondent pas aux conditions de l'approximation de Debye-Hückel, il faut alors résoudre l'intégralité de l'équation de Poisson-Boltzmann. Cependant afin de simplifier les calculs, on peut considérer que les électrolytes de la solution sont symétriques en choisissant la valence des contre-ions qui ont une concentration supérieure aux co-ions et qui donc dominent le comportement de la double couche. On obtient alors :

$$\tanh\left(\frac{z\tilde{\psi}}{4}\right) = \tanh\left(\frac{z\tilde{\psi}_0}{4}\right) \exp(-\kappa x) \quad (1.19)$$

où,  $\tilde{\psi} = e\psi/\kappa_b T$  et  $\tilde{\psi}_0 = e\psi_0/\kappa_b T$  sont des potentiels réduits sans dimension.

Dans le cas où  $\psi_0$  est faible ou lorsque l'on se place loin de la surface on obtient :

$$\psi = \frac{4k_B T}{ze} \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa x) \quad (1.20)$$

et dans le cas où  $\psi_0$  est important ou que l'on est très proche de la surface, on obtient :

$$\psi = \frac{4k_B T}{ze} \exp(-\kappa x) \quad (1.21)$$

Nous avons présenté jusqu'ici le principe général de la double couche électrique. Nous allons désormais nous intéresser plus particulièrement au cas d'une sphère chargée dans un liquide ionique.

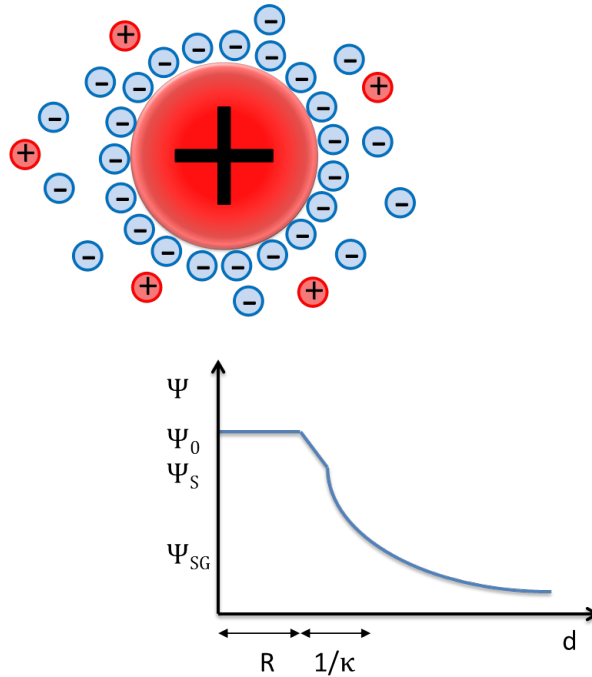


FIGURE 1.12: Double couche électrique et distribution du potentiel autour d'une sphère chargée.

#### 1.2.3.4/ MODÈLE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRONIQUE ET POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE À L'INTERFACE D'UNE SPHÈRE CHARGÉE

Le cas du plan infini reste un problème académique éloigné d'une situation de micromanipulation où les objets ont une taille finie. L'étude du potentiel autour d'une sphère peut permettre de mieux appréhender l'impact d'une double couche sur un micro-objet [22]. La figure 1.12 montre la répartition du potentiel électrostatique autour d'une sphère chargée ainsi que la représentation de la double couche électrique selon Stern [141].

Pour obtenir l'équation de Poisson-Boltzmann (1.22), on utilise les coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp \left( -\frac{z_i e \psi}{k_B T} \right) \quad (1.22)$$

avec  $r$  la position radiale.

L'approximation de Debye-Hückel (1.23) est alors :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \quad (1.23)$$

Les limites de cette approximation sont les mêmes que dans le cas du plan infini chargé. On obtient finalement  $\psi = \psi_0$  pour  $x = R$  et  $\psi = 0$  pour  $x = \infty$ , le potentiel électrostatique est donné par l'équation (1.24) :

$$\psi = \psi_0 \frac{R}{r} \exp(-\kappa(r - R)). \quad (1.24)$$

Si on ne peut pas se placer dans les conditions de l'approximation de Debye-Hückel, il n'existe pas d'autre méthode de simplification, il faut alors résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann numériquement.

#### 1.2.3.5/ PARAMÈTRES INFLUANT SUR LES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES

Certains éléments peuvent influencer sur les interactions électrostatiques, comme la force ionique : plus elle augmente, plus les interactions seront écartées et donc faibles. Mais aussi la rugosité : les aspérités ont une influence sur les interactions. Les déformations de surface, en particulier pour les matériaux ayant un module d'Young faible. La géométrie et la taille des objets impactent fortement les interactions électrostatiques.

#### 1.2.3.6/ POTENTIEL ZÊTA

Comme nous l'avons vu précédemment, les ions présentant une affinité particulière pour un objet chargé sont situés dans la couche de Stern et sont considérés immobiles par rapport à celle-ci. Les ions situés en dehors de la couche de Stern sont eux considérés mobiles et forment la couche diffuse. La limite entre la partie mobile et la partie immobile est définie selon des principes hydrodynamiques et est appelée plan de cisaillement. C'est au niveau de ce plan que les conditions limites de non glissement du fluide sont supposées s'appliquer, c'est-à-dire que l'on peut considérer sa vitesse comme nulle. Le potentiel au niveau du plan de cisaillement est appelé le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta  $\zeta$ . On identifie communément le potentiel zêta au potentiel de Stern  $\Psi_D$  car l'erreur de l'approximation est très faible [17]. Le potentiel zêta ne peut être mesuré directement, mais doit être déterminé à partir de grandeurs électrocinétiques telles que la mobilité électrophorétique. Pour mesurer la mobilité électrophorétique, on déplace une

particule chargée grâce à un champ électrique, ce principe s'appelle l'électrophorèse. La vitesse de déplacement de la particule correspond alors à la vitesse électrophorétique ( $v_e$ ). L'amplitude du champ électrique est définie comme la mobilité électrophorétique ( $u_e$  en  $m^2/V.s$ ). Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres et en particulier de la force ionique comme on l'a mentionné précédemment et du pH. En effet la surface change de polarité en fonction du pH en passant par un point de potentiel nul appelé le point isoélectrique (figure 1.13).

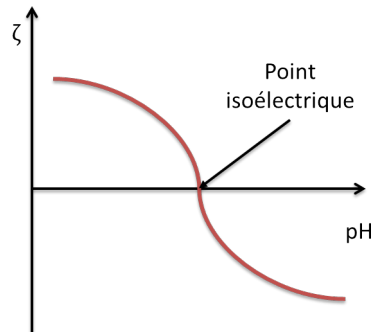


FIGURE 1.13: Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un électrolyte.

#### 1.2.4/ THÉORIE DLVO

La théorie DLVO proposée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek est conçue sur le principe d'additivité des énergies [11]. Elle rend possible l'addition des forces de van der Waals ( $\Phi_{VDW}$ ) et de la double couche électrique ( $\Phi_{EDL}$ ) pour obtenir une énergie totale  $\Phi_T$  :

$$\Phi_T = \Phi_{VDW} + \Phi_{EDL} \quad (1.25)$$

La théorie DLVO permet de prévoir s'il y aura attraction ou répulsion entre deux surfaces.

La figure 1.14 montre un profil typique du potentiel de l'interaction entre deux surfaces selon la théorie DLVO classique [129]. Ainsi la partie croissante du graphique correspond à une force totale attractive tandis que la partie décroissante correspond à une force répulsive. Les courbes en pointillés représentent les énergies de van der Waals et de la double couche électrique. La courbe en trait plein représente l'addition de ces deux énergies pour donner l'énergie totale. On note la présence de deux minima représentant des

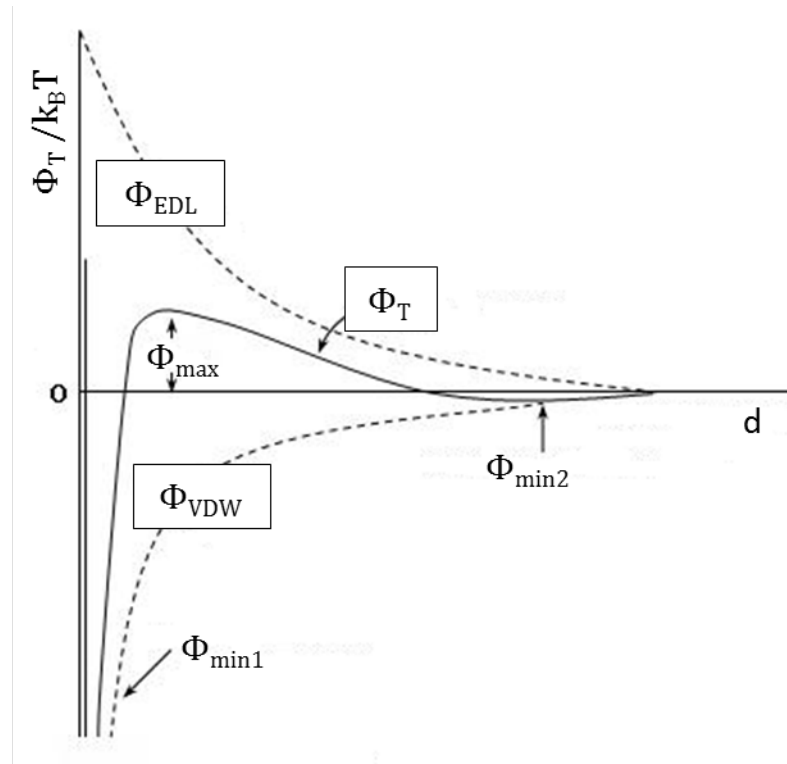


FIGURE 1.14: Profil de l'énergie potentielle totale entre deux surfaces selon la théorie DLVO

points stables, car les forces électrostatiques décroissent plus rapidement en fonction de la distance que les forces de van der Waals. Par exemple dans le cas d'une particule en interaction avec une surface, la lecture de ce graphique nous indique qu'à l'approche de la surface, la particule serait dans un premier temps attirée au niveau de  $\Phi_{min2}$ . Si l'énergie de la particule est suffisante pour se défaire de ce puits d'énergie, elle franchit ce passage pour subir une attraction maximale au niveau de  $\Phi_{max}$ . Si une nouvelle fois son énergie propre est supérieure, elle continue son chemin jusqu'à atteindre  $\Phi_{min1}$  représentant un puits attractif intense et théoriquement infini. Dans la pratique, la distance correspondant à  $\Phi_{min1}$  est limitée par l'interpénétration des corps représentée le plus souvent par un potentiel en exposant (-12) qui s'ajoute à l'équation (1.6).

### 1.2.4.1/ INTERACTIONS NON-DLVO

Les interactions non-DLVO viennent compléter la théorie DLVO classique qui ignore la nature des éléments qui composent le système.

### 1.2.4.2/ FORCE DE RÉPULSION DE BORN

La force de répulsion de Born a une courte portée et prend son origine dans la superposition des nuages d'électrons qui a lieu quand les surfaces sont très proches. Elle dépend fortement de la rugosité et de la géométrie des surfaces. L'énergie potentielle de Born dans le cas de l'interaction d'une particule avec une surface est donnée par l'équation (1.26) :

$$\Phi_{Born} = \frac{A_{123}\sigma_B^6}{7560} \left[ \frac{8r + (d-r)}{(2r + (d-r))^7} + \frac{6r - (d-r)}{(d-r)^7} \right] \quad (1.26)$$

avec  $\sigma_B$  le diamètre de collision de Born égal à  $0,5nm$ ,  $A_{123}$  la constante d'Hamaker du système.

L'interaction de Born est négligeable pour des distances de séparation supérieures à  $1nm$  [62].

### 1.2.4.3/ FORCE D'HYDRATATION

Les forces d'hydratation sont de très courte portée. Elles peuvent être attractives, répulsives et dépendent de la nature des molécules du solvant. L'attraction ou la répulsion de ces forces est liée au changement de la densité locale du fluide. Si l'interaction provoque un changement de densité du fluide alors la force sera attractive, dans le cas contraire elle sera répulsive [133].

### 1.2.4.4/ SYNTHÈSE DE LA THÉORIE DLVO

La taille des particules est un facteur qui influe sur les profils non-DLVO. Les énergies de van der Waals et de la double couche montrent un facteur de proportionnalité. Ainsi lorsque le rayon de la particule augmente, les minima et les maxima de l'énergie totale s'approfondissent. Le pH influence grandement la charge de surface. Lorsque le pH diminue les forces électrostatiques diminuent, tandis que les forces de van der Waals non dépendantes du pH gagnent en importance. La théorie DLVO considère des surfaces parfaitement planes et lisses. Il faut donc rester vigilant face aux résultats car les surfaces réelles contiennent généralement des aspérités.

Certaines méthodes de manipulation micrométrique exploitent les forces à distance ou bien les forces de contact mécanique, nous les détaillons dans la partie suivante.

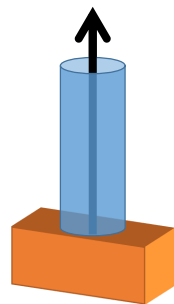
### 1.3/ MÉTHODES DE MICROMANIPULATION

Lorsque l'on choisit un principe de micromanipulation, certains paramètres doivent être pris en compte, comme la forme de l'objet à déplacer, l'orientation du manipulateur et l'environnement dans lequel l'opération est réalisée. A ces critères s'ajoutent un certain nombre de variables : les propriétés de surface, les forces spécifiques mises en jeu, la configuration et la forme de la surface d'interaction, le type de contrôle de force, la durée, la précision de placement de l'objet, la sensibilité aux forces adhésives et le milieu de manipulation (sec, liquide, vide).

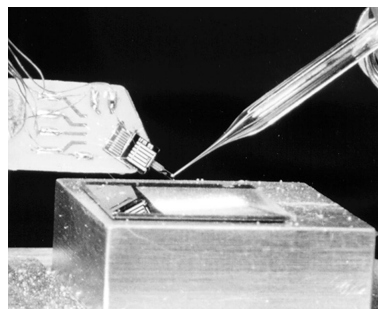
#### 1.3.1/ MICROMANIPULATION AVEC CONTACT

Il existe plusieurs méthodes de micromanipulation, que ce soit avec ou sans contact. En micromanipulation avec contact, le système de micromanipulation est en contact direct avec l'objet à déplacer. Il existe plusieurs systèmes comme par exemple la manipulation par dépression ou les micropinces que nous allons détailler maintenant.

##### 1.3.1.1/ MANIPULATION PAR DÉPRESSION.



(a) Préhenseur par dépression.



(b) Préhenseur par dépression de l'institut de technologie de Zurich [186].

FIGURE 1.15: Préhenseur par dépression : principe et système de l'institut de technologie de Zurich [186].



Les préhenseurs à dépression (figure 1.15(a)) sont les plus répandus dans l'industrie grâce à leur adaptabilité à une grande variété d'objets [66]. Le vide généré par une pompe permet la saisie de l'objet par le préhenseur. Zesch et al.[186] ont établi que les préhenseurs à dépression sont utilisables pour manipuler des micro-objets dont les dimensions sont supérieures à  $100 \mu\text{m}$  quelque soit leur géométrie (figure 1.15(b)). Mais, à l'échelle micrométrique, les phénomènes d'adhésion supplémentaires engendrés par le principe de succion nécessitent l'utilisation d'outils complémentaires pour relâcher l'objet [122]. La précision du positionnement des objets est également très limitée et les objets doivent montrer une résistance mécanique suffisante pour ne pas céder sous la pression. Ce type de préhension n'est également pas envisageable pour les matériaux poreux ou troués du fait de la déperdition de pression engendrée. Enfin, ce type de manipulation ne peut pas être utilisé dans un milieu sous-vide [81].

#### 1.3.1.2/ MANIPULATION PAR MICROPINCE

Le principe de la micropince consiste à saisir l'objet entre deux doigts par serrage (figure 1.16) .

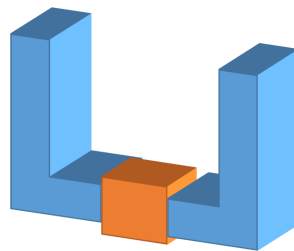


FIGURE 1.16: Principe d'une micropince mécanique.

Les micropinces sont des outils de préhension très utilisés. Il en existe plusieurs types qui peuvent être triés par le principe d'actionnement choisi. Les micropinces actionnées par un principe électrostatique [115] [158] (figures 1.17 et 1.18 ). Les micropinces actionnées par la pression d'un fluide, qu'elle soit pneumatique [10] [20] ou hydraulique [125] [119] ou encore par un actionneur piézoélectrique [77] ou thermique [110].

Les micropinces mécaniques sont utilisables avec tous types d'objets (figure 1.19), quelqu'en soit la nature (forme, opacité, conducteur) et sont généralement très reproductibles et ont une grande précision. Toutefois, les forces d'adhésion ont un impact perturbateur lors de la manipulation avec contact.

Afin de pouvoir manipuler les objets les plus fragiles et délicats, il est nécessaire d'utiliser une méthode permettant d'éviter au maximum les contacts mécaniques. Pour cela, des techniques de manipulation sans contact ont été développées.

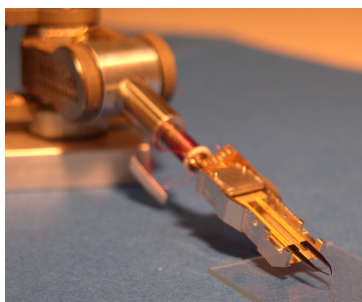


FIGURE 1.17: Micropinçe mécanique à actionnement piezoélectrique de Percipio Robotics, Besançon, France [77].

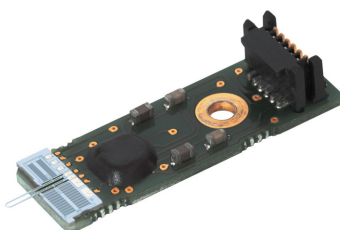


FIGURE 1.18: Micropinçe mécanique de la société FEMTO-TOOLS, Suisse.

### 1.3.2/ MICROMANIPULATION SANS CONTACT

Les techniques de manipulation sans contact sont variées et utilisent des forces agissant à distance impliquant des champs électrique, magnétique, optique ou encore acoustique. On retrouve également les systèmes de manipulation basés sur des principes fluidiques comme les coussins d'air. Ces différentes techniques ont leurs limites propres que ce soit l'ordre de grandeur des forces générées ou par la gamme d'objets manipulables. Nous allons détailler dans cette partie les différentes techniques selon leur principe de fonctionnement et leur utilisation principale.

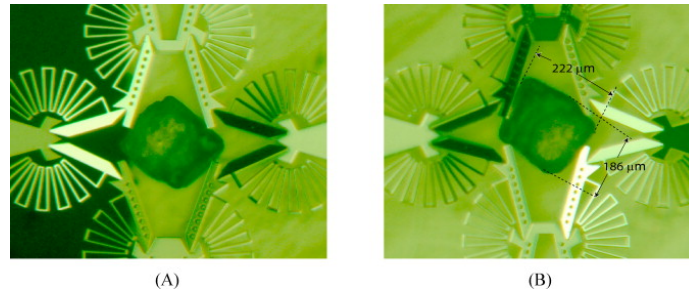
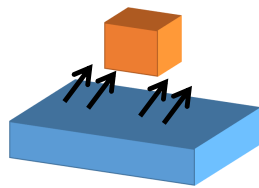


FIGURE 1.19: Micropince mécanique souple pour des objets à forme complexe de l'Université de Chicago, USA [94].

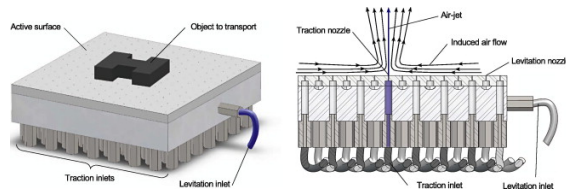
### 1.3.2.1/ LÉVITATION AÉRODYNAMIQUE

La lévitation aérodynamique met en jeu des flux d'air et se divise en deux catégories, les coussins d'air et la lévitation selon le principe de Bernoulli.

#### COUSSIN D'AIR



(a) Principe de la lévitation aérodynamique.



(b) Manipulateur aérodynamique de l'Institut Femto-ST, France [39].

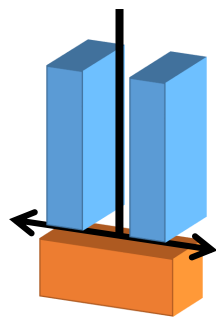
FIGURE 1.20: Manipulation aérodynamique : principe et système de l'Institut Femto-ST, France [39].

La première catégorie correspond à l'utilisation d'un flux s'opposant au poids de l'objet considéré sous forme d'un coussin d'air (figure 1.20(a)). Elle permet d'annuler les forces de frottement. De plus les jets d'air orientés permettent de déplacer l'objet dans la direction voulue. La figure 1.20(b) montre le manipulateur aérodynamique de l'Institut Femto-ST. Il permet de déplacer un objet de plusieurs millimètres à une vitesse d'une centaine de mm/s [39]. Mais ce type de manipulation ne peut pas être réalisé avec des matériaux poreux qui laisseraient trop passer l'air et donc engendreraient une déperdition de la force générée. De plus, ce type de manipulation est très instable pour les petits objets (inférieurs au mm) et donc difficilement

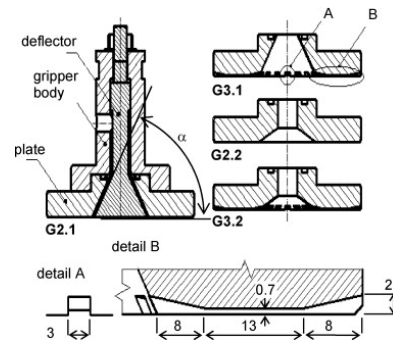
miniaturisable pour être utilisé dans le micromonde.

### LÉVITATION SELON LE PRINCIPE DE BERNOULLI

La seconde catégorie correspond à la mise en jeu du principe de Bernoulli. Un flux d'air est injecté au travers d'une buse placée sur une surface parallèle à celle de l'objet à manipuler. Le flux radial qui en découle subit une accélération qui provoque une chute de pression entre les deux surfaces. Ce principe est par exemple utilisé pour le transfert des wafers de silicium. La porosité du matériau est aussi un facteur limitant dans ce cas pour les mêmes raisons, de plus l'objet à manipuler doit être plat, comme les wafers cités en exemple pour que la génération du flux soit homogène et continue [173]. La figure 1.21(b) montre le manipulateur de Bernoulli de Dini de l'Université de Pise [43]. Il propose de la mise en série de buses pour déplacer des objets dont le poids se trouve entre 5 et 50N.



(a) Principe de la lévitation selon Bernoulli.



(b) Préhenseur de Bernoulli de l'Université de Pise, Italie [43].

FIGURE 1.21: Manipulation selon le principe de Bernoulli : principe et système de l'Université de Pise, Italie [43].

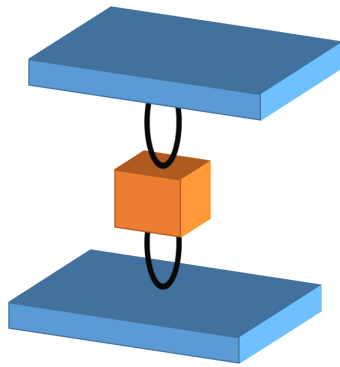
#### 1.3.2.2/ LÉVITATION ACOUSTIQUE

Une onde acoustique permet de générer une force capable de faire léviter et de déplacer un objet. Deux types de lévitation sont rencontrés, soit par onde stationnaire, soit en champ proche.

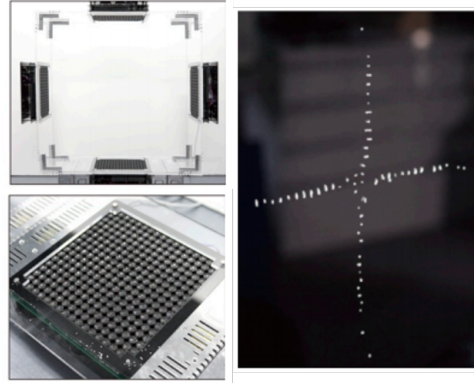
##### PAR ONDE STATIONNAIRE

La lévitation acoustique est obtenue au moyen d'ondes sonores stationnaires générées par des haut-parleurs (figure 1.22(a)). Yoichi Ochiai [128] *et al.*

sont parvenus à faire léviter mais aussi à déplacer des billes de polystyrène millimétriques dans les trois dimensions de l'espace de manière contrôlée (figure 1.22(b)). L'une des principales limites de ce type de manipulation est le poids de l'objet à manipuler. En effet les forces générées étant faibles, l'objet doit être très léger. Il n'y a pas de limite théorique connue de ce que la lévitation acoustique peut soulever. Cependant la technologie actuelle ne permet de soulever que quelques milligrammes [176] [31] [188].



(a) Principe de la lévitation acoustique par onde stationnaire.



(b) Lévitation acoustique par ultrasons de l'Université de Tokyo, Japon [128].

FIGURE 1.22: Manipulation acoustique par ultrasons : principe et système de l'Université de Tokyo, Japon [128].

### EN CHAMP PROCHE

La lévitation par champ proche est obtenue en remplaçant le réflecteur par le composant lui-même (figure 1.23(a)). La lévitation est alors obtenue par la mise en place de l'onde stationnaire sous le composant (figure 1.23(b)). [164] [70] [180] [104].

#### 1.3.2.3/ LÉVITATION OPTIQUE

La lévitation optique a été mise au point par Ashkin au début des années 70 [6]. Il a ainsi pu maintenir en lévitation des particules de  $5nm$  de diamètre par la pression lumineuse d'un laser. Cette lévitation est permise par les deux forces générées par la réflexion et la réfraction du faisceau sur l'objet. La première est orthogonale à la direction du faisceau et attire l'objet au centre du faisceau, tandis que l'autre lui est parallèle et dépend de l'indice de réfraction de l'objet (figure 1.24(a)).

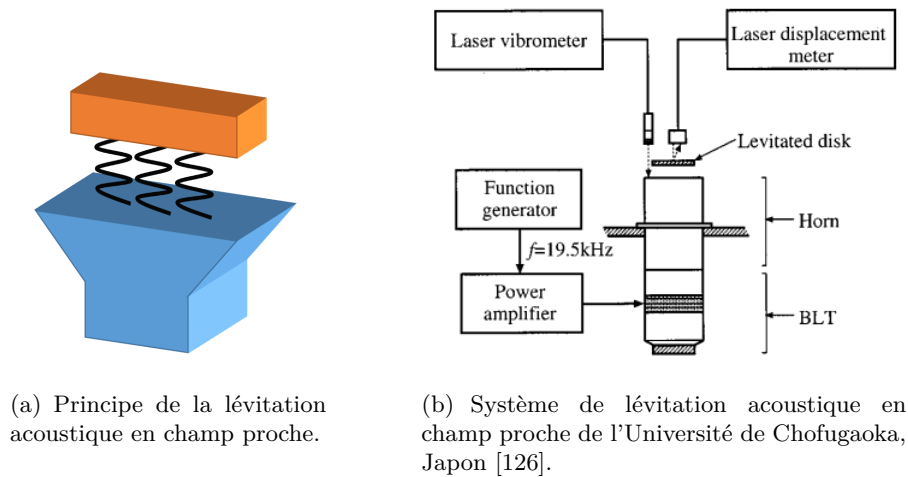


FIGURE 1.23: Manipulation acoustique en champ proche : principe et système de l'Université de Chofugaoka, Japon [126].

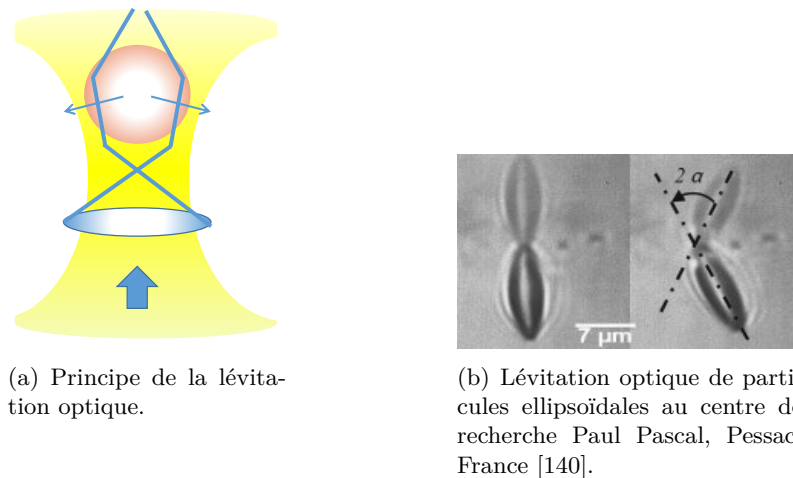
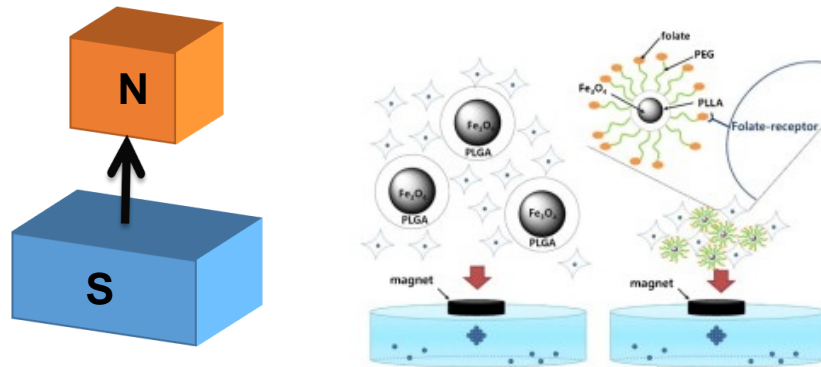


FIGURE 1.24: Manipulation par laser trapping : principe et système du centre de recherche Paul Pascal de Pessac, France [140].

Depuis quelques années, des essais sur des particules non sphériques [140] sont menés mais restent difficiles à mettre en place due aux faibles forces générées par ce type de lévitation (figure 1.24(b)). Des matériaux biologiques sont également manipulés par cette méthode, notamment des micro-algues [139]. Les forces générées sont faibles (de l'ordre du picoNewton) comparativement aux forces d'adhésion, les manipulations se font donc généralement en milieu liquide.

## 1.3.2.4/ ACTIONNEMENT MAGNÉTIQUE



(a) Principe de la lévitation magnétique.

(b) Utilisation de micro et nanoparticule d'oxyde de fer dans un champ magnétique pour traiter des cellules cancéreuses [100].

FIGURE 1.25: Manipulation par champ magnétique : principe et utilisation à l'université catholique de Corée [100].

L'actionnement magnétique à distance est fondé sur la génération d'une force sur le composant via un champ magnétique généré par des aimants permanents, comme des électroaimants ou des bobines (figure 1.25(a)) [116]. La capacité de déplacement de l'objet dépend de sa perméabilité relative  $\mu_r$ . Les effets ferromagnétiques (pour  $\mu_r \gg 1$ ) et de Meissner (pour  $\mu_r = 0$ ) génèrent des forces suffisamment importantes pour créer une lévitation du composant. La lévitation magnétique peut être électrodynamique, quand une force de Laplace est créée par l'interaction de deux champs magnétiques ou d'un champ magnétique et d'un courant. Elle est de plus en plus couramment utilisée dans le domaine biomédicale, par la facilité d'intégrer des parties ferromagnétiques aux cellules par simple adhésion d'anticorps (figure 1.25(b)) [100]. Cette méthode est très largement exploitée pour actionner à distance des micro-robots comme par exemple le robot MagPier qui est composé de nickel qui lui confère ses propriétés magnétiques. Il est manipulé par quatre bobines (figure 1.26) qui contrôlent précisément son déplacement à une vitesse de 71 mm/s [85]. Des travaux récents ont montré qu'il était possible de contrôler dynamiquement la trajectoire de ces particules [44]. La manipulation magnétique ne peut être utilisée qu'avec des matériaux magnétiques. De plus le déplacement sera fonction de la magnétisation de l'objet et du champ magnétique créé donc, plus l'objet sera petit, plus la magnétisation sera faible et donc plus la puissance du champ à fournir devra être importante [45].

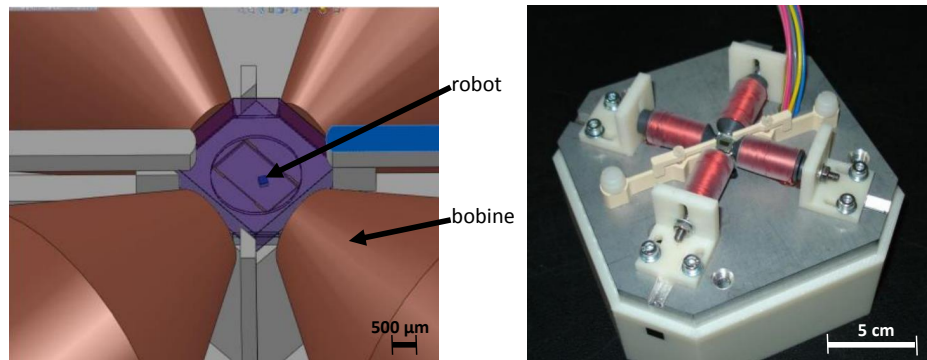


FIGURE 1.26: MagPier et son aire de jeux lors du challenge IEEE de 2010 [85].

#### 1.3.2.5/ ACTIONNEMENT ÉLECTROSTATIQUE

L'actionnement électrostatique peut être appliqué à des matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou diélectriques.

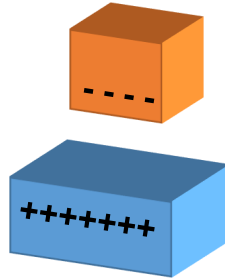
Un champ électrostatique génère une force permettant d'orienter et déplacer les objets.

Le champ électrique appliqué peut-être créé par une tension continue. Ceci donne lieu à une électrophorèse (figure 1.28(a)). Cette technique est aujourd'hui principalement exploitée en biologie pour séparer et caractériser des molécules chargées dans un gel selon leur pH isoélectrique respectif. Chaque constituant chimique ayant sa vitesse de déplacement fixée par sa charge électrique propre et sa masse moléculaire. En biologie, les électrophorèses sont faites dans des gels d'agarose pour réduire la polarisation de la double couche électrique (figure 1.28(b)).

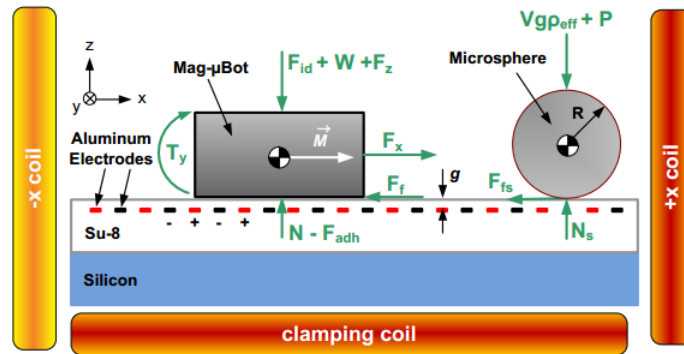
Le champ électrique peut aussi être non uniforme et être appliqué à un objet diélectrique (figure 1.29(a)). On parle alors de diélectrophorèse. Cette méthode est généralement mise en place en milieu liquide, on peut citer par exemple les travaux de Kharboutly *et al.* [90] pour manipuler une sphère d'une centaine de micromètres de diamètre (figure 1.29(b)).

La manipulation sans contact à actionnement électrostatique peut être couplée à d'autres méthodes de manipulation comme par exemple la manipulation magnétique. Sitti *et al* [51] ont montré qu'en utilisant une surface électrostatique combinée à un système magnétique, il est possible de déplacer et d'aligner individuellement différents micro-objets (figure 1.27(b)). Par ailleurs, une collaboration entre l'université de Patras en Grèce et l'université de Freiburg en Allemagne a mis en avant la possibilité d'aligner des





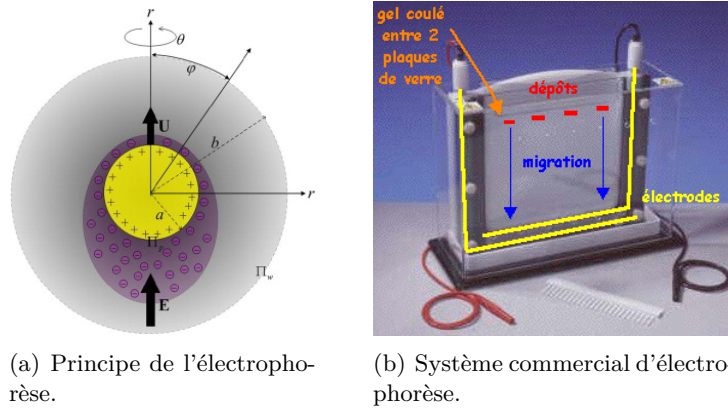
(a) Principe de la lévitation électrostatique.



(b) Utilisation d'une surface électrostatique pour le contrôle de micro-robots magnétiques à l'université de Carnegie Mellon [51].

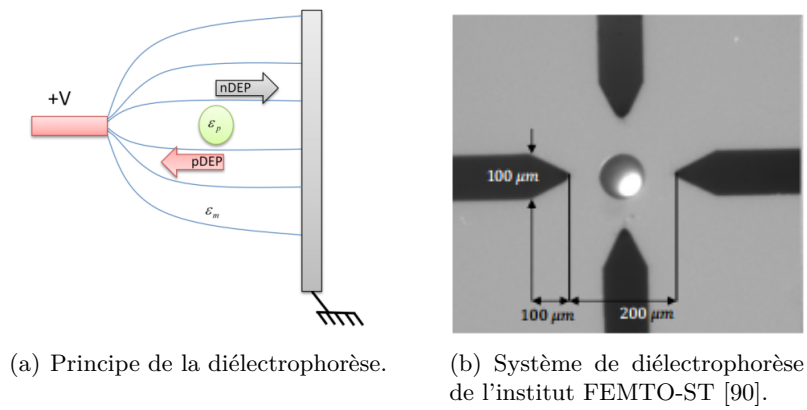
FIGURE 1.27: Manipulation électrostatique : principe et exemple d'utilisation à l'université de Carnegie Mellon, USA [51].

micro-objets sur une surface grâce à la création de zones cibles où est appliqué un champ électrique qui attire les objets [99].



(a) Principe de l'électrophorèse. (b) Système commercial d'électrophorèse.

FIGURE 1.28: Electrophorèse : principe et système commercialisé pour des applications biologiques.



(a) Principe de la diélectrophorèse. (b) Système de diélectrophorèse de l'institut FEMTO-ST [90].

FIGURE 1.29: Diélectrophorèse : principe et système de l'institut FEMTO-ST [90].

### 1.3.3/ CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE MANIPULATION

Le tableau 1.3 ci-après regroupe les principales caractéristiques des différentes méthodes de micromanipulation que nous avons détaillées précédemment.

Il est enfin intéressant de regarder le niveau de force qui peut être atteint en fonction de la taille de l'objet à manipuler. Le figure 1.30 montre l'évolution de la prépondérance des forces mises en jeu dans différents systèmes de manipulation sans contact en fonction de la taille d'un objet. On peut alors noter que dans notre domaine d'intérêt, c'est-à-dire entre  $100\text{nm}$  et  $10\mu\text{m}$ , le système de manipulation qui apparaît comme celui capable de générer l'une des forces les plus élevées (de l'ordre du microNewton) est basée sur des forces électrostatiques d'origine chimique issues de la double couche électrique.

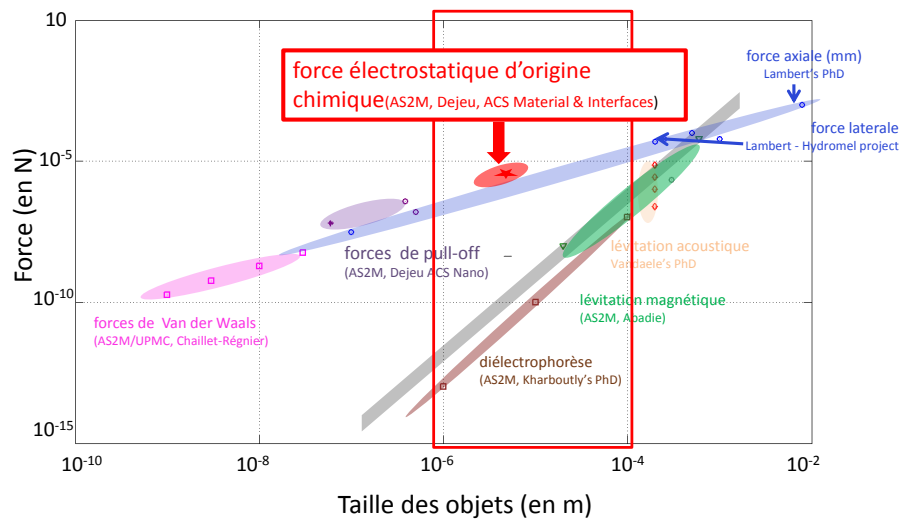


FIGURE 1.30: Forces expérimentales rencontrées en fonction de la taille des objets [97].

Principe	Matériaux	Taille et forme de l'objet	Milieu	Force max	Stabilité	Positionnement
Préhenseur par dépression	Faible porosité	Limité par la buse	Pas dans le vide	Pas de limite	Fonction de la pression	Perturbé par adhésion
Micro-pinces mécaniques	Pas de matériaux fragiles	Limité par les doigts de pince	-	Pas de limite	Bonne	Perturbé par adhésion
Coussin d'air	Faible porosité Peu flexible	Objet plan	Pas dans le vide	10N	Contrôle difficile sur courte distance	Peu précis
Bernoulli	Faible porosité Peu flexible	Objet plan	Pas dans le vide	Fonction de la pression	Faible stabilité latérale	Peu précis
Ondes stationnaires	Faible densité	Petit objets	Pas dans le vide	10mN	Contrôle difficile	-
Champ proche	Faible densité	Objet plan de faible épaisseur	Pas dans le vide	Fonction des pression et vibration	Force latérale	-
Pinces optiques	Indice de réfraction > indice du milieu	< 5 $\mu m$	Milieu liquide	$\approx 1nN$	Très sensible au bruit thermique	Assez précis
Manipulation magnétique	Matériaux magnétique	-	-	-	Nécessite une boucle de contrôle	Assez précis
Manipulation électrostatique	Matériaux conducteurs	-	-	-	Nécessite une boucle de contrôle	Assez précis

TABLEAU 1.3: Comparaison des différences techniques de micromanipulation.

## 1.4/ CONCLUSION

Ce premier chapitre met en lumière les caractéristiques liées à la manipulation d'objets dans le micromonde. En effet, la prédominance des forces habituellement rencontrées dans le macromonde est totalement modifiée. Ceci est du à l'effet d'échelle sur celui-ci. En effet, la réduction de la taille des objets induit à la micro-échelle une inversion du ratio force volumique/-force surfacique : les forces gravitationnelles deviennent alors plus faibles que les forces de surface comme l'adhésion. Ce phénomène d'adhésion est un des problèmes majeurs liés au micromonde. Néanmoins, l'exploitation de ces forces prédominants semble être la voie la plus prometteuse pour la mise en place de systèmes de manipulation novateurs. L'étude des différentes forces qui prennent place à l'interface entre les micro-objets et les surfaces en milieu sec et liquide montre qu'il est possible d'avoir une action sur la force générée par la double couche électrique. De plus, cette force répulsive ou attractive étant liée au milieu de manipulation, on peut envisager de la faire varier en changeant la composition du milieu mais aussi en modifiant la composition chimique de la surface des objets à manipuler. Nous allons donc déterminer dans la deuxième partie du manuscrit quelles sont les méthodes chimiques permettant de maîtriser et contrôler les propriétés chimiques de surfaces.

# ETAT DE L'ART : LA MAÎTRISE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE

*Le chapitre précédent a été consacré à la description des forces régissant le micromonde et aux différentes méthodes de manipulation des micro-objets. Il a également permis d'illustrer le fait que l'exploitation des forces électrostatiques d'origine chimique apparaît comme méthode prometteuse pour la micromanipulation. Dans ce nouveau chapitre, nous allons aborder les techniques chimiques que nous avons utilisées lors de nos expériences pour fonctionnaliser nos objets et surfaces. Les techniques traitées sont la formation de films par monocouche auto-assemblée et les dépôts de polymères conducteurs par voie électrochimique.*

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Monocouches auto-assemblées : SAMs . . . . .</b>	<b>40</b>
2.1.1	Formation des SAMs . . . . .	41
2.1.2	Applications des SAMs . . . . .	45
<b>2.2</b>	<b>Dépôts par électropolymérisation . . . . .</b>	<b>46</b>
2.2.1	Interface à l'équilibre . . . . .	46
2.2.2	Interface hors équilibre . . . . .	47
2.2.3	Cinétique électrochimique . . . . .	48
2.2.4	Matériel d'électropolymérisation . . . . .	50
2.2.5	Films de polymères conducteurs . . . . .	52
<b>2.3</b>	<b>Moyens de caractérisation . . . . .</b>	<b>55</b>
2.3.1	Mesures de force . . . . .	55
2.3.2	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	60

---

## INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les forces de surfaces sont prépondérantes dans le micromonde. Afin de pouvoir les contrôler il est nécessaire de maîtriser les surfaces. Pour cela différentes méthodes sont possibles. En effet, il est possible de modifier les propriétés physiques des surfaces. Dejeu *et al.* ont déjà montré que le contrôle de la rugosité par adsorption de micro-billes de polystyrène permet de limiter les forces d'adhésion [36]. Il est également possible d'agir sur la chimie des surfaces. Des travaux préliminaires ont mis en évidence la forte capacité des monocouches auto-assemblées à réduire le phénomène d'adhésion sur les micro-objets en milieu liquide [37]. Enfin une étude bibliographique des forces expérimentales communément rencontrées a d'ailleurs mis en évidence l'intérêt d'utiliser les fonctionnalisations chimiques de surface pour contrôler et maîtriser les forces de surface (page 36). Dans le cadre de notre étude nous avons choisi de travailler sur deux méthodes de fonctionnalisation de surface, les monocouches auto-assemblées et les dépôts par voie électrochimique.

### 2.1/ MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉES : SAMs

Les monocouches auto-assemblées, plus connues sous le nom de SAMs (« self assembled monolayers ») sont des couches organisées de molécules amphiphiles dont l'une des extrémités a une affinité particulière pour le substrat. En 1917, Langmuir a mis en évidence que les molécules amphiphiles déposées sur une surface statique d'eau s'étalent et forment un film monomoléculaire [98]. Cette monocouche peut être placée sur un support solide et est appelée film de Langmuir-Blodgett. Ce type de film est alors thermodynamiquement instable et est dégradé par une simple variation de température. Le terme de "monocouche auto-assemblée" apparaît en 1983 sur les travaux de Netzer et Sagiv à propos de la formation de multicouches par adsorption sur  $SiO_2$  [121]. Afin d'atteindre un bon état d'organisation moléculaire, les réactifs utilisés pour former les SAMs sont généralement constitués de longues chaînes alkyles qui s'assemblent entre elles par interactions hydrophobes. Un segment hydrocarboné avec <sup>1</sup>  $n > 10$  est nécessaire pour atteindre une bonne organisation moléculaire de la monocouche à la surface. Il comporte une extrémité réactive capable de se greffer ou de s'adsorber sur le substrat et un groupement fonctionnel situé à l'autre extrémité, conférant à la surface les propriétés recherchées : mouillabilité, hydrophobie, réactivité chimique... L'étude des SAMs s'est accrue à partir des années 80 avec l'arrivée des nouvelles techniques de caractérisation comme la microscopie à force atomique

---

1. "n" représente le nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée.

(AFM) ou à effet tunnel (STM). Ces monocouches sont très ordonnées et se forment spontanément par chemisorption des molécules organiques sur un substrat solide. De multiples combinaisons ont été étudiées et les deux types de SAMs les plus rencontrés sont les silanes sur des substrats d'oxyde métalliques et les thiols ou les sulfures sur des métaux purs comme l'or ou le platine (figure 4.1.1) [60] [96] [102].

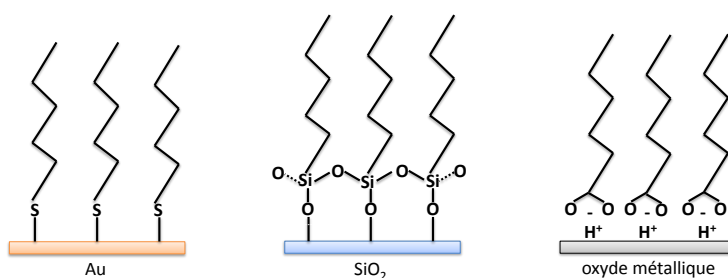


FIGURE 2.1: Exemples de monocouches auto-assemblées sur différents substrats.

### 2.1.1/ FORMATION DES SAMs

Les monocouches moléculaires auto-assemblées se forment spontanément sur un substrat adéquat lorsque l'on plonge celui-ci dans une solution contenant les molécules spécifiques. Ces molécules peuvent réagir avec les groupements chimiques à la surface du substrat grâce à leur tête réactive et ainsi s'y chimisorber.

Les molécules formant les SAMs ont une structure particulière comme le montre la figure 2.2. Elles sont composées d'une tête greffante ou réactive qui forme la liaison covalente avec le substrat, une chaîne alkyle qui constitue le corps de la molécule et un groupement terminal qui pourra réagir avec d'autres molécules. Le processus de fixation au substrat est exothermique, les molécules vont essayer de monopoliser le plus de sites d'ancrage possibles, elles doivent donc présenter une bonne mobilité sur le substrat. De plus, le corps de ces molécules est sujet aux interactions comme les interactions de van der Waals lorsque les molécules sont suffisamment proches les unes des autres. Ces interactions permettent aux molécules de s'assembler en une couche dense et ordonnée.

Certains paramètres influent sur la formation des monocouches auto-assemblées comme la concentration, la température ou encore le temps.



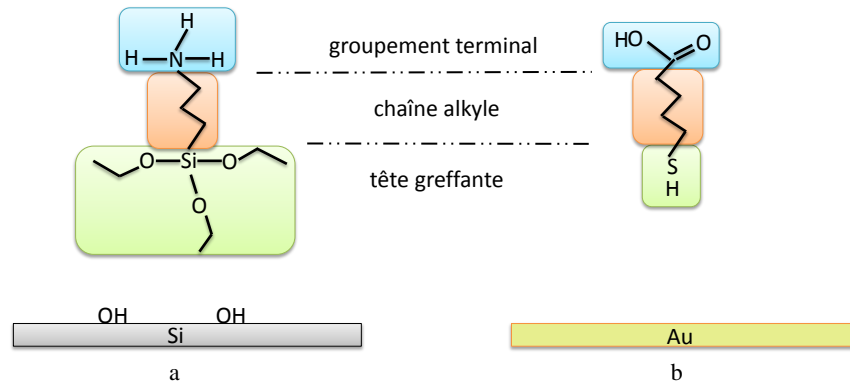


FIGURE 2.2: Modèle des molécules de aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (a) et d'alkylthiol (b) avec leur substrat respectif.

### INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'existence d'une température critique ( $T_c$ ) a été démontrée par Bigelow *et al* [13]. Cette température dépend de la longueur de la chaîne carbonée. Au dessus de cette température critique, la croissance des monocouches devient désordonnée (figure 2.3). Plusieurs groupes de recherche ont également montré que la température critique dépend fortement de la longueur de la chaîne alkyle [143] [28].

Cependant, Carraro définit deux températures critiques  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$  [23]. En effet, il y a trois modes de croissance distincts. La figure 2.4 montre les trois scénari décrits par Carraro. Le scénario A correspond à la croissance en îlots ordonnés lorsque que la température est inférieure à  $T_{c1}$ . Le scénario B montre la croissance du film lorsque la température se situe entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ , il y a alors coexistence entre le mode îlots ordonnés et le phase désordonnée. Enfin le scénario C montre le croissance totalement désordonnée lorsque la température dépasse  $T_{c2}$ .

### INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

De nombreuses études ont montré que la concentration de la molécule en solution a une grande importance sur la croissance des monocouches [46]. On observe que plus la concentration de la solution est élevée plus le taux de couverture pour un temps équivalent de silanisation est élevé (figure 2.5).

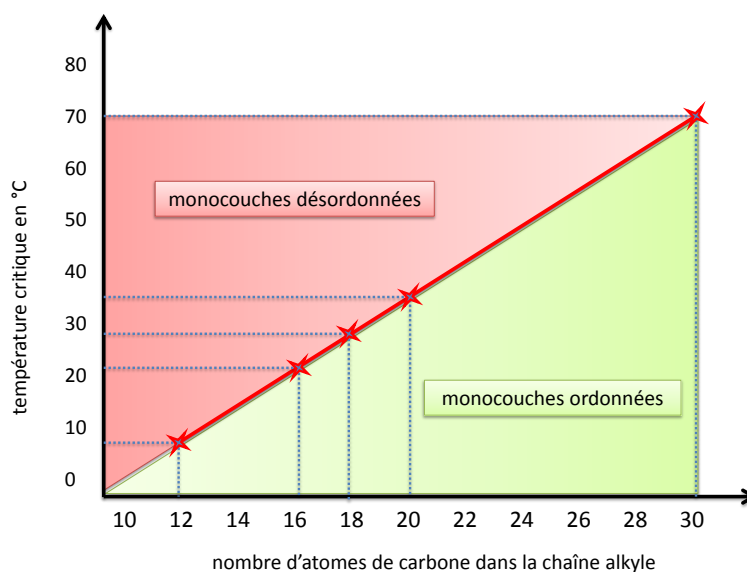


FIGURE 2.3: Température critique en fonction de la longueur de chaîne alkyle d'un alkyltrichlorosilane selon Rye [143].

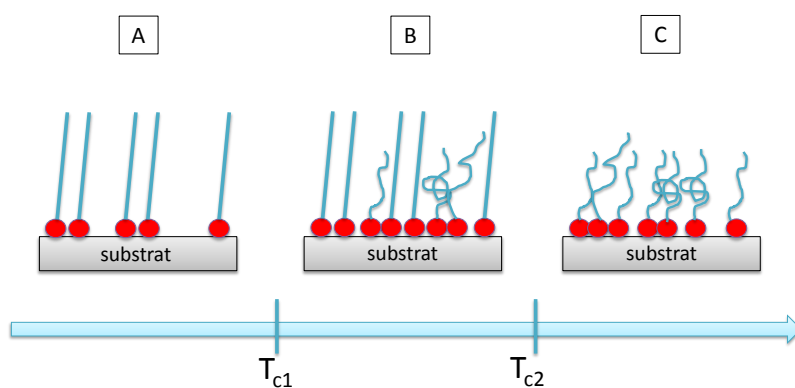


FIGURE 2.4: Modes de croissance des SAMs en fonction de la température selon Carraro [23].

### INFLUENCE DU TEMPS

Différentes études ont également démontré que plus le substrat est plongé longtemps dans la solution greffante, plus le taux de couverture est élevé.

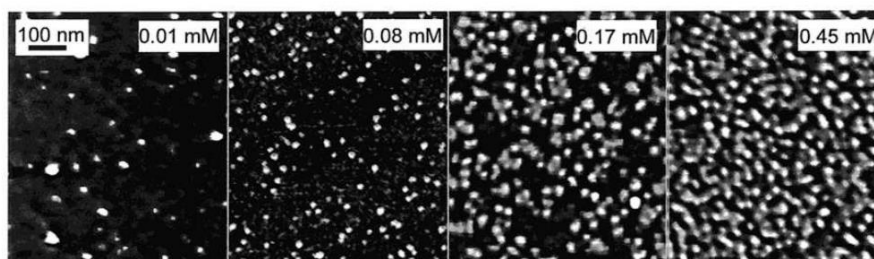


FIGURE 2.5: Images AFM de monocouches silanisées pour différentes concentrations [46].

La figure 2.6 met en évidence la progression du taux de couverture pour une même concentration en molécules. A 30 secondes, on distingue quelques petits îlots tandis qu'à partir de 8 minutes la surface est totalement recouverte.

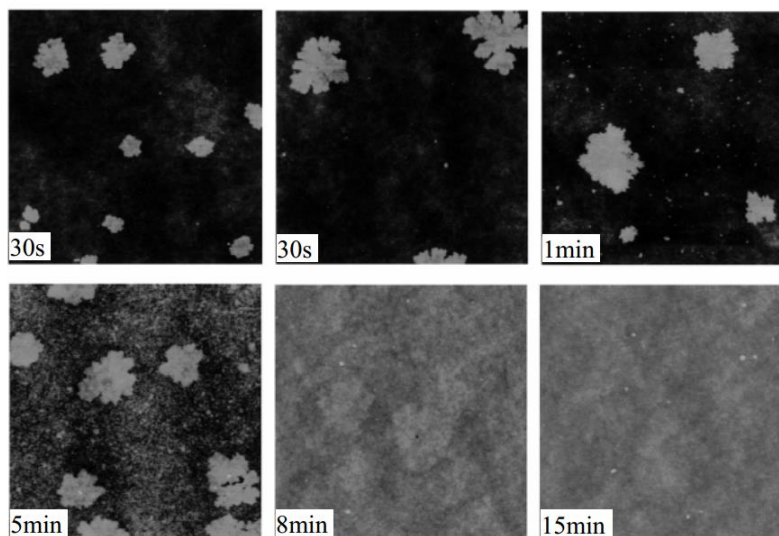


FIGURE 2.6: Images AFM de monocouches silanisées à différents temps de silanisation [83].

Il apparaît donc que pour obtenir une monocouche auto-assemblée ordon-

née, il est nécessaire de travailler à une température contrôlée inférieure à la température critique spécifique à la molécule utilisée. De plus, plus on augmentera la concentration et le temps de greffage, plus la configuration sera dense et ordonnée. Enfin, la formation de ponts hydroxyles entre les molécules permet une meilleure organisation de la monocouche [161].

### 2.1.2/ APPLICATIONS DES SAMs

Les monocouches auto-assemblées sont déjà utilisées pour plusieurs applications, comme en couche mince ou bien en motif après que la surface ait été préparée à cet effet.

#### COUCHEs MINCEs

Les monocouches auto-assemblées forment un revêtement de surface peu coûteux et polyvalent pour les applications de contrôle du mouillage ou de l'adhésion. Ils sont également utiles pour leur résistance chimique, leur biocompatibilité [187] ou leur sensibilité moléculaire en vue de la mise en place de capteurs [149] [53]. Ainsi les SAMs peuvent être utilisées dans différentes disciplines comprenant la biologie [109], l'électrochimie [34], l'électronique [67] ou encore dans les systèmes micro-électromécaniques [92].

#### MOTIFs DE SAMs

Les motifs de SAMs sont utilisés pour créer des nanostructures. En effet comme la partie terminale de la molécule peut aussi être active, elle peut sous certaines conditions attirer des molécules ou des matériaux. Par cette méthode Mirkin a pu former des structures bidimensionnelles complexes en attachant des nanotubes de carbones à des motifs de SAMs [59]. Les SAMs peuvent aussi servir de couche d'accroche pour d'autres molécules sur un substrat, comme par exemple la fonctionnalisation de nanoparticules magnétiques par une SAM qui a la capacité de se lier à un récepteur spécifique et ainsi trier les particules indésirables du sang [184]. Les monocouches peuvent également être elles-mêmes fonctionnalisées pour être placées dans un biocapteur et créer des liaisons avec des cellules ou des protéines spécifiques [130].

Dans le cadre de nos travaux, nous souhaitons exploiter l'extrémité libre de la molécule formant la monocouche. En effet, cette fonction terminale doit être déprotonable ou protonable afin que nous obtenions une charge électrique capable de générer une force électrostatique. Dans ce but, nous

allons principalement utiliser la molécule d'APTES qui possède une fonction amine à son extrémité. Ceci sera décrit dans le chapitre 4. Cependant sans traitement préalable, les monocouches auto-assemblées recouvrent l'intégralité des objets, comme nous souhaitons aussi pouvoir choisir les zones fonctionnalisées nous avons choisi d'étudier une seconde méthode de fonctionnalisation permettant de localiser les dépôts. Cette méthode est le dépôt de polymère par voie électrochimique.

## 2.2/ DÉPÔTS PAR ÉLECTROPOLYMÉRISATION

Cette deuxième méthode de dépôt consiste à exploiter l'électrochimie. L'électrochimie est l'étude du transfert de charge entre deux types de conducteurs. D'une part, un conducteur électronique assure le transport de charge par le déplacement d'électrons (métaux, semi-conducteurs...) et d'autre part un conducteur ionique permet le transport de charge par le déplacement des ions (solutions électrolytiques, électrolytes solides...). La mise en contact des deux types de conducteurs provoque l'apparition d'une distribution de charges interfaciales, appelée double couche électrochimique et assimilable à un condensateur. La différence de potentiel entre les plaques du condensateur appelée potentiel électrique absolu de l'électrode n'est pas mesurable mais uniquement identifiable par l'intermédiaire d'une électrode de référence. Ce potentiel électrique est nommé  $E$ .

### 2.2.1/ INTERFACE À L'ÉQUILIBRE

A l'équilibre, le courant qui traverse la chaîne électrochimique, constituée par deux électrodes séparées par une solution électrolytique, est nul. On obtient alors le potentiel à courant nul de chacune des électrodes. Si le transfert de charge est équilibré entre l'oxydant et le réducteur, on peut appliquer la loi de Nernst pour déterminer le potentiel électrique d'équilibre ( $E_{eq}$ ) :



$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(a_{Ox})^{x_{Ox}}}{(a_{Red})^{x_{Red}}} \quad (2.2)$$

où  $E^o$  est le potentiel standard du couple redox,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en Kelvin,  $n$  le nombre d'électrons échangés lors de la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  les coefficients d'activité

de l'oxydant et du réducteur,  $x_{Ox}$  et  $x_{Red}$  leurs coefficients stœchiométriques respectifs.

Les coefficients d'activité dépendent de paramètres tels que la nature du solvant ou la concentration en électrolyte. Si la teneur en ions de la solution est inchangée, le potentiel standard apparent permet de déterminer le potentiel à l'équilibre grâce à la concentration des espèces ( $C_{Ox}$  et  $C_{Red}$  en mol/L) à la place de leur coefficient d'activité  $a_{Ox}$  et  $a_{Red}$ .

Si la valeur du potentiel est supérieure ou inférieure à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre la solution et l'électrode. On se trouve alors à l'interface hors équilibre qui permet la formation des dépôts électrochimiques.

### 2.2.2/ INTERFACE HORS ÉQUILIBRE

Si l'intensité qui traverse la chaîne n'est pas nulle, chacune des deux électrodes est dite polarisée. La différence entre le potentiel à l'interface hors équilibre et le potentiel à courant nul  $E_{(I=0)}$  est notée surtension  $\eta$ .

$$\eta = E - E_{(I=0)} \quad (2.3)$$

L'électrode où a lieu la réaction d'oxydation ( $\eta > 0$ ) est appelée l'anode et celle où se déroule la réaction de réduction ( $\eta < 0$ ) est nommée la cathode. Il est alors possible de définir certaines grandeurs comme les potentiels de chacune des électrodes par rapport à l'électrode de référence, les surtensions d'oxydation et de réduction, la charge électrique transférée et l'intensité du courant (positive pour l'oxydation et négative pour réduction). Cette intensité notée  $I$  est la somme du courant faradique  $I_{faradique}$  et du courant capacitif  $I_{capacitif}$ . Le courant faradique est régi par la loi de Faraday (2.4) qui indique que la quantité d'espèces chimiques transformée est directement proportionnelle à la quantité électrique qui traverse la cellule électrochimique :

$$Q = nFN = I_{faradique} \cdot t \quad (2.4)$$

où  $Q$  est la quantité de charges électriques en coulombs,  $n$  le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $N$  le nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé, et  $t$  le temps.

Le courant capacitif est dû à la double couche électrochimique assimilable à un condensateur. Sa capacité varie en fonction du potentiel. Il est négligeable face au courant faradique.

## 2.2.3/ CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

La cinétique électrochimique s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions électrochimiques. On considère une équation type :



Cette équation électrochimique globale peut être décomposée en plusieurs étapes (figure 2.7). Durant la réaction, deux processus complémentaires interviennent, le transfert de matière des espèces redox du cœur de la solution jusqu'à la surface de l'électrode, et le transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte.

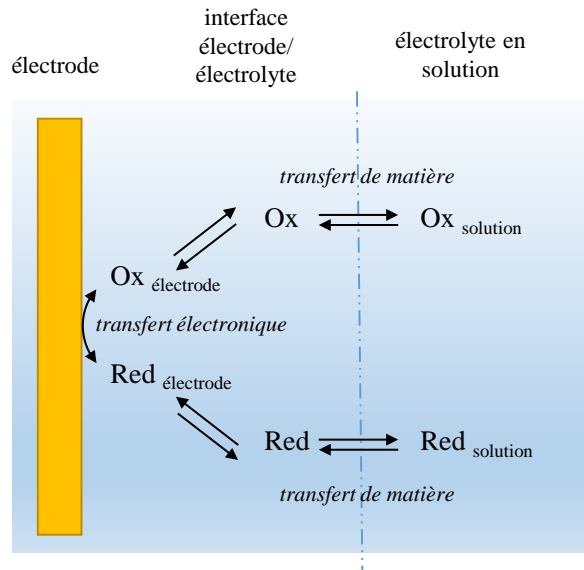


FIGURE 2.7: Etapes d'une réaction électrochimique.

L'équation globale prenant en compte les trois étapes de transfert (un transfert électronique et deux transferts de matière) est l'équation de Nernst-Planck (2.6).

$$J = - \sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left( \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \sum_k z_k D_k C_k + \sum_k C_k V_f \quad (2.6)$$

Le premier terme de l'équation (2.6) correspond au transfert par diffusion connu par la première loi de Fick. Il est dû à une différence de concentration

en réactif entre la solution proche de l'électrode et le cœur de la solution. La concentration en espèces électroactives est plus faible près de l'électrode que dans le reste de la solution. En effet, les espèces électroactives sont consommées à la surface de l'électrode, il est donc nécessaire de réapprovisionner en continu cette zone en électrolyte. Le phénomène de diffusion agit par équilibration de la zone la plus diluée avec la zone la plus concentrée. De la même manière, les produits formés à l'électrode sont transportés vers le cœur de la solution par le même principe.

Le deuxième terme correspond au phénomène de migration des espèces chargées dans un champ électrique. Il est dû au gradient de potentiel électrique entre les électrodes dans la solution d'électrolytes. Les espèces positives migrent vers l'anode et les espèces négatives vers la cathode.

Le dernier terme traduit le mouvement de convection qui entraîne une vitesse de fluide  $V_f$ . Ce transfert est dû aux gradients de température et de pression ou bien à une agitation provoquée. Cependant, les forces de frottements visqueux empêchent le transfert des espèces jusqu'à la surface de l'électrode. Il existe alors une couche limite au voisinage de l'électrode où le phénomène de diffusion prend le relais pour assurer le transfert des espèces.

Les conditions expérimentales courantes permettent de négliger les phénomènes de migration et de convection respectivement par l'ajout d'un électrolyte support et en utilisant des électrodes fixes.

### 2.2.3.1/ TRANSFERT DE CHARGE

Le courant qui traverse la cellule électrochimique représente la cinétique globale de la réaction. Elle dépend de l'étape la plus lente. On peut classer deux limitations. La première est la limitation par le transfert de matière, où l'apport des espèces électroactives à la surface est plus lent que la réaction de transfert de charge. On parle alors de système réversible. La seconde est la limitation par le transfert de charge où le transfert de charge à la surface de l'électrode est plus lent que l'apport des espèces électroactives, on parle alors de système irréversible.

### 2.2.3.2/ CINÉTIQUES DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

La vitesse  $v$  d'une réaction électrochimique peut en général être écrite selon l'équation (2.7) :

$$v = \frac{j}{nF} \quad (2.7)$$



où  $j$  est la densité de courant considérée négative pour la réduction et positive pour l'oxydation. La densité de courant  $j$  peut être reliée à la surtension  $\eta$  par la relation de Butler-Volmer (2.8) :

$$j = j^o \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.8)$$

Cette relation n'est valable que sous certaines conditions en régime pur de transfert de charge (système irréversible) et en considérant que la concentration en espèces chimiques à la surface de l'électrode est approximativement égale à celle au cœur de la solution. Le premier terme correspond à la partie anodique de la densité de courant et le second à la partie cathodique. A l'équilibre la densité de courant d'échange est liée à la constante de vitesse standard de la réaction  $k^o$  :

$$j^o = F k^o C_{Ox} \cdot^\alpha C_{Red} \cdot^\beta \quad (2.9)$$

La constante  $k^o$  est directement liée à la cinétique électrochimique, en effet, si  $k^o$  est petit le système sera lent alors que si  $k^o$  est grand le système sera rapide et l'équilibre rapidement atteint.

## 2.2.4/ MATÉRIEL D'ÉLECTROPOLYMÉRISATION

L'obtention de dépôts par la méthode électrochimique passe par l'utilisation d'un système à trois électrodes relié à un potentiostat comme le montre la figure 2.8.

### ÉLECTRODE DE TRAVAIL

L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue le dépôt. Différents types de matériaux peuvent être utilisés. On note par exemple des électrodes de verres couvertes par une couche d'oxyde d'étain dopée au fluor pour la rendre conductrice, ou des électrodes de cuivre, de platine, d'or, etc.

### CONTRE ÉLECTRODE

L'électrode de travail est polarisée dans le sens anodique ou cathodique par rapport aux espèces électroactives de l'électrolyte. Il est donc nécessaire qu'une autre électrode soit polarisée de manière opposée afin de permettre la réaction électrochimique. Elle permet le passage du courant dans le circuit électrique. Elle est le plus souvent en platine.

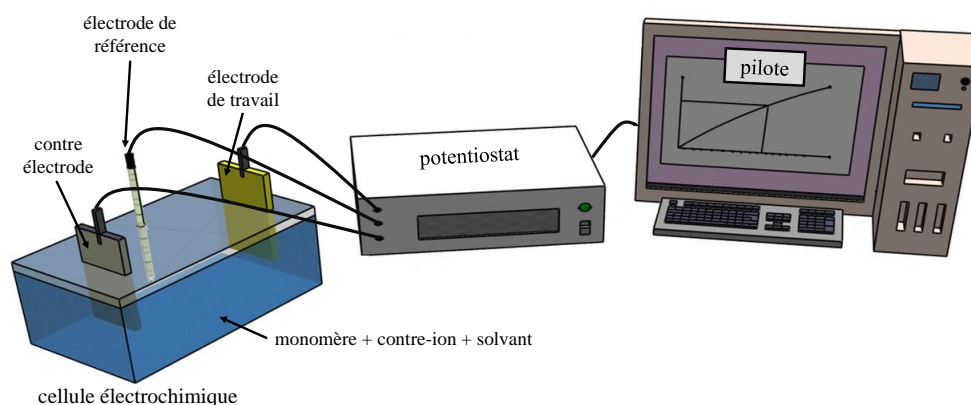


FIGURE 2.8: Montage à trois électrodes.

### ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

L'électrode de référence permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. L'électrode normale à hydrogène est considérée comme la référence zéro mais elle est difficile à utiliser. Le recours à une électrode dite secondaire est préférable. Le plus souvent, il s'agit d'une électrode au calomel saturé (ECS). Elle est métallique et constituée de mercure en équilibre avec une phase solide de calomel (chlorure mercurique) et plongée dans une solution de chlorure de potassium saturée :  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$ . La réaction qui en découle est :



### SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

La solution électrolytique est composée de l'espèce électroactive, c'est-à-dire le monomère qui par oxydation forme le film de polymère sur l'électrode de travail et le solvant aqueux ou organique dans lequel il est dissout. Un électrolyte support ou contre-ion est ajouté, il est constitué d'ions électro-inactifs et permet d'augmenter la conductivité ionique de la solution et d'éviter le régime de diffusion en supportant l'intégralité du gradient électrique. Il est également utile pour le dopage du polymère permettant d'obtenir des films conducteurs.

## LE POTENTIOSTAT ET LE PILOTE

Le potentiostat et son ordinateur de contrôle (pilote) permettent de commander les tensions, courants et durées des expériences afin d'obtenir le film désiré. Plusieurs méthodes sont disponibles pour faire varier de manière indépendante les paramètres de la réaction, on peut ainsi procéder à une voltammétrie cyclique afin d'obtenir les pics d'oxydation du monomère (figure 2.9) et pouvoir ainsi fixer le potentiel de dépôt en chronoampérométrie (dépôt à un temps fixé) ou couloampérométrie (dépôts à une densité de charge fixée). L'appareil peut également être utilisé à des fins de caractérisation électrochimique.

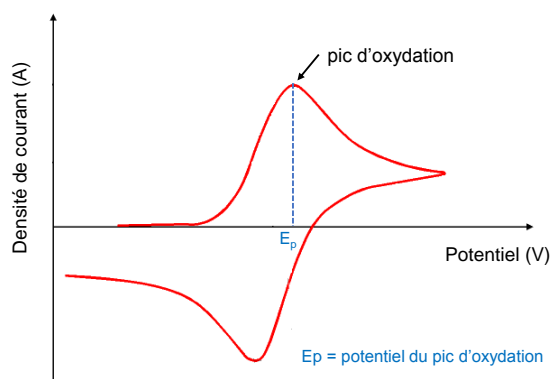


FIGURE 2.9: Exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique.

## 2.2.5/ FILMS DE POLYMÈRES CONDUCTEURS

En 1977, Shirakawa, Heeger et MacDiarmid ont mis en évidence la conductivité du polyacétylène. Ce polymère a en effet une conductivité proche de certains métaux. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000. Depuis, de nombreux autres polymères conducteurs intrinsèques (PCIs) ont été synthétisés et caractérisés, les principaux d'entre eux sont présentés dans la figure 2.10 en fonction de leur conductivité électrique par rapport à d'autres matériaux connus.

## 2.2.5.1/ FORMATION DES FILMS DE PCIS

Pour qu'un polymère soit conducteur, il doit remplir deux conditions, la première est qu'il doit avoir une conjugaison électronique le long des chaînes macromoléculaires, la seconde est qu'il soit dopé.

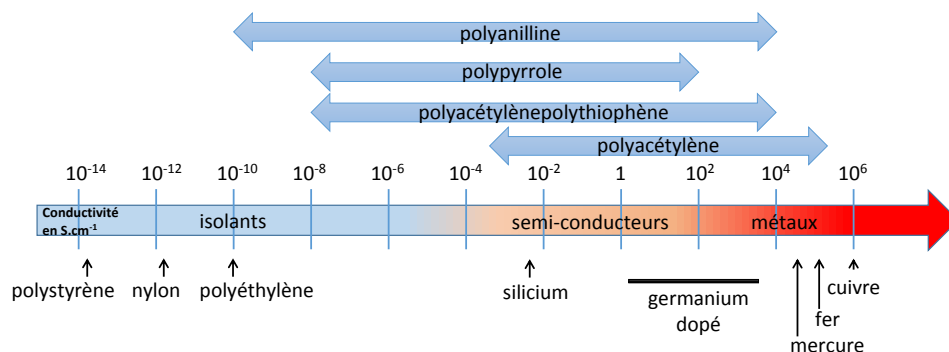


FIGURE 2.10: Quelques PCIs et leur conductivité électrique.

### CONJUGAISON ÉLECTRONIQUE

Les polymères conducteurs présentent une conjugaison électronique sur leurs chaînes. Elle est le plus souvent constituée d'une alternance de liaisons simples " $\sigma$ " et de liaisons doubles " $\pi$ "<sup>2</sup>, mais on trouve aussi comme dans le cas de la polyaniline une alternance doublet non liant/liaison simple/liaison double. Ces configurations permettent la circulation des charges dans la structure et assure ainsi la conductivité du film de polymère.

### DOPAGE DES FILMS

La conjugaison électronique n'est à elle seule pas suffisante pour assurer la conductivité du film. En effet les liaisons n'ont pas toutes la même longueur ce qui empêche une délocalisation parfaite des électrons, créant ainsi des zones d'énergie interdite entre la bande de conduction et la bande de valence. Pour compenser ces problèmes, il est nécessaire d'apporter des défauts structuraux. Ils se présentent sous forme de porteurs de charges (ions, radicaux, polyions...) qui permettent la création de nouveaux états d'énergie. Leur déplacement sur les chaînes macromoléculaires est assuré par la conjugaison électronique et permet la conductivité du film. Cette méthode est appelée le dopage. Pour créer ces charges, le polymère doit être oxydé ou réduit. Lors d'une réduction, des charges négatives apparaissent, il s'agit alors d'un dopage négatif ou "n". Dans le cas d'une oxydation les charges générées sont positives, on parle alors de dopage positif ou "p".

2. Les liaisons chimiques sont dites  $\pi$  quand elles sont doubles ou triples (exemple des alcènes et des alcyne) et  $\sigma$  lorsqu'elles sont simples (cas des alcènes). La liaison  $\pi$  empêche la rotation des atomes mais est plus fragile que la liaison  $\sigma$ .

### 2.2.5.2/ APPLICATIONS DES PCIS

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été très utilisés depuis leur mise en évidence. En effet ils sont simples à synthétiser et les matières premières sont peu coûteuses. De plus les caractéristiques de ces polymères sont facilement variables et permettent le plus souvent d'obtenir les propriétés recherchées. Plusieurs applications peuvent être mises en avant, comme les capteurs, la protection contre la corrosion ou le stockage d'énergie.

#### CAPTEURS

L'utilisation des polymères conducteurs dans le cadre des capteurs est en plein essor. Le polymère qui peut être aisément fonctionnalisé agit alors comme une couche active en établissant des interactions spécifiques avec des molécules cibles. Plusieurs types de capteurs sont mis au point comme par exemple les capteurs de gaz [134]. Leur principal intérêt vis à vis des capteurs communs à base d'oxyde métallique est qu'ils peuvent être utilisés à température ambiante. On rencontre également des capteurs pour la chimie analytique, essentiellement en tant que capteurs de pH dus à leur sensibilité à la concentration en protons des solutions [42]. Les matrices de polymères conducteurs sont également utiles en enzymologie pour la détection d'espèces biologiques comme le glucose, le fructose, l'urée, le cholestérol ou l'acide ascorbique [178] [120]. En effet grâce à son pouvoir conducteur, le polymère peut transférer la charge générée par une réaction biochimique.

#### PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Des films de polymères conducteurs intrinsèques peuvent être déposés sur des métaux actifs dont le potentiel d'équilibre est plus faible que celui du polymère. On peut, par exemple, protéger du fer ou du zinc par un film de polyaniline ou de polypyrrole [87] [142]. Le mécanisme d'action redox de protection reste encore assez méconnu, de plus il est nécessaire de bien définir l'électrolyte à utiliser pour le substrat ne soit pas dégradé lors de la formation du film [40]. Néanmoins, le simple effet de protection physique du film entre l'environnement et le métal permet de retarder la corrosion même si la stabilité des films polymères en milieu oxydant sur de longues durées n'est pas très élevée. En effet, du fait de leur porosité les films laissent passer au fur et à mesure du temps des espèces qui mèneront inévitablement au détachement du film. Cependant les matériaux de protection couramment utilisés sont très polluants, la recherche de nouvelles méthodes de protection via les dépôts de polymères est donc en plein essor.

### STOCKAGE D'ÉNERGIE

Le fait que les PCIs, peuvent passer d'un état redox à un autre, ont initié leur utilisation dans les batteries rechargeables. Des prototypes commerciaux à base de polypyrrole ou de polyaniline et de lithium ont fait leur apparition. De bons résultats ont également été obtenus avec des dépôts de polyterthiophène ou de dérivés d'éthylène mais la stabilité des films est insuffisante pour résister à plusieurs cycles de charge/décharge. Ils ont également été utilisés dans des systèmes de pile à combustible pour protéger l'anode mais là encore les conditions sont trop difficiles pour que le film soit stable sur une période prolongée [174]. Une approche plus prometteuse semble se trouver dans la voie des matériaux pour condensateurs ou supercondensateurs qui nécessitent une charge et une décharge rapide avec une forte capacitance. De part leur haute conductivité ionique les films de PCIs semblent pouvoir être une réponse à ces attentes [183]. Enfin, certains PCIs commencent à être utilisés dans leur forme réduite dans les panneaux photovoltaïques [154] [101].

Puisque plusieurs des applications microrobotiques nécessitent de localiser les dépôts soit sur l'objet manipulé, soit sur certaines zones du substrat, nous avons choisi d'utiliser la méthode électrochimique qui permet de localiser les dépôts sur les parties conductrices d'un objet.

## 2.3/ MOYENS DE CARACTÉRISATION

Après avoir fonctionnalisé les objets et les surfaces, il est nécessaire de les caractériser. En effet, les moyens de caractérisation permettent de connaître les caractéristiques telles que la morphologie, la rugosité, la composition chimique ou les forces générées. Nous détaillons ci-après les moyens de caractérisation couramment utilisés.

### 2.3.1/ MESURES DE FORCE

Plusieurs techniques de mesures de forces sont connues. On peut par exemple citer les appareils à force de surface (SFA<sup>3</sup>) qui permettent de mesurer des forces physiques entre les surfaces jusqu'à  $10^{-8}N$ . Cette technique est très sensible et peut être utilisée pour mesurer les forces électrostatiques, les forces de van der Waals et les forces d'hydratation. Elle est basée sur la mesure de la déflexion des ressorts qui maintiennent la surface inférieure lorsque l'on approche les deux surfaces [132].

---

3. Surface Force Apparatus

La deuxième grande solution consiste à utiliser un microscope à force atomique (AFM) [47]. Il s'agit de l'instrument que nous avons exploité tout au long de nos travaux, nous allons donc détailler plus en détails son fonctionnement dans la suite du document.

Enfin, il existe d'autres moyens plus originaux comme les capteurs de force de la société FEMTO-TOOLS. Ils utilisent la variation de la capacité entre deux armatures conductrices qui constituent un condensateur. Un système de plusieurs condensateurs est constitué d'armatures fixes et mobiles suspendues. Sous l'action d'une force extérieure, les armatures mobiles se déplacent et créent une variation de capacité.

On peut aussi citer l'emploi d'un principe original dit de "capteur à lévitation" qui fonctionne par des aimants permanents qui maintiennent une tige en lévitation. Le déplacement de la tige permet de remonter à la force appliquée sur celle-ci [15].

### PRINCIPE DE L'AFM

Le principe de fonctionnement de l'AFM est représenté par la figure 2.11. Il est composé d'un levier à l'extrémité duquel est fixée une pointe ou une sphère, qui vient en interaction avec la surface. La mesure de la déflexion de la poutre permet de déterminer l'effort appliqué. Plusieurs moyens de mesure de cette déflexion existent, le plus couramment retenue est basé sur l'utilisation d'un faisceau laser. Celui-ci se réfléchit sur le levier et est dévié vers une photodiode par l'intermédiaire d'une lentille convergente. Lorsque le levier se déplace, les interactions avec la surface sont modifiées ce qui produit une déflexion du levier. Il en résulte un déplacement du faisceau sur la cellule de la photodiode. L'AFM a rapidement intéressé de nombreux scientifiques qui lui ont trouvé diverses applications. En effet développé pour de l'imagerie ou de la topologie de surface avec une résolution jusqu'à l'atome [5], il permet également d'obtenir des mesures de forces d'interactions ou encore de manipuler des micro-objets [93].

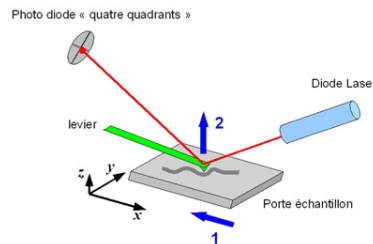


FIGURE 2.11: Principe du fonctionnement d'un AFM.

## MESURE DE FORCE PAR AFM

Dans le cadre de la mesure de force, l'AFM est utilisé pour obtenir des courbes de force-distance afin de caractériser la force d'adhésion entre la pointe ou la sphère et une surface. Cette force dite de pull-off est calculée à partir de la courbe d'approche-retrait. Ce type de courbe est obtenu en approchant le substrat du levier puis en l'éloignant. Ce mouvement est réalisé par l'intermédiaire d'une table motorisée. La mesure de la force d'interaction est divisée en six étapes décrites dans la figure 2.12 :

- Etape 1 : Le levier est assez éloigné du substrat, il ne subit aucune interaction avec la surface : la déflexion du levier est nulle. Entre 1 et 2, des forces d'attractions ou de répulsion se manifestent au fur et à mesure de l'approche de la pointe.
- Etape 2 : La pointe et le substrat interagissent puis entrent en contact.
- Etape 3 : Le levier continue sa descente et appuie sur la surface jusqu'à atteindre une consigne de force appelée précharge.
- Etape 4 : Le levier inverse le sens de sa course : la déflexion du levier diminue et s'annule. S'il existe des forces d'adhésion, la courbure du levier s'inverse. Pour les forces répulsives la courbure reste identique.
- Etape 5 : Le contact entre pointe et surface se rompt brutalement et les deux surfaces s'éloignent l'une de l'autre : la déflexion redevient nulle.
- Etape 6 : Les interactions levier-substrat cessent.

Lors des séquences d'approche/retrait avec l'AFM en milieu ambiant, la force capillaire et la force de van der Waals sont comprises dans la force de pull-off. Néanmoins il est difficile de distinguer la proportion de la force capillaire car la taille des ménisques due à une humidité ambiante est estimée entre 1 à 10 nm donc difficilement mesurable. En milieu liquide, l'absence d'interface air-liquide au contact annule les forces capillaires.

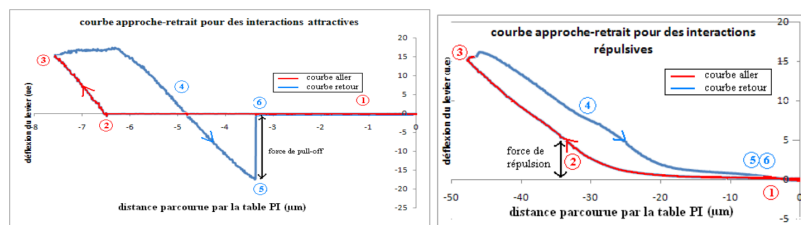


FIGURE 2.12: Etapes de la déflexion du levier pour des forces attractives et répulsives.



## MESURES DE FORCE PAR AFM SUR SURFACE FONCTIONNALISÉE

Les premières études de courbes force-distance acquises par AFM datent de la fin des années 80 et concernaient les forces de surface du fluorure de lithium et du graphite [75]. En 1991, plusieurs études de courbes force-distance sont réalisées, comme celle de Mizes *et al.* qui montre la première mesure directe de la variation spatiale de l'adhésion. A partir de là, la recherche sur les courbes force-distance s'est scindée en deux lignes directrices, d'un côté l'étude des interactions dans différents environnements et de l'autre, le "mapping" de ces interactions pour différencier les propriétés physico-chimiques des matériaux. En 1994, les premières pointes fonctionnalisées par des molécules spécifiques font leur apparition et permettent des études de forces spécifiques.

En milieu liquide, l'interaction peut être mesurée entre une pointe fonctionnalisée dont le rayon de courbure est nanométrique et une surface [127], ou encore entre deux sphères fonctionnalisées micrométriques (de 1 à 3  $\mu m$ ) mimant ainsi le comportement des colloïdes [69]. Dans ces cas, les résultats obtenus peuvent aisément être comparés aux modèles issus de la théorie DLVO [153] [151].

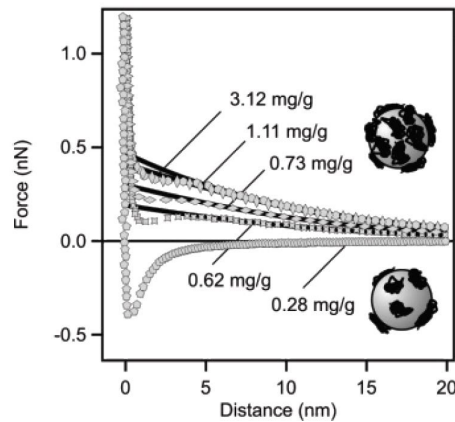


FIGURE 2.13: Profil de forces entre deux sphères de latex de 3,3  $\mu m$  de diamètre couvertes de différentes quantités de poly(éthylène imine) à pH 4 [153].

Des récents travaux (figure 2.13 [153]) montrent que la concordance entre les modèles de la théorie DLVO et la force d'interaction entre des billes fonctionnalisées de taille micrométrique (3,3  $\mu m$  de diamètre) est très forte. De même, on peut noter que les forces générées sont de l'ordre du nanoNewton pour une distance d'interaction inférieure à la dizaine de nanomètre. Ces

valeurs sont typiques des mesures de forces effectuées dans ces conditions. D'autres études ont également démontré l'importance de la force ionique du milieu de mesure, que ce soit lors d'interaction adhésive (figure 2.14[9]) ou répulsive (figure 2.15 [88]) [65]. Dans les deux cas, les mesures ont été effectuées entre une pointe ayant un rayon de courbure nanométrique et une surface, les forces générées sont encore ici de l'ordre du nanoNewton à quelques nanomètres de distance. Dans chacune des deux figures citées précédemment, on note que l'augmentation de la force ionique du milieu conduit à une diminution et une annulation de l'interaction. Ceci est dû à l'annulation des forces électrostatiques par écrantage du champ électrique.

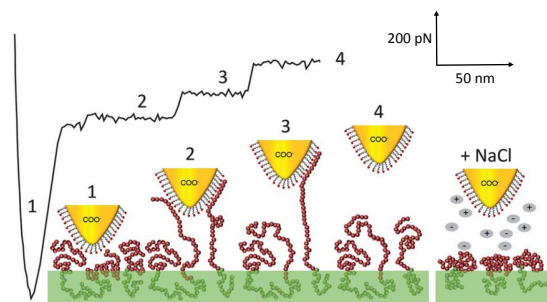


FIGURE 2.14: Microscopie à force chimique sur des chaînes de copolymères en milieu liquide [9] .

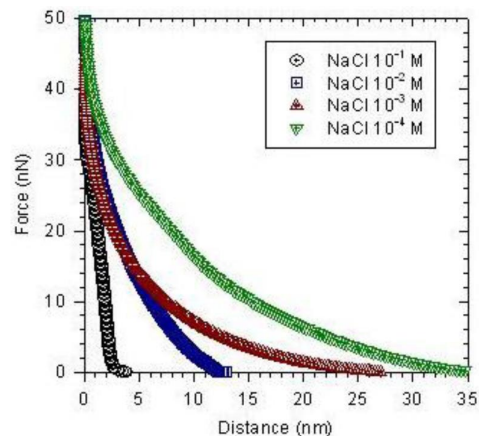


FIGURE 2.15: Force répulsive entre une pointe de nitrure de silicium et une membrane de type cyclopore avec différents niveaux de force ionique [88] .

Les travaux actuels portent en grande majorité sur des mesures de force en milieu biologiques [18] [52] [117] demandant une précision de plus en plus

importante aux appareils de mesure pour obtenir une résolution de l'ordre du picoNewton [155]. Cependant, peu d'études sont effectuées aux échelles supérieures comme par exemple entre des objets micrométriques supérieures à  $5 \mu m$  et des surfaces, ce qui pourrait présenter un intérêt dans le cadre d'application microrobotique. En effet, il a déjà été démontré que les modèles théoriques répondant aux conditions du nanomonde (théorie DLVO) ne sont plus en adéquation avec les résultats expérimentaux lorsqu'ils sont réalisés à l'échelle micrométrique [54]. Il apparaît donc intéressant d'explorer dans cette direction.

### 2.3.2/ CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base. Nous détaillons ci-après les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de nos travaux.

- La diffraction des rayons X (DRX) permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires. La cristallinité est alors donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta n \quad (2.11)$$

avec  $d$  la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  le demi-angle de déviation ou angle de Bragg,  $n$  l'ordre de diffraction (entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Les polymères sont des matériaux peu cristallins, il est donc difficile d'utiliser la DRX pour les caractériser, de plus il existe peu de bibliographie à ce sujet. Néanmoins, il est tout de même possible d'étudier l'arrangement des chaînes polymériques [165].

- La spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. Le rayon infrarouge de la source IR frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se reflètent et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre

et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

- La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné.
- L'angle de goutte permet principalement de mesurer la mouillabilité d'un liquide par rapport à une surface. La méthode d'analyse consiste à déposer une goutte de solvant sur une surface et de mesurer l'angle de contact, entre la surface et la paroi de la goutte de solvant ainsi formée. On pourra alors définir le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface en comparant les angles obtenus et ainsi vérifier la présence du film pour les fonctionnalisations par monocouches auto-assemblées.
- L'imagerie par AFM permet d'obtenir une bonne idée de la topographie de la surface. Dans le premier mode d'utilisation de cette technique, le "mode contact", la déflexion du microlevier est maintenue constante par une boucle d'asservissement pendant que l'échantillon est déplacé en X, Y et Z. Une image topographique tridimensionnelle peut ainsi être obtenue.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief [111].

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les méthodes de fonctionnalisation que nous allons utiliser dans la suite du document. Les monocouches auto-assemblées qui ont déjà montré des résultats prometteurs pour les applications de micromanipulation seront la première approche utilisée, ensuite les polymères déposés par voie électrochimique qui sont une approche novatrice

dans notre cadre applicatif pourront apporter des éléments d'amélioration comme la possibilité de localiser les dépôts sur les objets et les surfaces. Ces fonctionnalisations par des molécules dépendantes du pH de la solution, peuvent générer des charges électriques par les phénomènes de protonation et déprotonation, en particulier les fonctions amines. Ces charges électriques mises en interaction génèrent des forces électrostatiques que nous souhaitons exploiter dans la cadre de nos applications microrobotiques.

Nous avons également présenté les différentes techniques de caractérisation qui pourront être utilisées pour caractériser les fonctionnalisations, notamment la microscopie à force atomique qui sera le principal outil de mesure que nous utiliserons.

Avant d'étudier les résultats expérimentaux dans le chapitre 4, nous avons modélisé par une étude théorique, les forces que pourraient générer les fonctionnalisations chimiques de surface. Cette modélisation des interactions entre surfaces et objets fonctionnalisés est détaillée dans le chapitre 3.

# MODÉLISATION DES FORCES ÉLECTROSTATIQUES

*Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1, l'immersion d'un objet ou d'une surface chargé dans une solution contenant des électrolytes induit la création d'une "double couche électrique". Ce chapitre présente un modèle des forces d'interactions entre micro-objets. Ce modèle permet d'analyser l'impact de l'ensemble des paramètres sur ces forces d'interactions. Nous verrons également que dans certaines conditions ce modèle peut être simplifié. Les résultats fournis par les différentes simulations seront utiles à la compréhension des données expérimentales présentées dans le chapitre suivant.*

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>64</b>
<b>3.2</b>	<b>Principe général</b>	<b>64</b>
<b>3.3</b>	<b>Étude du cas sphère-plan</b>	<b>68</b>
3.3.1	Cas général	68
3.3.2	Simplification du modèle	69
<b>3.4</b>	<b>Discussions</b>	<b>75</b>
3.4.1	Taille de la sphère	75
3.4.2	Force ionique	78
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>82</b>

---

### 3.1/ INTRODUCTION

Considérant l'impact avéré des propriétés de surface sur les applications microrobotiques, il apparaît nécessaire de les contrôler. Nous avons alors choisi parmi plusieurs voies de modifications de surface celle de la chimie. Ainsi en plus des problématiques originales liées au micromonde, nous devons nous attacher à considérer celles dues à l'apport des conditions chimiques. En effet, les systèmes chimiques sont régis par différentes lois de comportement qui leur sont propres. Il faut donc dans un premier temps, appréhender et définir les phénomènes se produisant lors du placement du corps électriquement chargé dans des solutions contenant elles-mêmes des ions car nous avons fait le choix d'étudier les systèmes immergés. Une première étape de modélisation du système est nécessaire afin de comprendre et d'évaluer les possibilités d'interaction envisageables par cette méthode avant de lancer une campagne expérimentale.

Pour définir le modèle de la force d'interaction entre un micro-objet électriquement chargé et une surface elle aussi chargée, dans un liquide contenant des électrolytes, nous nous sommes basés sur les modèles communément admis (voir chapitre 1). Ce phénomène a été déjà largement étudié dans le domaine des colloïdes pour des particules nanométriques. Nous cherchons aujourd'hui à étendre ces modèles utilisés dans le cadre des applications chimiques à des problématiques liées à la microrobotique pour des particules micrométriques.

Là où les travaux actuels considèrent l'interaction de particules de quelques centaines de nanomètres de diamètre entre elles, nous nous intéressons à l'étude d'objets de taille micrométrique en interaction avec des surfaces beaucoup plus grandes en comparaison avec les objets considérés. Nous devons donc adapter et refondre les équations et modèles pré-existants afin de satisfaire à nos conditions d'études particulières.

### 3.2/ PRINCIPE GÉNÉRAL

Nous avons étudié l'interaction entre un objet chargé et une surface, elle aussi chargée et de même signe. Ces objets peuvent être de toutes formes, simples ou complexes (figure 3.1). Afin de tenir compte du phénomène produit lors de la formation d'une double couche électrique, à savoir la formation d'une couche compacte d'ions de charge opposée à celle de la surface, nous avons représenté la surface comme un ensemble de dipôles comme le montre la figure 3.1. Cette couche de dipôles permet de modéliser à la fois, la surface chargée et la couche compacte d'ions.

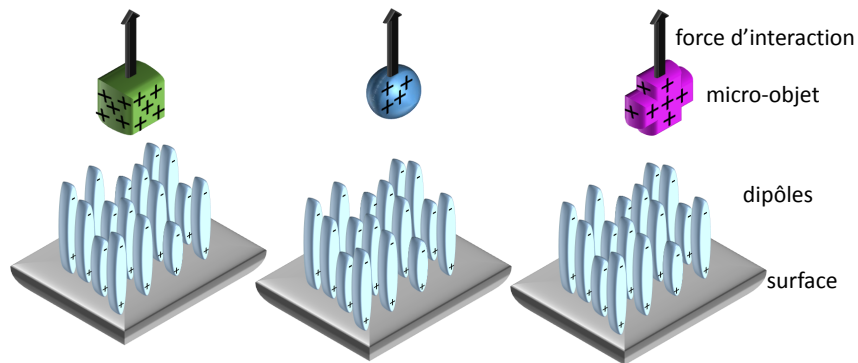


FIGURE 3.1: Schéma de l'interaction entre différents micro-objets et une surface en milieu liquide.

Dans notre cas, la surface est considérée comme un substrat fixe, la mise en place du phénomène de la double couche n'est alors pas perturbée. L'objet est soumis au champ électrique généré par le plan et est donc placé dans une situation similaire à de l'électrophorèse (figure 3.2). L'objet est ainsi modélisé en considérant les hypothèses communément admises en électrophorèse [181]. L'objet est donc modélisé comme une surface chargée de manière élémentaire et non comme une surface couverte de dipôles puisque les ions contenus dans le milieu ne forment pas une couche compacte liée à l'objet.

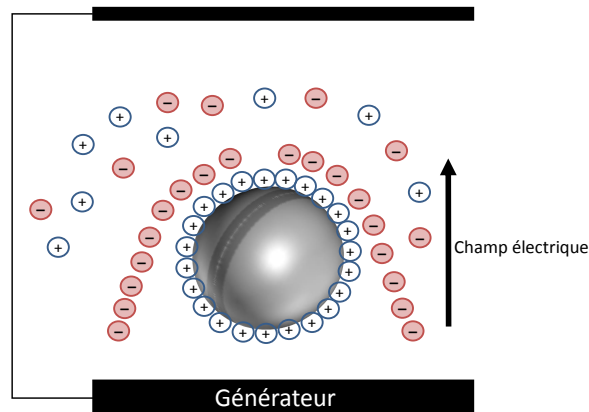


FIGURE 3.2: Schéma du nuage ionique provoqué par le déplacement d'un objet dans un liquide électrolytique.

Afin de déterminer l'expression générale de la force d'interaction entre la



surface et l'objet, nous considérons la force élémentaire  $dF$  entre un dipôle de la surface ( $+dQ_d$  et  $-dQ_d$  distantes de  $\kappa$ ) et une charge élémentaire  $dQ_{s_w}$  de l'objet située au point  $M$  :

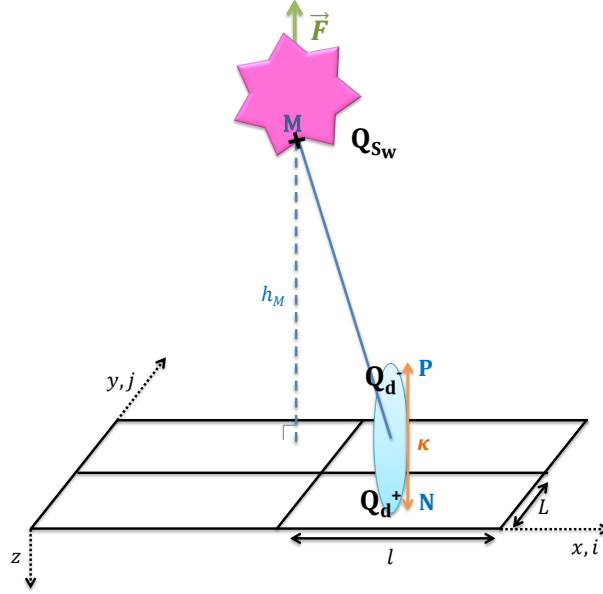


FIGURE 3.3: Schéma de l'interaction entre un objet chargé et une surface de dipôles.

$$dF = \frac{(h_M - \kappa)MP^{-3} - h_MMN^{-3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} dQ_d \cdot dQ_{s_w} \quad (3.1)$$

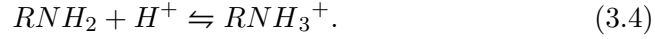
Ainsi, la force totale s'écrit comme l'intégrale de la force élémentaire sur la surface du plan  $S_d$  et la surface de l'objet  $S_{s_w}$  :

$$F = \iint_{S_d} \iint_{S_{s_w}} \frac{(h_M - \kappa)MP^{-3} - h_MMN^{-3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} dQ_d \cdot dQ_{s_w} \quad (3.2)$$

$$F = \frac{\Gamma_d \Gamma_{s_w}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \iint_{S_d} \iint_{S_{s_w}} (h_M - \kappa)MP^{-3} - h_MMN^{-3} dS_d \cdot dS_{s_w} \quad (3.3)$$

avec  $\Gamma_d$ , la densité de charge (*Coulomb/m<sup>2</sup>*) sur la surface et  $\Gamma_{s_w}$ , la densité de charge sur l'objet,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ( $8,85 \cdot 10^{-12}$ ) et  $\epsilon_r$  la permittivité diélectrique de l'eau (78,5).

Les charges électriques sont d'origine chimique et proviennent de la protonation ou déprotonation des fonctions amines présentes sur les espèces chimiques utilisées :



La densité de charge est calculée en tenant compte de la constante d'association  $K_a$  de la fonction amine au pH d'équilibre :

$$K_a = \frac{\Gamma_{RNH_3^+}}{\Gamma_{RNH_2} \cdot a_{H^+}^s}, \quad (3.5)$$

où  $\Gamma_{RNH_3^+}$  et  $\Gamma_{RNH_2}$  sont respectivement la densité à la surface de chaque groupe terminal et  $a_{H^+}^s$  est l'activité de surface des protons.

On a donc :

$$\Gamma_{+Q} = -e\Gamma_{RNH_3^+} \quad (3.6)$$

où  $e$  est la charge élémentaire.

L'activité de surface des protons est reliée au potentiel de surface  $\psi_0$  de la particule par la distribution de Boltzmann :

$$a_{H^+}^s = (a_{H^+}^b) \exp(-\beta e \psi_0) \quad (3.7)$$

où  $a_{H^+}^b$  est l'activité protonique au cœur de la solution avec

$$pH = -\log(a_{H^+}^b) \quad (3.8)$$

et  $\beta$ , l'inverse de l'énergie thermique,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.9)$$

avec  $k_B$ , la constante de Boltzmann et  $T$ , la température.

Ce modèle permet de déterminer la densité de charge sur le plan connaissant la densité de fonctions greffées  $\Gamma_{RNH_2}$ . Or il est concrètement compliqué de déterminer le nombre de fonction greffée. Dans la suite, nous identifierons  $\Gamma_d$  et  $\Gamma_{s_w}$  sur la base des mesures.

### 3.3/ ÉTUDE DU CAS SPHÈRE-PLAN

Nous avons ensuite développé un modèle général en l'appliquant au cas de l'interaction sphère-plan. Nous avons discrétisé le plan et la sphère afin d'obtenir un calcul numérique de l'intégrale décrite par l'équation (3.16).

#### 3.3.1/ CAS GÉNÉRAL

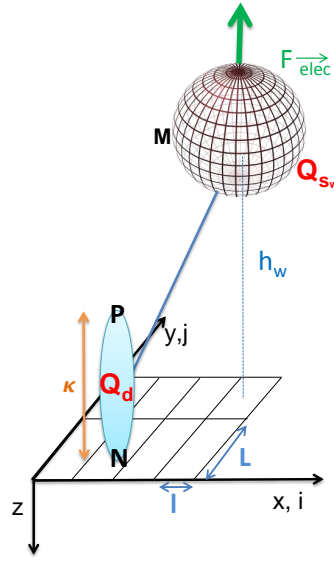


FIGURE 3.4: Schéma de l'interaction entre une sphère chargée et une surface de dipôles.

Ceci nous permet de définir la force électrostatique,  $\delta F_{elec}$ , suivant l'axe  $z$  et opposée à la charge élémentaire  $\delta Q_{sw}$  sur la sphère par :

$$\delta F_{elec} = \sum_{ij} \Gamma_{sw} \cdot \Gamma_d \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot [(h_w - \kappa) \cdot MP^{-3} - h_w \cdot MN^{-3}] \delta_{sw} \cdot \delta_d, \quad (3.10)$$

où  $h_w$  est la distance orthogonale entre la charge de la sphère et le substrat, et  $\kappa$  est la hauteur du dipôle. Comme le montre la figure 3.4,  $MP$  et  $MN$  sont respectivement les distances entre la sphère et le haut ou le bas du dipôle. Elles sont définies par les équations (3.12) et (3.11) suivantes :

$$MP = \sqrt{(h_w - \kappa)^2 + (l \cdot i)^2 + (L \cdot j)^2}, \quad (3.11)$$

$$MN = \sqrt{h_w^2 + (l.i)^2 + (L.j)^2}, \quad (3.12)$$

où  $l$  et  $L$  sont les distances entre deux dipôles suivant respectivement l'axe  $x$  (vecteur  $i$ ) et l'axe  $y$  (vecteur  $j$ ).

### 3.3.2/ SIMPLIFICATION DU MODÈLE

#### 3.3.2.1/ EN CONSIDÉRANT UNE DOUBLE COUCHE

Comme nous l'avons exprimé précédemment dans ce chapitre, nous nous sommes basés sur le principe de la double couche électrique pour le développement de notre modèle. Le modèle de Gouy et Chapman prend en compte une couche surfacique formée par des espèces ioniques adsorbées et fixées, la couche compacte. Il prend également en considération une couche diffuse principalement constituée de contre-ions hydratés mobiles et attirés par la surface via les forces électrostatiques. L'interface est plane et l'épaisseur de la couche diffuse est inversement proportionnelle à la force ionique  $I$  de l'électrolyte libre. Stern en 1924 ajoute une contrainte d'épaisseur minimale à la couche compacte correspondant au rayon ionique des ions hydratés. La couche compacte prend alors le nom de couche de Stern et le modèle est nommé modèle de Gouy-Chapman-Stern. Nous considérons que ce modèle est celui de la double couche électrique dans notre travail comme le montre la figure 3.5. Grahame en 1947 modifie le modèle de Gouy-Chapman-Stern pour tenir compte de la spécificité de l'adsorption des ions à la surface, mais également de l'adsorption des molécules d'eau. Ceci provoque une scission de la couche de Stern en deux plans, le plan interne et le plan externe de Helmholtz comme le décrit la figure 3.5. Les ions spécifiquement adsorbés forment le plan interne tandis que les autres ions et les molécules d'eau forment la couche externe. Ce nouveau modèle est nommé modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame ou modèle de la triple couche électrique.

Il nous est donc nécessaire de vérifier quel modèle de couche électrique nous devons utiliser pour modéliser le plus justement les forces électrostatiques dans notre cas précis. Du point de vue de l'interaction que nous considérons, il est possible de traduire la différence entre le modèle de la double couche et celui de la triple couche en jouant sur la hauteur des dipôles couvrant le substrat.

A partir de ces connaissances, nous avons cherché à simplifier notre modèle afin de réduire les temps de calculs. Nous avons cherché à déterminer s'il était possible de s'affranchir du calcul de la décroissance exponentielle du potentiel électrique dans la couche compacte. Ainsi, nous avons comparé un premier modèle basé sur les calculs complets en considérant plusieurs tailles

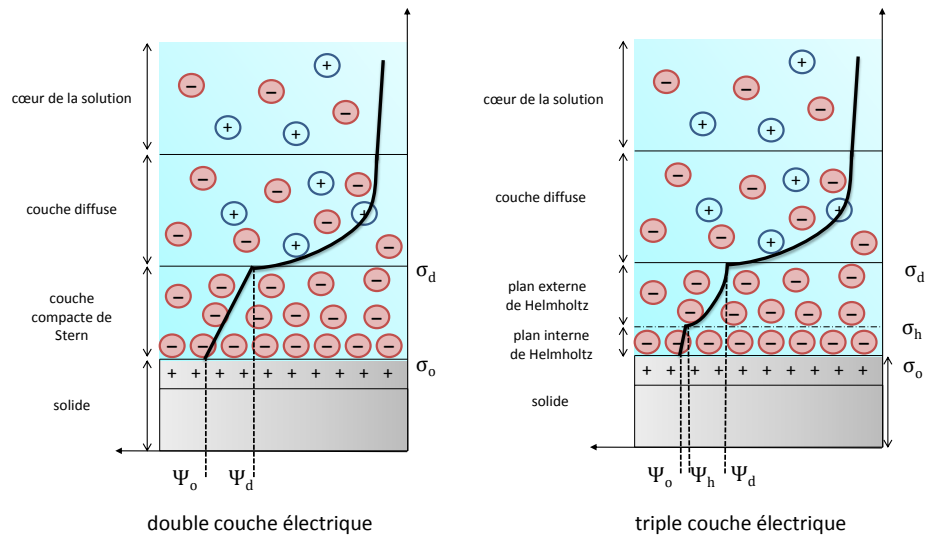


FIGURE 3.5: Principe des répartitions ioniques de la double et de la triple couche électrique.

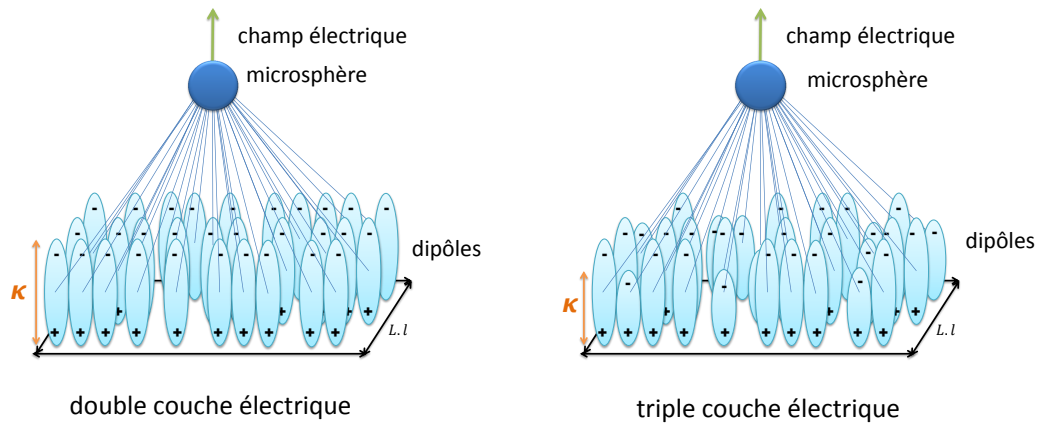


FIGURE 3.6: Schéma de l'interaction sphère/surface selon le principe de la double couche et de la triple couche électrique.

de dipôles avec une répartition basée sur l'approximation de Debye-Hückel (voir page 18) et un second modèle simplifié où la hauteur moyenne des dipôles est moyennée en considérant la décroissance du potentiel dans la couche compacte (figure 3.6).

La surface est considérée en silicium et la sphère en borosilicate, en fonction des taux de greffage possible sur ces deux matériaux<sup>1</sup>, nous fixons  $\Gamma_d$  à 1 charge /nm<sup>2</sup> et  $\Gamma_{sw}$  à 0,5 charges/nm<sup>2</sup>. De même,  $\kappa$  est calculée pour une solution aqueuse à pH2. Les résultats de simulation pour les deux modèles sont représentés dans la figure 3.7. La courbe symbolisée par les ronds bleus représente l'interaction entre une sphère de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et une surface chargées selon le principe de la double couche électrique simplifiée. La courbe matérialisée par les triangles roses représente la même interaction mais selon le principe de la triple couche électrique. L'interprétation de ces résultats montre que les différences entre les modèles de la triple et de la double couche simplifiée ont peu d'incidence sur la force et la distance d'interaction que nous considérons. La différence entre les deux modèles est constante en échelle logarithmique sur l'ensemble des points. Les deux modèles varient donc uniquement d'un facteur donc la valeur est inférieure à 2. Du fait de la similarité des deux modèles, nous choisissons de conserver le modèle de la double couche électrique simplifiée permettant ainsi d'alléger l'analyse des données.

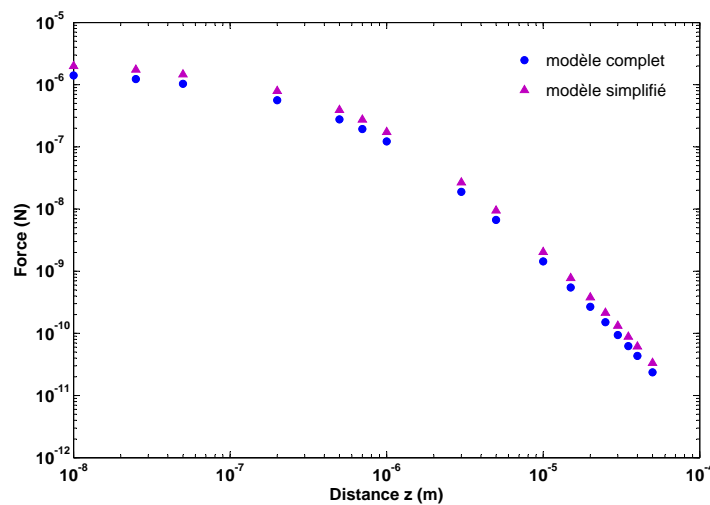


FIGURE 3.7: Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôle et une sphère chargée de 10 $\mu\text{m}$  de diamètre en considérant soit la double couche simplifiée soit la triple couche électrique

1. Entre 1 et 5 molécules greffées pour le silicium, le borosilicate n'étant composé que de 50% de silice, on considère le taux de greffage à la moitié de celui du silicium

## 3.3.2.2/ DISCRÉTISATION SURFACIQUE DE L'OBJET

La sphère a été modélisée bande par bande afin d'approcher au plus près de la géométrie initiale comme le montre la figure 3.8.

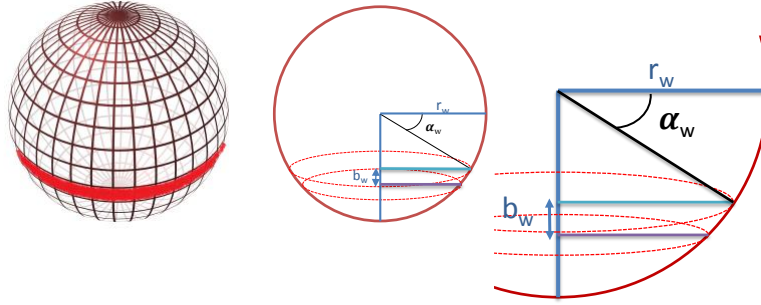


FIGURE 3.8: Modélisation par bandes de la sphère.

Ainsi, la surface élémentaire de la sphère  $\delta S_{s_w}$  est donnée par l'équation (3.13) suivante :

$$\delta S_{s_w} = 2\pi \cdot r_w \cdot b_w, \quad (3.13)$$

où  $w$  est le nombre de bandes,  $b_w$  est l'épaisseur de la bande et  $r_w$  est le rayon du disque considéré à la hauteur de la bande  $w$  :

$$r_w = r \cos(\alpha_w), \quad (3.14)$$

où  $\alpha_w$  est l'angle de la bande  $w$  (figure 3.8).

La distance orthogonale  $h_w$  entre la charge sur la sphère et le substrat est donc définie par :

$$h_w = z + b_w \cdot (w - 1) + \frac{b_w}{2}, \quad (3.15)$$

où  $z$  est la distance entre le bas de la sphère et le substrat.

Le nombre de bandes optimal à décompter pour chaque diamètre de sphère est calculé en fonction de la distance  $z$ . Quand la sphère est éloignée de la surface ( $z > r$ ), cinq bandes sont suffisantes tandis que lorsque la sphère est très proche du substrat ( $z < r/1000$ ) il est nécessaire de modéliser la sphère à l'aide de 5000 bandes.

La force totale  $F_{elec}$  suivant  $z$  appliquée par le substrat sur la sphère entière est donnée par :

$$F_{elec} = \sum_w \sum_{ij} \Gamma_{s_w} \cdot \Gamma_d \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot [(h_w - \kappa) \cdot MP^{-3} - h_w \cdot MN^{-3}]. \quad (3.16)$$

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que la mise en place d'un modèle complet tenant compte de l'intégralité de la surface de la sphère qui interagit avec le substrat a permis d'identifier les distances et les forces d'interaction pour une gamme de diamètres de sphère correspondant à notre zone d'intérêt (entre 100nm et 100 $\mu$ m). Ce modèle possède quatre intégrales et est par conséquent assez lourd en temps de calcul. Il est donc intéressant d'essayer de simplifier ce modèle. Nous avons déjà vu précédemment, qu'en s'éloignant de la surface, le nombre de bandes de la sphère utiles à la modélisation de l'interaction diminuait, passant de 5000 à 5. Dans cette perspective, nous avons réalisé un nouveau modèle plus simple puisqu'il nécessite de simuler uniquement une charge élémentaire au centre de la sphère. Cette charge élémentaire prenant la valeur de la somme des charges initialement réparties sur l'ensemble de la surface de la sphère (figure 3.9). Nous nous sommes placés dans le cas d'une sphère de 10  $\mu$ m de diamètre. Nous avons obtenu les résultats donnés par la figure 3.10.

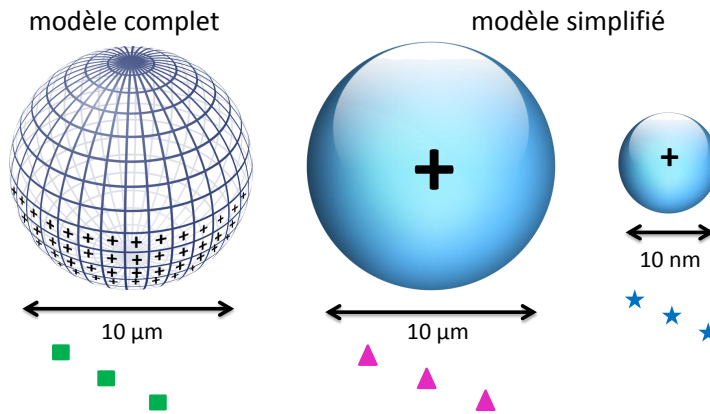


FIGURE 3.9: Représentation schématique des sphères des modèles complet et simplifié.

Nous avons également comparé les deux modèles, complet et simplifié à celui représentant une charge élémentaire pour un diamètre de 10 nm. La



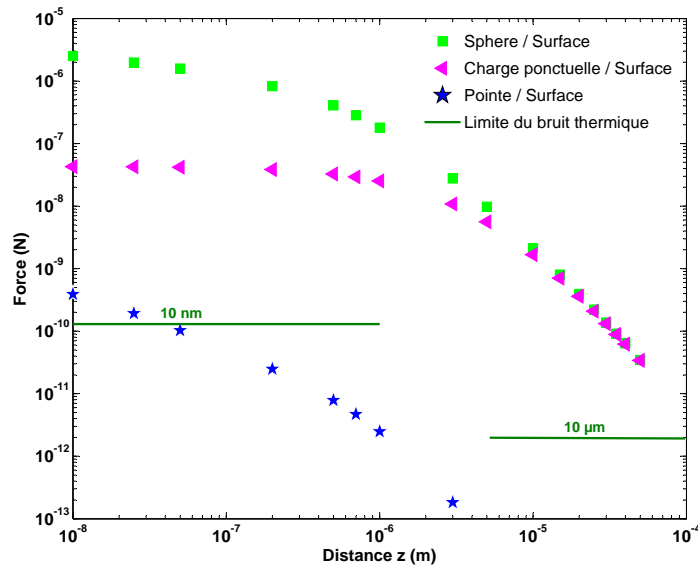


FIGURE 3.10: Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôle et une sphère chargée ou une charge ponctuelle ou une pointe chargée.

limite du bruit thermique est indiquée par les droites vertes pour les deux diamètres considérés, que nous détaillerons ensuite.

La première courbe (carrés verts) représente l'interaction entre une sphère chargée de  $10\mu m$  de diamètre, modélisée bande par bande et une surface de  $10\text{ nm}^2$ . Les charges  $Q_s$  sont uniformément réparties sur la totalité de la sphère et pondérées en fonction de leur distance par rapport à la surface. Ainsi les charges de la partie basse de la sphère induisent une force plus importante que celles situées au niveau équatorial. Par extension, les charges de la demie-sphère supérieure sont négligeables car elles présentent une interaction quasi nulle avec la surface.

La deuxième courbe (triangles roses) représente un modèle simplifié de l'interaction considérant la charge comme ponctuelle. Les charges ne sont alors plus réparties sur l'ensemble de la sphère mais regroupées en son centre. L'interaction est donc celle entre une sphère de  $10\mu m$  de diamètre considérée comme une charge ponctuelle et une surface chargée de même signe.

La troisième courbe (étoiles bleues) représente l'interaction entre une sphère de  $10\text{ nm}$  de diamètre formant une charge ponctuelle et possédant la même densité de charge que dans les deux cas précédents.

L'analyse de la figure 3.10 met d'une part en évidence que la simplification

est juste pour une distance entre la sphère et la surface supérieure ou égale à  $10 \mu m$  puisque les courbes "carrés verts" et "triangles roses" se superposent parfaitement. En revanche, pour une distance sphère/surface inférieure à  $10 \mu m$ , le modèle simplifié sous-estime sensiblement la force de l'interaction. Ceci s'explique par la localisation des charges sur la sphère. En effet, pour une courte distance, dans le modèle complet les charges présentes à la partie basse de la demie-sphère inférieure sont prépondérantes vis-à-vis de celles placées sur la partie médiane de la sphère. Or, dans le modèle simplifié, les charges sont simplement sommées en une charge centrale et non pas pondérées par leur emplacement. Les charges les plus proches de la surface ne sont donc pas prises en compte dans le calcul, la force finale calculée apparaît donc plus faible.

Il est donc possible de simplifier les simulations lorsque l'on s'intéresse à des distances d'interaction suffisamment grandes valant au moins le diamètre de la sphère considérée. De plus, il en ressort l'intérêt d'utiliser le modèle complet pour les faibles distances qui prend en compte la géométrie réelle de l'objet. L'équation et les paramètres basiques du modèle sont maintenant définis [30]. Nous devons maintenant vérifier et mesurer l'effet des paramètres utilisés pour générer des simulations proches des résultats réalistes.

### 3.4/ DISCUSSIONS

Nous souhaitons maintenant identifier l'influence de différents paramètres comme la taille et la force ionique sur les interactions électrostatiques. Pour l'ensemble de cette partie,  $\Gamma_d$  et  $\Gamma_{sw}$  sont fixées aux mêmes valeurs que dans la partie précédente (respectivement  $1 \text{ charge/nm}^2$  et  $0,5 \text{ charge/nm}^2$ ).

#### 3.4.1/ TAILLE DE LA SPHÈRE

Il est intéressant de regarder l'impact de la taille de l'objet en interaction avec la surface. Dans notre cas, nous nous intéresserons à l'impact de la taille de la sphère utilisée. Pour cela, nous avons simplement fait varier le diamètre de la sphère dans l'équation (3.16) de notre modèle. Le traitement des données obtenues a permis de tracer les courbes de la figure 3.11.

La distance d'interaction définit la distance entre les objets à partir de laquelle nous pouvons négliger l'impact de la force sur le comportement de l'objet. En effet, à partir d'une distance limite, le comportement de l'objet est exclusivement fonction du bruit thermique qui devient prépondérant devant la force électrostatique. Ainsi, il est nécessaire de calculer l'effet limite à partir duquel le bruit thermique est prépondérant. Au dessous de

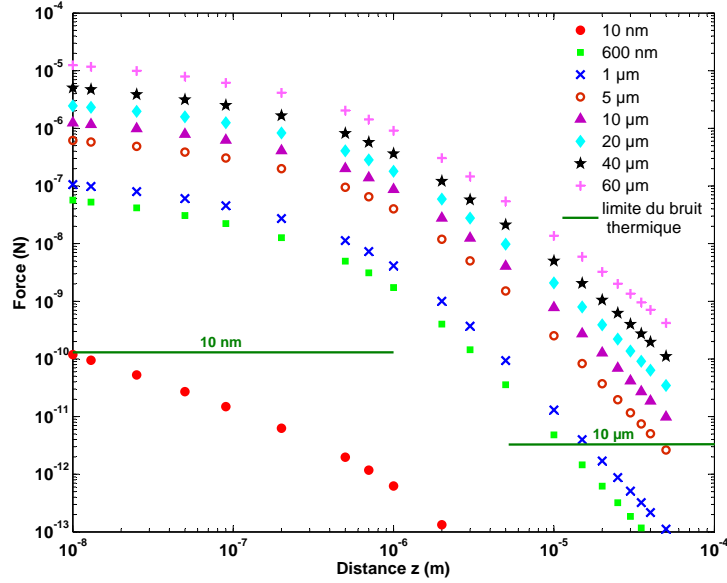


FIGURE 3.11: Modélisation de l'interaction entre une sphère chargée de différents diamètres et une surface chargée.

cette limite, les interactions sont dirigées par le mouvement Brownien et la contribution de la force électrostatique est négligeable [16]. Au dessus de cette limite, nous pouvons considérer que le comportement de la sphère est guidé par les forces électrostatiques. On sait que l'énergie cinétique du mouvement Brownien et celle due à la force électrostatique sont respectivement définies par :

$$Ec^B = \frac{1}{2}mV_B^2 = \frac{1}{2}K_bT, \quad (3.17)$$

$$Ec^F = \frac{1}{2}mV_F^2, \quad (3.18)$$

où  $m$  est la masse de la particule,  $V_B$  est la vitesse moyenne due au mouvement Brownien et  $V_F$  est la vitesse induite par la force électrostatique,  $K_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Quand la sphère est en mouvement, la force électrostatique est équilibrée par la force de traînée de Stokes :

$$F_{elec} = 6\pi\mu rV_F, \quad (3.19)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du milieu et  $r$  le rayon de la sphère.

Dans le but de déterminer la limite entre le mouvement Brownien et la force électrostatique nous considérons :

$$Ec^F = Ec^B. \quad (3.20)$$

Par combinaison des équations (3.17), (3.18) et (3.19), l'équation (3.20) devient :

$$m \left( \frac{F_{elec}}{6\pi\mu r} \right)^2 = K_B T, \quad (3.21)$$

où

$$m = \rho \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (3.22)$$

avec  $\rho$  la densité de la sphère.

Il est alors possible de définir la force limite  $F_{lim}$  entre un comportement piloté par la force électrostatique et un comportement piloté par le mouvement Brownien :

$$F_{lim} = \sqrt{\frac{27 \mu^2 \pi}{\rho r} K_B T}, \quad (3.23)$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique de l'eau ( $1.10^{-3} Pa.s$ ),  $K_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ ),  $T$  la température de  $298K$  et  $\rho$  la densité de sphère de borosilicate ( $2230kg/m^3$ ).

Diamètre de la sphère	Force limite $F_{lim}$	Poids de la sphère (Si)
10 nm	130 pN	1,19.10 <sup>-8</sup> pN
600 nm	17 pN	2,58.10 <sup>-3</sup> pN
1 μm	13 pN	1,19.10 <sup>-2</sup> pN
5 μm	5,8 pN	1,49 pN
10 μm	4 pN	11,9 pN
20 μm	2,9 pN	95,7 pN
40 μm	2 pN	765 pN
60 μm	1,7 pN	2580 pN

TABLEAU 3.1: Force limite  $F_{lim}$  à partir de laquelle le mouvement Brownien devient prépondérant en fonction de l'objet, comparaison avec le poids.

L'application numérique de l'équation (3.23) pour les valeurs d'intérêt est donnée dans le tableau 3.1. La figure 3.11 montre l'évolution de la force d'interaction électrostatique pour différents diamètres de sphère. Les diamètres de sphère vont de manière croissante de  $10nm$  à  $60\mu m$ .

On peut alors en déduire qu'en considérant une sphère de  $10nm$  de diamètre, on pourra mesurer la force électrostatique seulement lorsqu'on sera très proche de la surface, à quelques nanomètres. En comparaison, en utilisant une sphère de  $10\mu m$  de diamètre, la distance d'interaction mesurable est de plusieurs dizaines de micromètres. On note donc l'importance de la taille de la sphère considérée sur la distance d'interaction.

Après avoir comparé les distances d'interaction des deux tailles de sphère, on peut s'intéresser à la force d'interaction atteignable. Dans le cas de la sphère de  $10nm$  de diamètre, la force maximale obtenue est de  $0,3nN$ . Ces résultats apparaissent cohérents vis-à-vis de la littérature, en effet Sugimoto et al [157] ont déjà expérimenté des résultats similaires dans la mesure de la force due à la double couche répulsive sur des colloïdes. Tandis que pour une sphère de  $10\mu m$  de diamètre, il est possible d'atteindre une force supérieure au microNewton. Il a donc un facteur 1000 entre la force d'interaction d'une sphère de  $10nm$  de diamètre et celle de  $10\mu m$  de diamètre. On note aussi que l'augmentation de la force d'interaction est proportionnelle au diamètre de la sphère.

Notre modèle permet de mettre en évidence l'importance de la taille de la sphère. Dans le but d'obtenir des résultats exploitables il est nécessaire de considérer une sphère d'une taille suffisante afin que le mouvement Brownien soit négligeable face à la force due au champ électrique de la double couche.

La figure 3.11 permet une analyse approfondie du diamètre de la sphère nécessaire à la mesure de forces électrostatiques et servira de base pour définir des paramètres pour nos mesures expérimentales.

### 3.4.2/ FORCE IONIQUE

Nous avons vu précédemment que les forces électrostatiques générées par la double couche électrique dépendent de la longueur de Debye  $\lambda_D$  (voir page 18) correspondant à l'épaisseur de la couche diffuse [185]. Sa valeur est donnée par l'équation (3.24) :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2Ie^2}} \quad (3.24)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu (*en F/m*) que l'on considère

égale à celle de l'eau,  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en Kelvin et  $I$  la force ionique en  $mol/L$ .

Comme l'indique l'équation (3.24), le longueur de Debye est inversement proportionnelle à la racine de la force ionique  $I$  de la solution. La force ionique est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle s'exprime en  $mol/L$  et est calculée à partir de l'équation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (3.25)$$

où  $C_i$  est la concentration de l'ion  $i$  et  $z_i$  sa valence.

Elle peut être déterminée de plusieurs façons, soit en utilisant la formule (3.25) dans laquelle il est nécessaire de définir les concentrations respectives des ions en solution. Soit en l'estimant à partir de la concentration totale en solides dissous notée  $TDS$  et exprimée en  $mg/L$ , en utilisant l'équation suivante :

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot TDS, \quad (3.26)$$

ou à partir de la conductivité électrique de la solution notée  $SC$  et exprimée en  $\mu S/cm$  en appliquant la formule ci-dessous :

$$I = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot SC \quad (3.27)$$

En présence de  $n$  types d'ions de charges  $q_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) dans la solution d'électrolyte, la longueur de Debye est définie par l'équation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_d K_B T}{\sum_i q_i^2 C_i^0}}, \quad (3.28)$$

avec  $C_i^0$  la concentration des ions (en  $ions/m^3$ ) dans l'électrolyte libre.

Cette expression vient de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (voir page 17) qui décrit l'écrantage des charges dans une solution d'électrolytes.

Si l'électrolyte considéré est monovalent ( $z = 1$ ) on peut écrire :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_d k_B T}{2e^2 c_s^0}}, \quad (3.29)$$

où  $c_s^0$  est la concentration de l'électrolyte en solution en  $ions/m^3$ .

Les concentrations étant généralement données en  $mol/L$ , il faut les convertir en  $ion/m^3$  à l'aide de la formule ci-dessous :

$$c_{(ion/m^3)} = c_{(mol/L)} \cdot N_A \cdot 10^3, \quad (3.30)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

Ainsi dans l'eau considérée pure, l'auto-dissociation de  $H_2O$  provoque l'apparition  $H^+$  et  $OH^-$  à des concentrations de  $10^{-7} mol/L$  chacun. L'écrantage de champ électrique est donc faible mais non nul même dans les conditions dites idéales. Plus la concentration en électrolyte, c'est-à-dire la concentration en sel, augmente plus la longueur de Debye diminue et plus le champ électrique est écranté.

L'illustration de ce phénomène dans le cadre du modèle que nous considérons est donnée par la figure 3.12. Le schéma de gauche représente le modèle de base dans les conditions idéales. Le schéma de droite représente le modèle avec un ajout de sel, par exemple du chlorure de sodium ( $NaCl$ ). Dans ce cas,  $NaCl$  se dissocie en solution aqueuse pour former  $Na^+$  et  $Cl^-$  représentés respectivement par les disques roses et verts annotés de leur charge respective positive et négative. Ces deux ions viennent au contact des dipôles, du côté inverse de leur charge et créent un équilibre électrique. Ce comportement a pour répercussion l'écrantage des charges de la double couche et par extension de la charge des dipôles diminuant les interactions électrostatiques avec la sphère et diminuant la longueur de Debye. Le nombre d'interactions étant ainsi diminué et la longueur de Debye amoindrie, le champ électrique généré par la surface à hauteur de la sphère diminue également.

A partir de ces informations, nous avons simulé l'interaction électrostatique de notre modèle pour une sphère de  $10\mu m$  de diamètre en recalculant la longueur de Debye, c'est-à-dire la hauteur de la couche de dipôles pour différentes concentrations en sel. Les résultats de cette simulation sont donnés dans la figure 3.13. La courbe symbolisée par les losanges bleus correspond à l'interaction que nous avons considéré depuis le début du chapitre, sans ajout de sel, la force et la distance d'interaction sont bien égales à celles précédemment calculées. Les courbes suivantes montrent cette même interaction avec une concentration croissante de sel ajouté des ronds roses aux étoiles noires. L'analyse de ces résultats montre que même pour une très faible concentration de sel de  $10\mu M$  la force de l'interaction, donc le champ électrostatique est largement amoindrie d'un facteur 100, passant d'environ  $2\mu N$  à  $20nN$ . L'ajout de sel supplémentaire finit par annuler quasiment totalement le champ électrostatique, à partir d'une concentration de 0,1 M.

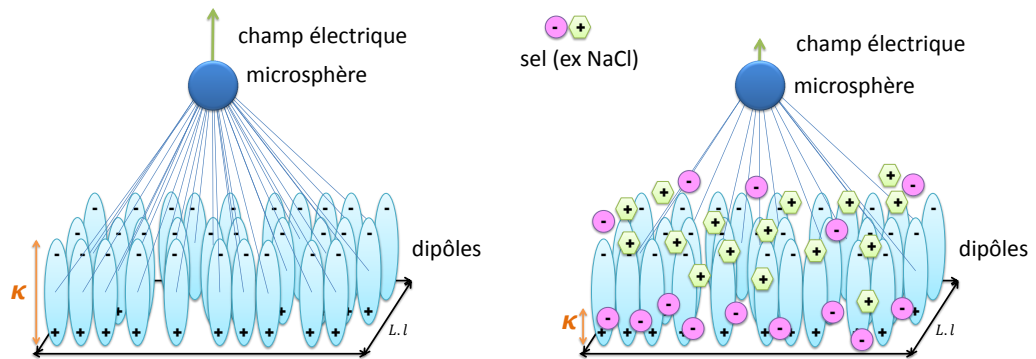


FIGURE 3.12: Schéma de l'interaction sphère/surface avant et après ajout de sel dans le milieu.

L'écrantage de charge due à l'ajout d'un électrolyte est donc très important vis-à-vis du champ électrique généré de par son action sur la longueur de Debye.

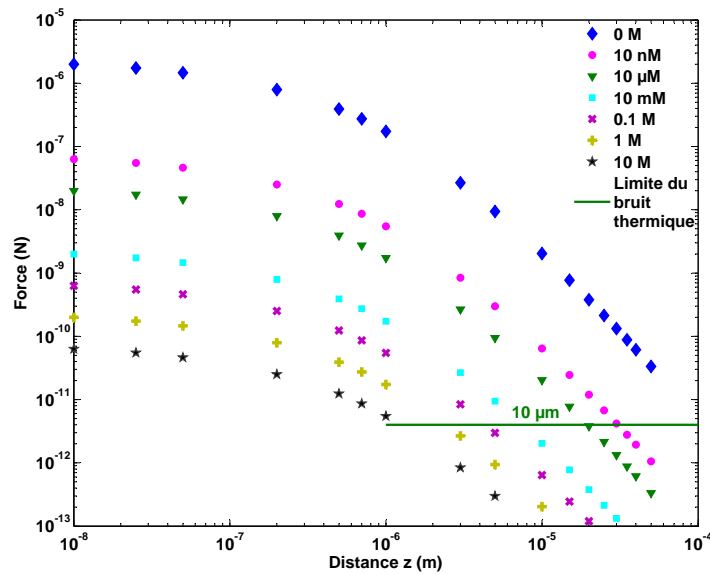


FIGURE 3.13: Modélisation de l'interaction entre une surface de dipôles et une sphère chargée de  $10\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de différentes concentrations en sel.



### 3.5/ CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle de l'interaction entre un micro-objet et une surface chargée en milieu liquide. Cette interaction suit le principe de la double couche électrique que nous avons modélisé par un substrat couvert d'une couche de dipôles. La couche de dipôles considérée est placée en interaction avec une microsphère, représentant un micro-objet. Les différentes simulations ont mis en évidence que la taille du micro-objet observé tient une forte importance dans les valeurs de force et d'interaction atteignables. L'intérêt de notre modèle est de prendre en compte des objets plus grands que les colloïdes habituellement modélisés par cette voie. Nous l'avons démontré en comparant l'interaction d'une sphère de taille nanoscopique comparable aux systèmes colloïdaux à des sphères microscopique de 10 à 60  $\mu m$  de diamètre. Nous avons également proposé une simplification du modèle de la sphère pour une distance d'interaction suffisamment importante, de l'ordre du diamètre de la sphère. Enfin, nous avons montré que le milieu dans lequel avait lieu l'interaction étant aussi un élément clé dans l'obtention d'un champ électrique répulsif et que le force ionique du milieu était un paramètre essentiel. Le chapitre suivant sera consacré à la vérification de nos résultats de simulations par des mesures expérimentales.

## MODIFICATION DES SURFACES

*Nous avons traité dans les chapitres précédents 1 et 2, des différentes méthodes de micromanipulation mais également de deux méthodes de fonctionnalisation de surface. Nous allons mettre en pratique celles-ci dans le chapitre suivant. Nous verrons qu'elles peuvent s'appliquer aux méthodes de micromanipulation en annulant les forces d'adhésion ou en les maximisant. De plus nous allons confronter les résultats de modélisation obtenus dans le chapitre 3 avec les résultats expérimentaux.*

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Première application : annulation des forces d'adhésion</b>	<b>84</b>
4.1.1	Monocouches auto-assemblées	84
4.1.2	Dépôts par électropolymérisation	95
4.1.3	Localisation des dépôts	103
4.1.4	Simulation dans un système de micromanipulation sans contact	105
<b>4.2</b>	<b>Seconde application : Collage chimique</b>	<b>109</b>
4.2.1	Protocole expérimental	111
4.2.2	Influence de l'acide dopant	112
4.2.3	Influence de la concentration en acide orthophosphorique $H_3PO_4$	114
4.2.4	Influence du temps de dépôt	115
4.2.5	Utilisation de $PANi - H_3PO_4$ pour le collage chimique	117
<b>4.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>120</b>

---

## 4.1/ PREMIÈRE APPLICATION : ANNULATION DES FORCES D'ADHÉSION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, nous souhaitons maîtriser les surfaces pour contrôler les forces générées par celles-ci dans un cadre de micromanipulation robotique. Nous avons détaillé dans le chapitre 2, deux méthodes chimiques permettant d'obtenir des surfaces fonctionnalisées. Nous allons maintenant valider expérimentalement les résultats de modélisation que nous avons obtenus dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons poursuivre les premiers travaux menés sur des monocouches auto-assemblées. Nous verrons ensuite quelles améliorations apporter par l'exploitation de l'électropolymérisation.

### 4.1.1/ MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉES

Dejeu *et al.* [38] ont récemment montré l'intérêt de la fonctionnalisation de surface par greffage de monocouches auto-assemblées d'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane)(figure4.1). ces travaux ont montré que le greffage d'APTES sur un micro-objet peut faciliter l'action de prise/dépose comme l'illustre la figure 4.2.

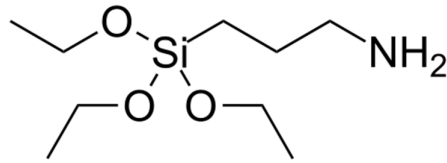


FIGURE 4.1: Molécule d'APTES.

Ces premiers travaux sont toutefois focalisés sur la démonstration expérimentale de ce principe sans étudier de manière exhaustive l'impact des différents paramètres comme le diamètre de la bille ou la force ionique. L'étude que nous avons menée s'attache à caractériser les paramètres sensiblement influents sur la base de mesures expérimentales et du modèle précédemment présenté.

#### 4.1.1.1/ PRINCIPE

La molécule d'APTES se greffe à la surface du silicium hydraté via sa fonction silane ( $SiOH$ ), elle dispose donc d'une fonction amine ( $NH_2$ ) libre à son extrémité. Cette fonction amine est sensible au pH de la solution dans

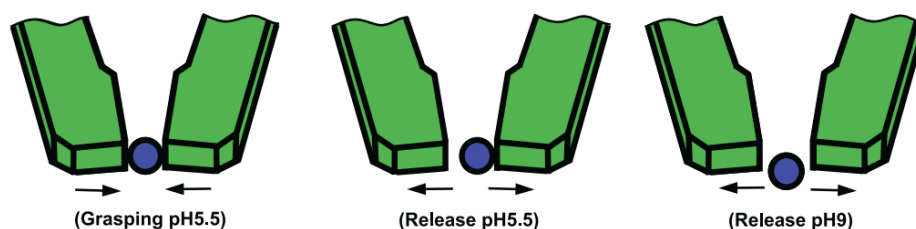


FIGURE 4.2: Schéma de l'interaction entre un micro-objet fonctionnalisé et une pince à différents pH [38].

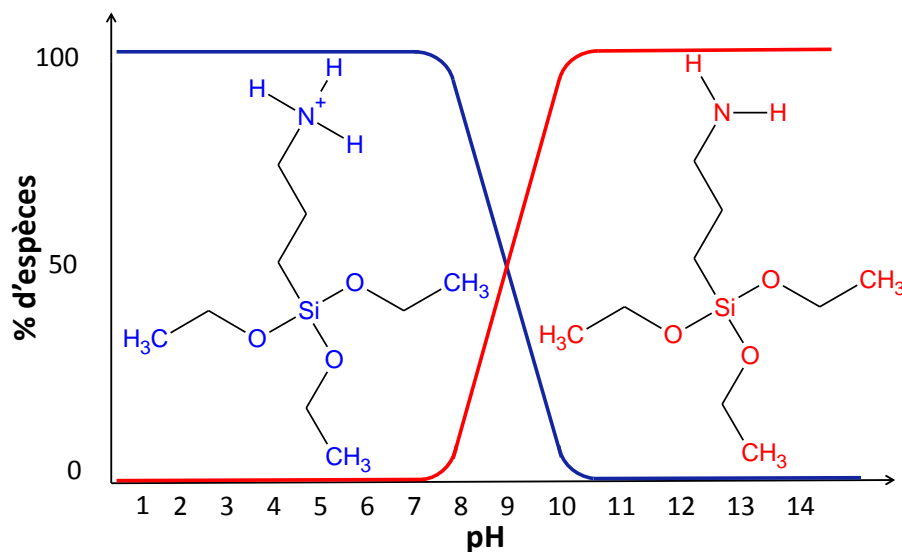


FIGURE 4.3: Profil de l'évolution des espèces (APTES) en solution aqueuse en fonction du pH.

laquelle elle est immergée. Si la solution a un pH supérieur à 9 alors la fonction amine est sous sa forme neutre  $NH_2$ . Si la solution a un pH inférieur à 9 alors la fonction amine se protone et devient  $NH_3^+$  (figure 4.3). La surface devient donc électriquement chargée (figure 4.4). Nous allons montrer que ces charges sont susceptibles de générer des forces électrostatiques exploitables en micromanipulation.

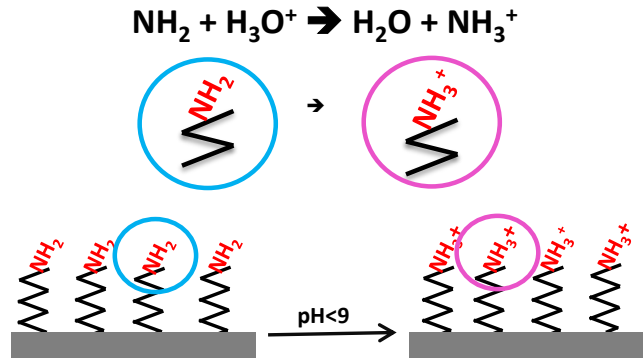


FIGURE 4.4: Principe de la fonctionnalisation de surface par APTES.

#### 4.1.1.2/ PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Afin de mesurer les forces électrostatiques générées, des wafers de silicium ont été fonctionnalisés. Les mesures de forces étant faites à l'aide d'un AFM, la microsphère de borosilicate collée à l'extrémité du levier est elle aussi fonctionnalisée par le même procédé.

#### COLLAGE DES BILLES SUR LES POUTRES AFM

Les micro-billes de  $10\mu\text{m}$  à  $100\mu\text{m}$  de diamètre (Neyco) sont collées à l'extrémité des leviers en nitrure de silicium (BudgetSensors) à l'aide d'une colle polymérisable par UV. Les dimensions du levier sont de  $350\mu\text{m}$  de long,  $35\mu\text{m}$  de large et  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les billes de plus petits diamètres sont achetées directement collées au levier.

#### FONCTIONNALISATION DES SURFACES ET DES BILLES

Les greffages sont faits sur des wafers de silicium préalablement nettoyés par 45 minutes d'exposition à l'UV-ozone (Novascan) puis 20 minutes d'immersion dans une solution de piranha ( $2/3 \text{H}_2\text{SO}_4$  et  $1/3 \text{H}_2\text{O}_2$ ) à  $80^\circ\text{C}$  pour enlever tous les résidus organiques de la surface. Les wafers sont ensuite rincés à l'eau milliQ et à l'éthanol. Les billes fixées aux leviers sont uniquement nettoyées par UV-ozone afin de ne pas détériorer la colle.

La solution de greffage est préparée juste avant l'utilisation par dissolution de l'APTES (99% Acros organics) dans l'éthanol. La concentration finale en silane est de 1%. Les wafers et les billes sont ensuite immergés pour 24 heures dans la solution greffante. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la formation des liaisons covalentes entre les molécules d'APTES et la surface de silicium hydraté permet l'obtention d'une monocouche sur la surface.

L'excédent de molécules non greffées est enlevé de la surface par une légère sonication, puis la surface est nettoyée par immersion dans l'éthanol et dans l'eau milliQ. Il est possible de conserver la surface greffée dans l'eau milliQ ou bien de la sécher par un flux d'azote.

### MESURES DE FORCES

Pour générer des charges sur les surfaces et les billes fonctionnalisées, il est nécessaire de se placer en milieu liquide. De plus, comme nous allons le voir, les forces que nous générons nécessitent une grande course de l'AFM. Nous utilisons donc un système d'AFM à tête libre sous laquelle est placée une plateforme motorisée qui permet de déplacer l'échantillon sur plusieurs dizaines de micromètres en  $z$  durant les mesures. L'appareillage est décrit sur la figure 4.5.

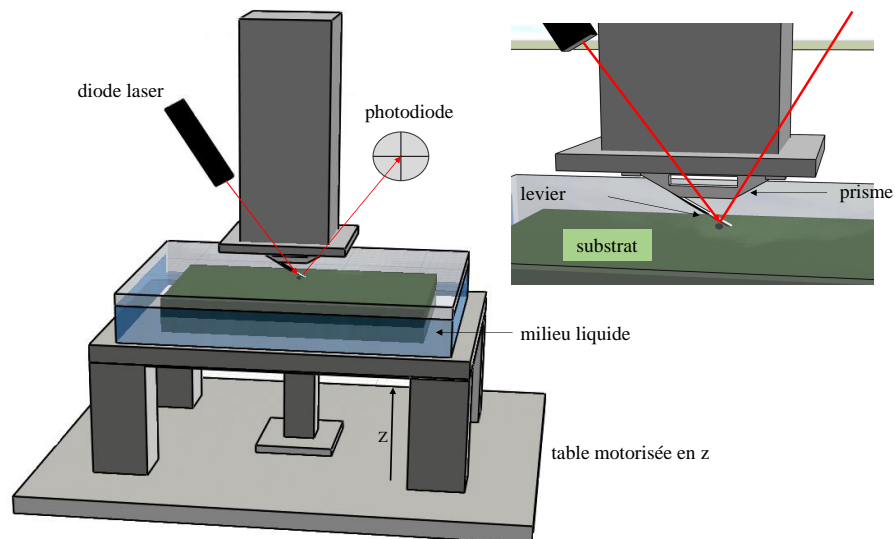


FIGURE 4.5: Schéma du dispositif AFM en milieu liquide.

Les mesures sont faites selon la méthode de l'approche-retrait détaillée dans

le chapitre 2, page 56. Avant chaque série de mesures, un calibrage de la poutre est exécuté en réalisant une courbe d'approche-retrait sur un substrat dur de tungstène, ceci permet d'obtenir la pente au contact. Le calibrage nécessite également un étalonnage de la raideur de la poutre par mesure des vibrations à l'aide de la fréquence propre de résonance de la poutre.

Pour toutes les mesures de forces, nous avons utilisé une poutre d'une raideur de 0,3N/m, à l'extrémité de laquelle est collée une bille de borosilicate. Toutes les mesures ont été réalisées avec une bille de 10 $\mu$ m sauf celles concernant l'influence du diamètre de la sphère pour lesquelles nous avons utilisé des billes de 1 à 100 $\mu$ m de diamètre. La vitesse des mesures est de 200nm/s afin de s'affranchir des forces hydrodynamiques et les mesures sont réalisées en au minimum 10 points différents de l'échantillon. Les valeurs de force reportées dans la suite du document sont des forces mesurées très près de la surface, juste avant le contact. L'obtention d'une mesure de signe négatif montre une force adhésive tandis qu'une mesure de signe positif est la représentation d'une force répulsive.

Les mesures obtenues par AFM sont ensuite exploitées sous le logiciel Matlab. Le programme élaboré permet de convertir une courbe distance-signal photodiode en une courbe distance-force. En effet lors de cette étape, il faut prendre en compte les facteurs de conversion de la photodiode et les perturbations dues à l'électronique de l'AFM. C'est dans cet objectif que chaque jour ou lors du changement de poutre, une première mesure d'approche-retrait est réalisée sur un matériau dur, le tungstène. Elle a pour but de déterminer la pente du signal photodiode lors de la déformation de la poutre au contact (à l'approche et au retrait). Une fois cette valeur déterminée, il est possible de convertir la courbe signal photodiode-distance en force-distance à l'aide de la relation suivante :

$$F = \frac{k}{k_m} S_{photodiode}, \quad (4.1)$$

où  $F$  est la force en Newton,  $S_{photodiode}$  la composante latérale du signal de la photodiode,  $k$  et  $k_m$  sont respectivement la constante de raideur (N/m) déterminée par la fréquence propre de la poutre et la pente ( $m^{-1}$ ) déterminée sur matériaux durs.

Le traitement des mesures brutes se fait en plusieurs étapes :

- Repositionnement à zéro de la base des mesures.
- Identification de la courbe "approche" par détection du changement de pente.
- Identification de la courbe "retrait" par détection du changement de pente.
- Evaluation de chacune des deux pentes.
- Calcul de la moyenne des coefficients des pentes.

- Affectation de la valeur de la raideur déterminée par la méthode de la fréquence propre.
- Calcul de la distance réelle entre la sphère et le substrat notée  $z$  en prenant en compte la déflexion de la poutre.
- Détermination des valeurs des forces de pull-off (adhésion), de pull-in (attraction) ou de répulsion (changement de pente).
- Sauvegarde des données.

Ce traitement permet d'obtenir les courbes présentées dans la suite du chapitre où la force normale (en  $\mu N$ ) est représentée en fonction de la distance  $z$  entre la bille et le substrat (en  $\mu m$ ). Il est à noter que dans la littérature la majorité des courbes AFM utilisent en abscisses le déplacement de la base de la poutre et non la distance  $z$ .

Comme nous l'avons vu précédemment, le pH de transition de la fonction amine entre sa forme neutre et sa forme ionisée est situé à 9. Nous avons donc réalisé nos expériences à deux pH différents (pH2 et pH10). Nous avons choisi de nous placer à pH10 pour obtenir la forme neutre de la molécule et à pH2 pour être sous forme ionisée.

Plusieurs types de mesures ont été réalisées. Dans un premier temps à pH2 et à pH10, puis en faisant varier la force ionique  $I$  (voir définition page 79) et enfin avec différentes tailles de billes (voir modèle page 76). Nous nous sommes appuyés sur le modèle du chapitre 3 pour définir les paramètres à faire varier.

#### 4.1.1.3/ MESURES DES FORCES EN FONCTION DU pH

Afin de pouvoir comparer nos mesures, il est nécessaire de procéder aux mesures de force sur un substrat témoin. Ce substrat témoin est un wafer de silicium nu, nettoyé par UV-ozone et immergé dans une solution de piranha afin de s'affranchir de toutes les pollutions de surfaces possibles.

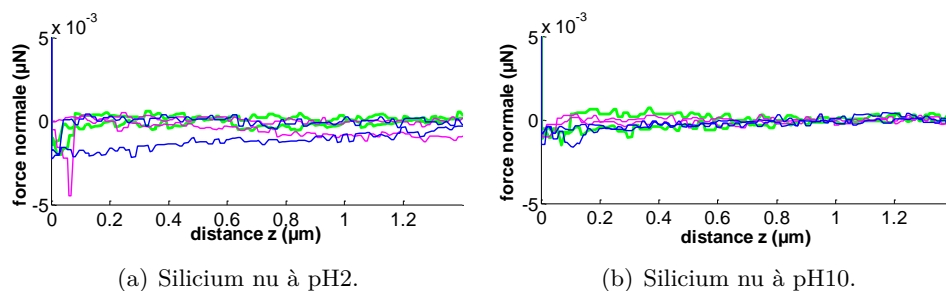
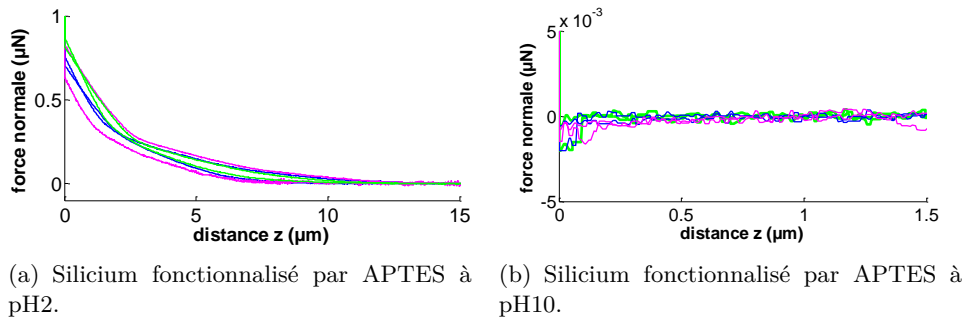


FIGURE 4.6: Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 40 pour chacune des conditions expérimentales sur silicium nu.





(a) Silicium fonctionnalisé par APTES à pH2. (b) Silicium fonctionnalisé par APTES à pH10.

FIGURE 4.7: Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 40 pour chacune des conditions expérimentales sur silicium fonctionnalisé par APTES.

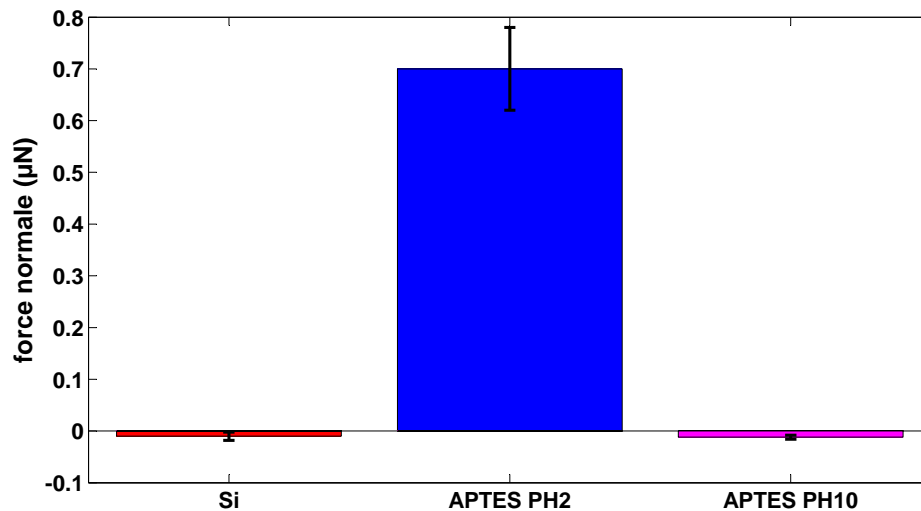


FIGURE 4.8: Force répulsive mesurée sur silicium nu et fonctionnalisé par l'APTES à pH2 et pH10.

Nous mesurons la force d'interaction entre le substrat de silicium nu et une bille de borosilicate nu de  $10\mu\text{m}$  de diamètre collée à l'extrémité du levier. A pH2 et pH10, nous mesurons dans les deux cas, une légère force adhésive de quelques nanoNewtons ( $\approx 2\text{ nN}$ ). Cette force est négligeable et peut être considérée comme nulle étant donnée la sensibilité de la mesure (figure 4.6).

Nous devons maintenant comparer ces résultats avec ceux obtenus lorsque la surface de silicium et la bille de borosilicate sont fonctionnalisées.

A pH10, la force mesurée est quasi nulle (figure4.7(b)). A pH 2, l'interaction entre la sphère et la bille génère une force répulsive de près de 700 nN (figure 4.7(a)). En effet a pH10, les fonctions amines étant alors sous leur

forme neutre, ce résultat est tout à fait cohérent avec la théorie alors qu'à pH2 les fonctions amines présentent sur la surface et la bille sont sous leur forme protonée  $NH_3^+$ , ces deux éléments électriquement chargés de même signe se repoussent et on mesure alors une force répulsive. En comparant ces résultats (figure 4.8), on remarque que les forces mesurées sur substrat fonctionnalisé à pH10 sont comparables à celles mesurées sur silicium nu, ces les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques vus dans le chapitre 3.

#### 4.1.1.4/ MESURES DES FORCES EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE

Dans le cadre de nos travaux, nous avons fait l'hypothèse que les forces répulsives générées étaient d'origine électrostatique dues aux charges électriques portées par les molécules. Un moyen simple de vérifier notre hypothèse est de faire varier la force ionique en introduisant un sel dans le milieu de mesure comme nous l'avons modélisé dans le chapitre précédent, page 81. En effet, par exemple le chlorure de sodium  $NaCl$  se dissocie en milieu aqueux pour former  $Na^+$  et  $Cl^-$ . Les ions  $Cl^-$  sont attirés par les fonctions amines protonées  $NH_3^+$  pour tendre vers l'électroneutralité du milieu. Ce phénomène résulte en l'écrantage du champ électrique et donc en une réduction de l'interaction sphère/surface.

Nous avons introduit des concentrations croissantes de  $NaCl$  allant de 10mM à 1M dans le milieu de mesure à pH2. Comme nous l'avons précédemment vu, lorsque le milieu ne contient pas de sel ajouté, les seuls ions sont ceux apportés pour obtenir un pH égal à 2. Cependant cette quantité d'acide chlorhydrique ajoutée étant très faible, on peut la considérer négligeable. On considère alors que dans le premier cas, le milieu est pur, on obtient alors une force répulsive de 700nN (figure 4.9(a)). L'introduction d'une faible quantité de  $NaCl$  pour obtenir une concentration de 10mM provoque la réduction par 4 de la force répulsive (figure 4.9(b)). En augmentant cette concentration à 0,1M la force ne dépasse plus les 50nN(figure 4.9(c)), et enfin pour une concentration d'1M, la force devient nulle (figure 4.9(d)). Par le biais de cette expérience, nous avons montré que l'introduction d'ions écrantant le champ électrique provoque l'annulation de la force répulsive. Nous retrouvons la tendance de la littérature mais à une échelle de force plus grande [88].

De plus, nous avons comparé ces résultats expérimentaux avec des résultats issus de la modélisation détaillée dans le chapitre précédent (voir figure 4.10). Nous avons pris une densité de charge de surface  $\Gamma_d$  de 1 *charge/nm*<sup>2</sup> et une densité de charge de l'objet  $\Gamma_{sw}$  de 0,1 *charge/nm*<sup>2</sup>.<sup>1</sup> On constate

---

1. La bille étant en borosilicate, elle n'est composée que d'environ 50% de silice, le taux de greffage est donc plus faible que sur la surface de silicium hydraté. De plus ces valeurs

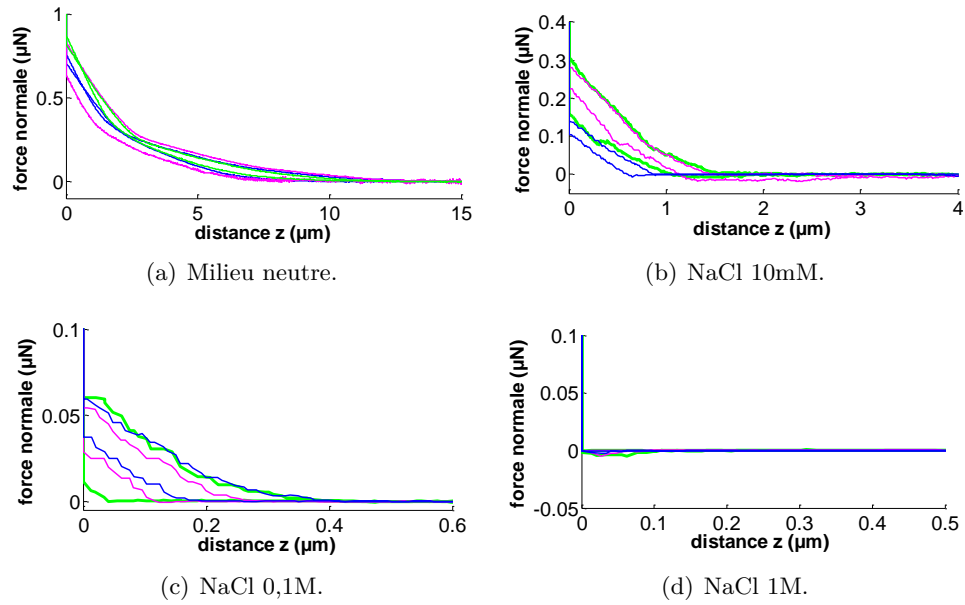


FIGURE 4.9: Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 30 pour chacune des conditions expérimentales sur silicium fonctionnalisé par APTES en milieu à pH2 avec différentes forces ioniques.

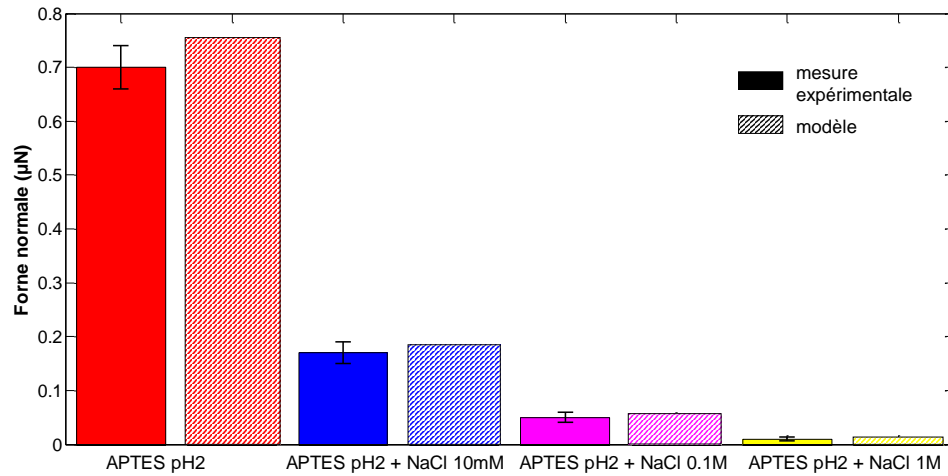


FIGURE 4.10: Force répulsive moyenne mesurée en fonction de la concentration en NaCl dans le milieu comparée aux résultats issus de la modélisation.

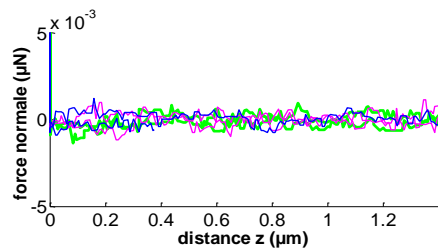
ont été choisies pour obtenir un résultat cohérent à pH2, puis utilisées lors de l'application du modèle dans les autres conditions expérimentales.

que notre modèle est assez juste dans ces prédictions en ce qui concerne la variation de la force ionique  $I$ , l'erreur calculée entre la moyenne des résultats expérimentaux et la modélisation est d'environ 6,5%. Ceci nous permet d'affirmer que les forces répulsives que nous mesurons sont bien d'origine électrostatique et générées par les charges électriques portées par les molécules chimiques greffées sur les surfaces.

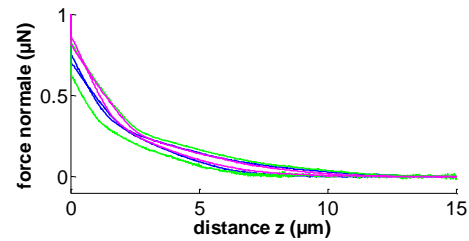
Après avoir vérifié l'origine des forces répulsives générées, nous avons étudié l'influence de la taille de la sphère fonctionnalisée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, notre modèle prédit la dépendance de la force d'interaction au diamètre de la sphère considérée (voir page 76). Plus les surfaces en interaction sont grandes plus la force générée devrait être élevée.

#### 4.1.1.5/ MESURE DES FORCES EN FONCTION DU DIAMÈTRE DE LA SPHÈRE

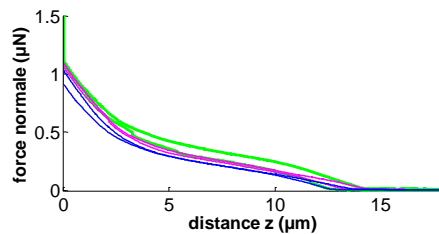
Via l'étude de l'effet d'échelle, nous allons comparer nos travaux à l'échelle micrométrique aux résultats habituellement rencontrés dans la littérature concernant la science des colloïdes à l'échelle nanométrique. Ces résultats sont généralement de l'ordre de quelques de nanoNewtons et les distances d'interaction ne vont pas au delà de la dizaine de nanomètres [65] [153].



(a) Bille de 10 nm de diamètre.



(b) Bille de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre.



(c) Bille de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre.

FIGURE 4.11: Exemple de courbes d'approche-retrait parmi 40 pour 3 diamètres de billes différents silicium fonctionnalisé par APTES en milieu à pH2.

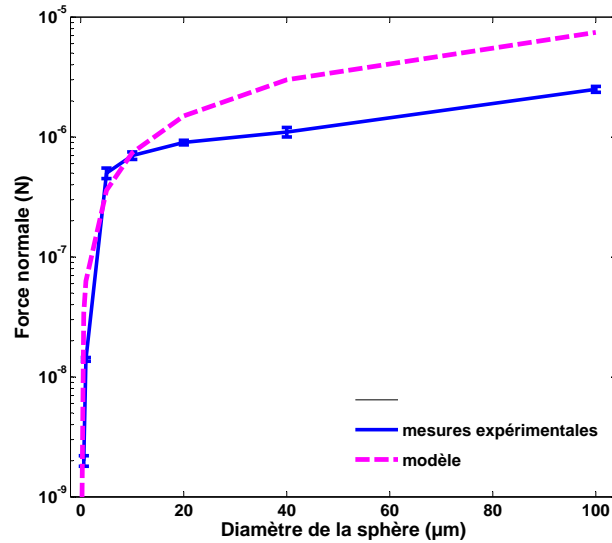


FIGURE 4.12: Force répulsive moyenne mesurée en fonction du diamètre de la bille à l'extrémité du levier.

Nous avons mesuré la force générée par l'interaction entre une surface et une sphère fonctionnalisées à pH2 pour différents diamètres de sphères allant de 10nm à 100μm. Des exemples de courbes obtenues sont présentés dans la figure 4.11, sur laquelle on peut constater un influence de la taille de la sphère sur la force de l'interaction. La figure 4.12 montre l'évolution de la force d'interaction en fonction de la taille de la sphère. On peut constater que pour une taille de sphère inférieure à 5 μm, la force d'interaction générée est très faible (inférieure à la dizaine de nN). Ces résultats sont cohérents avec les données rencontrées avec des colloïdes [103]. A partir d'un diamètre de sphère de 5μm, la force d'interaction atteint les 500 nN pour devenir proche du μN à partir d'un diamètre de 10μm. Il y a donc une augmentation de la force d'un facteur 50 lorsque l'on multiplie le diamètre de sphère par 10 entre 1 et 10μm. Pour un diamètre de sphère de 100μm, la valeur de la force d'interaction répulsive est de 2,5μN. Le facteur d'augmentation de la force n'est donc plus que 2,5 entre un diamètre de 10μm et un diamètre de 100μm. Ces valeurs de force sont cohérentes avec les résultats issus de la modélisation (nous avons repris les mêmes valeurs de densité de charge que dans la partie précédente ( $\Gamma_d = 1\text{charge}/\text{nm}^2$  et  $\Gamma_{sw} = 0,1\text{charge}/\text{nm}^2$ ) jusqu'à un diamètre de bille de 10μm, au delà de ce diamètre, le modèle surestime toutefois la valeur de la force atteignable. La valeur de la force répulsive tend donc à se stabiliser à partir d'une certaine taille de sphère. Il est à noter que les forces obtenues sont sensiblement supérieures au poids des

objets considérés. A titre d'exemple, une bille de borosilicate ( $2230\text{kg}/\text{m}^3$ ) d'un diamètre de  $300\mu\text{m}$  a un poids de  $3\mu\text{N}$ . Ainsi, pour des objets de taille inférieure à environ  $300\mu\text{m}$ , les forces électrostatiques mesurées s'avèrent supérieures au poids de l'objet. Le comportement de ces objets est donc essentiellement régi par ces forces électrostatiques.

#### 4.1.2/ DÉPÔTS PAR ÉLECTROPOLYMÉRISATION

Après avoir utilisé la fonctionnalisation par des monocouches auto-assemblées, il est intéressant de comparer ces résultats avec une autre méthode de fonctionnalisation permettant d'améliorer certains aspects comme par exemple la localisation du dépôt. Nous avons choisi d'utiliser les dépôts par voie électrochimique. En effet, l'avantage de ces dépôts en comparaison des SAMs réside en deux points d'une part l'enchevêtrement des chaînes de polymères devrait permettre d'avoir un plus grand nombre de fonctions réactives pour une même surface (voir figure 4.13). D'autre part, l'électropolymérisation n'est possible que sur des surfaces conductrices ce qui rend possible une localisation aisée des dépôts contrairement aux SAMs qui recouvrent l'intégralité des objets sans traitement de patterning adaptés.

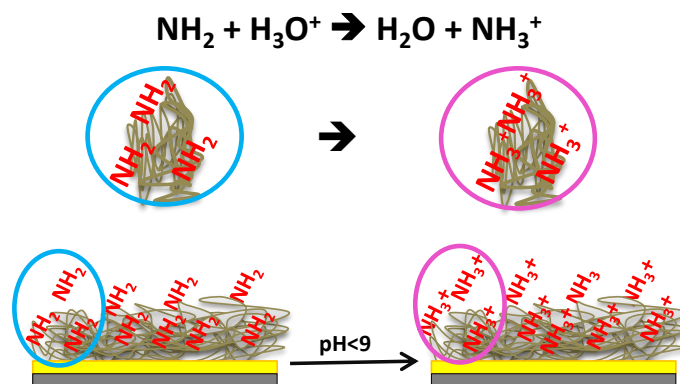


FIGURE 4.13: Principe de la fonctionnalisation par électropolymérisation.

##### 4.1.2.1/ PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

En nous basant sur les travaux de T. Patois [134], nous avons choisi d'étudier la polymérisation du polypyrrole (figure 4.14). Ce polymère contient des fonctions amines protonables, qui par conjugaison électronique créent

des charges positives dans le cycle. Il est possible de doper les films de polymères avec différents contre-ions qui permettent d'augmenter les échanges électroniques au cours du dépôt. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence de quatre d'entre eux sur les forces électrostatiques pouvant être générées, le perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ), le tétrafluoroborate de sodium ( $NaBF_4$ ), le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ) et l'acide para-toluènesulfonique ( $PTS$ ) (figure 4.15).

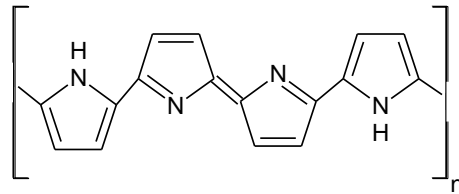


FIGURE 4.14: Molécule de polypyrrole.

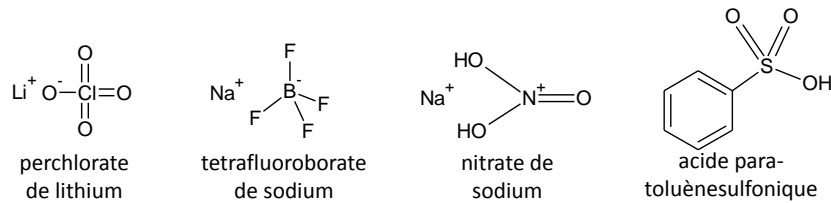


FIGURE 4.15: Formules semi-développées des différents contre-ions utilisés.

#### PULVÉRISATION PLASMA D'OR SUR DES WAFERS DE SILICIUM

Pour assurer une meilleure conductivité et faciliter les dépôts par voie électrochimique. Les wafers de type  $S4 - 684$  sont en silicium d'orientation 100 et de  $500\mu m$  d'épaisseur. La pulvérisation plasma (Pulve PLASSYS) sous gaz argon (99,9996%) débute par un etching d'1minute à 150watt RF (radiofréquence) et à une pression de  $7.10^{-3}mBar$ . Une couche d'accroche de chrome est pulvérisée pendant 20s à 1A DC (courant direct) à une pression de  $7.10^{-3}mBar$  puis la couche d'or est pulvérisée à 0,6A DC pendant 4min afin d'obtenir une épaisseur d'environ  $1\mu m$ . Les wafers sont ensuite découpés en morceaux de  $3cm \times 1,5cm$ .

## FONCTIONNALISATION DES SURFACES

Les dépôts électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un système à trois électrodes reliées à un potentiostat comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, page 51. Le potentiostat est un PGZ 301 (Tacussel Radiometer Analytical S-A France) piloté par l'interface du logiciel VoltaMaster4. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE) XR100 de Radiometer Analytical, la contre électrode est une feuille de platine et l'électrode de travail est en silicium recouvert par d'or précédemment décrit.

La solution électrolytique contient 0,1M de pyrrole (99% Acros organics) distillé sous pression réduite et 0,1M d'un des contre-ions (Sigma-Aldrich) précédemment cités dans de l'eau pure. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante

Une première étude de voltammétrie cyclique a permis de définir un pic d'oxydation du polypyrrole, c'est-à-dire un potentiel donné pour lequel la polymérisation a lieu. Nous nous sommes donc placés à 0,7V et nous avons procédé à la méthode de chronoampérométrie pendant 10 minutes pour obtenir des films d'épaisseur contrôlée (environ 1 à 2  $\mu\text{m}$ ). La figure 4.16 montre que la densité de courant croît en fonction du temps et donc que le polymère déposé est bien conducteur.

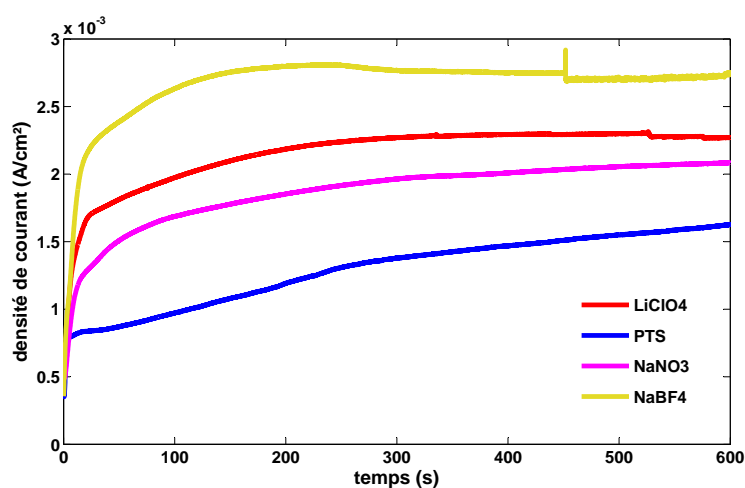


FIGURE 4.16: Courbes de chronoampérométrie du PPY en fonction des ions utilisés pour le dopage.



## 4.1.2.2/ MESURE DE FORCE

Nous avons ensuite procédé aux mesures de force par AFM par le même principe que pour les monocouches auto-assemblées.

## MESURE DE FORCE pH2

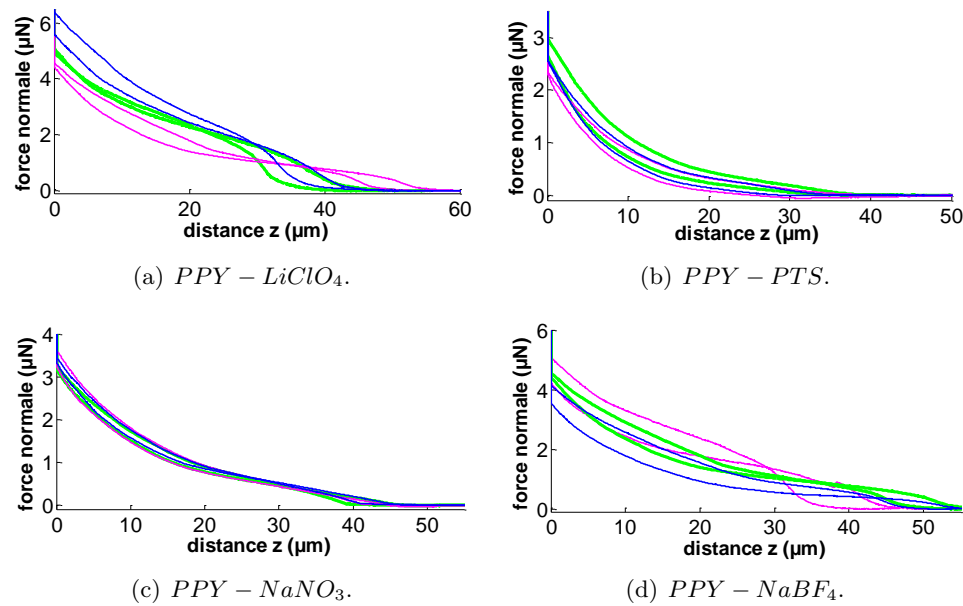


FIGURE 4.17: Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 20 à pH2 pour chacun des contre-ions utilisés lors de la synthèse du polypyrrole.

A pH2, les fonctions amines protonées génèrent des charges positives. Tous les films, quelque soit le contre-ion utilisé ont généré des forces répulsives (figure 4.17), cependant des différences notables sont apparues (figure 4.18). En effet lorsque le contre-ion utilisé lors de la synthèse du film de polymère est *LiClO<sub>4</sub>*, la force répulsive générée est en moyenne de  $5\mu\text{N}$  alors que dans les mêmes conditions mais avec l'utilisation du contre-ion *PTS*, la force générée n'est que de  $2,6\mu\text{N}$ . Ces différences peuvent en partie être attribuées à la morphologie des films de polypyrrole en fonction des différents contre-ions. En effet, les anions *LiClO<sub>4</sub>*, *NaBF<sub>4</sub>* et *NaNO<sub>3</sub>* sont de taille similaire (environ  $6\text{ \AA}$ ) alors que le *PTS* a un diamètre plus élevé ( $10\text{ \AA}$ ) [7]. Ceux-ci impactent directement sur la morphologie des films formés : l'utilisation d'un petit anion conduit à la formation d'un film composé d'agrégats avec une forte rugosité (figure 4.19) tandis que l'utilisation d'un anion plus gros comme le *PTS* donne une structure plus homogène et plate. On peut alors

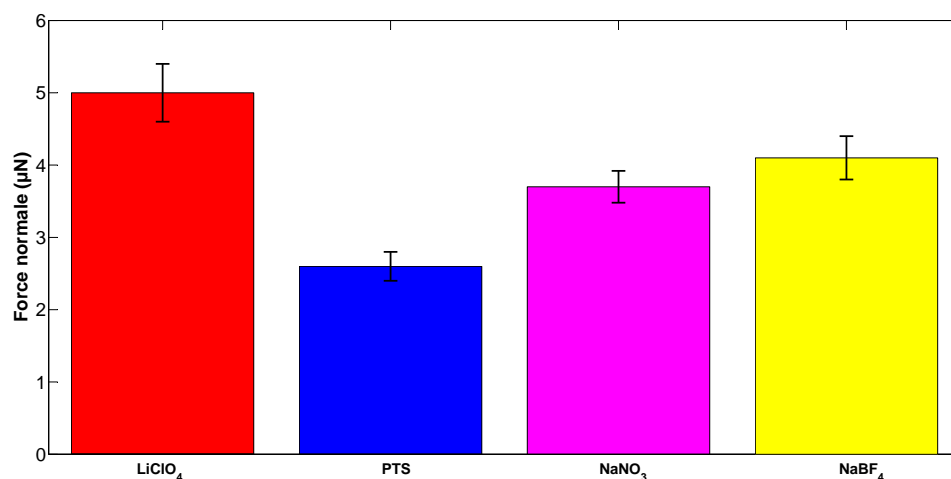


FIGURE 4.18: Force répulsive mesurée en fonction du contre-ion utilisé lors de la polymérisation à pH2.

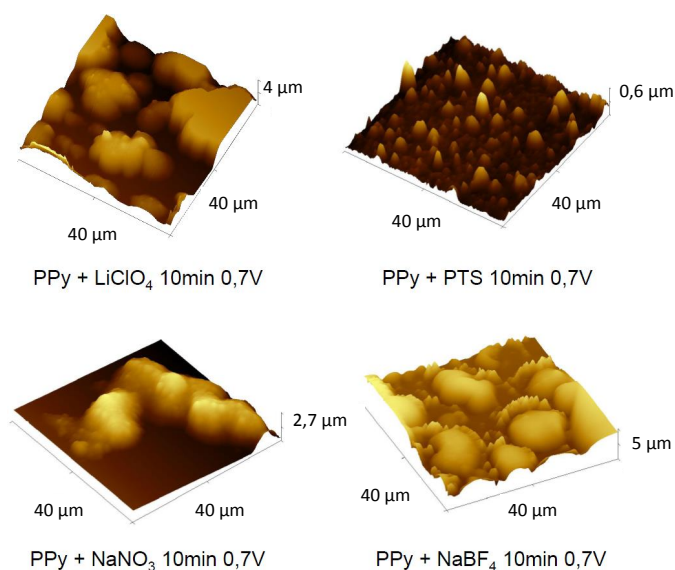


FIGURE 4.19: Images AFM des surfaces de Si-Au couvertes de PPy et de différents contre-ions.

directement relier la rugosité du substrat aux différentes forces d'interaction mesurées. En effet, plus la rugosité du substrat est forte, plus la surface spécifique est grande pour une même surface apparente. Par conséquent, plus la surface spécifique est grande, plus le nombre d'interactions est élevé

et donc la force qui en résulte.

Le choix du contre-ion utilisé lors de la synthèse du film de polymère joue un rôle important dans la structure et donc la morphologie de la surface du film. Par conséquent, il est intéressant de choisir l'anion le plus petit possible pour obtenir une surface avec une forte rugosité afin de générer une force d'interaction la plus grande possible.

Nous avons pour le moment traité de la force maximale d'interaction obtenue pratiquement au contact, mais un autre paramètre est également important. Ce paramètre est la distance d'interaction, c'est-à-dire la distance entre les objets à partir de laquelle l'interaction électrostatique est mesurable. Si nous avons pu mesurer des forces d'interaction très grandes par rapport aux forces communément rencontrées dans la littérature à l'échelle nanométrique, la distance d'interaction l'est tout autant. En effet, en prenant l'exemple d'une courbe d'approche-retrait entre une microsphère de  $10\mu\text{m}$  et une surface couverte de pyrrole polymérisé en présence de  $\text{LiClO}_4$  (figure 4.20), on note une forte force d'interaction de plus de  $6\mu\text{N}$  mais on peut également constater que la distance d'interaction est de plusieurs dizaines de micromètres (environ  $45\mu\text{m}$ ).

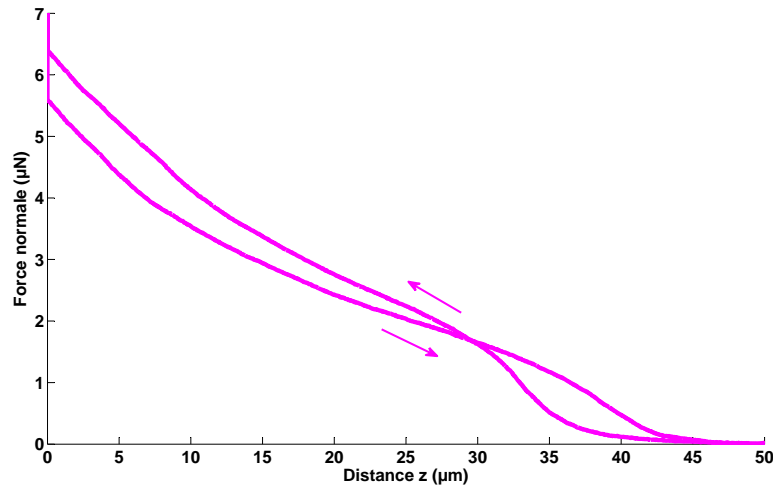


FIGURE 4.20: Courbe d'approche-retrait avec  $PPY - \text{LiClO}_4$  à pH2.

En conclusion, la fonctionnalisation des surfaces par des polymères par voie électrochimique a permis de générer une interaction électrostatique par l'intermédiaire de charges électriques d'origine chimique liées au pH du milieu de mesure. Cette interaction peut être caractérisée par deux éléments, sa force et sa distance. Dans les deux cas, les résultats que nous avons obtenus sont novateurs et bien plus élevés que les forces à distance habituellement

rencontrées dans les systèmes chimiques de type suspensions colloïdales.

De manière plus concrète, si l'on compare la force générée par l'interaction entre la microsphère et la surface à pH2 ( $6,4 \mu\text{N}$ ) avec le poids de la microsphère de borosilicate ( $11\text{pN}$ ), il apparait la possibilité de faire léviter un objet micrométrique. Ceci peut-être très intéressant dans le cadre la micromanipulation sans contact puisqu'elle est souvent parasitée par des phénomènes de type stick-slip dus à l'adhésion entre l'objet et le substrat qui pourraient ainsi être évités.

#### MESURE DE FORCE À PH 10

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente 4.1.1, la fonction amine est connue pour subir une déprotonation à des pHs supérieurs à 9. Nous avons donc renouvelé nos mesures en nous plaçant dans une solution aqueuse à pH 10 (figure 4.21). Comme on peut le constater, la force répulsive a diminué dans tous les cas mais elle reste tout de même non négligeable, puisqu'elle dépasse le microNewton. La moyenne des résultats obtenus pour les quatres contre-ions est présentée dans la figure 4.22. Nous remarquons que l'influence du contre-ion n'est plus aussi marquée voire inexistante en comparaison des mesures à pH2.

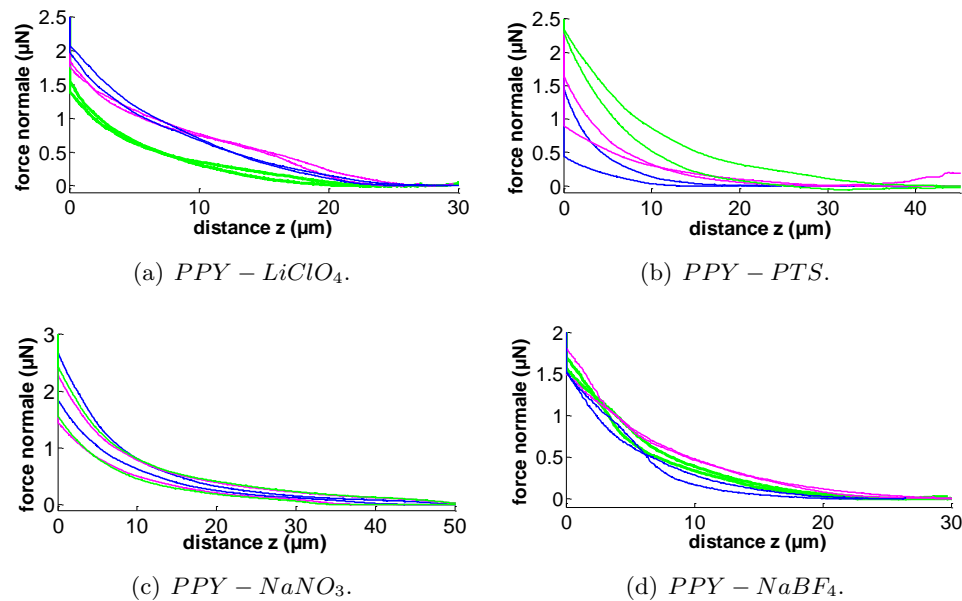


FIGURE 4.21: Exemple de 3 courbes d'approche-retrait parmi 20 à pH10 pour chacune des contre-ions utilisés lors de la synthèse du polypyrrole sur

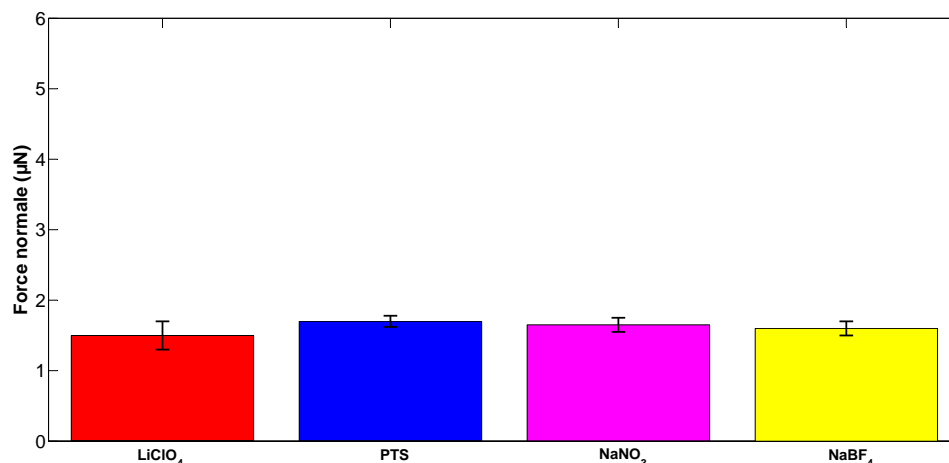


FIGURE 4.22: Force répulsive mesurée en fonction du contre-ion utilisé lors de la polymérisation à pH10.

Ce résultat trouve une explication dans la structure même du polymère. En effet, contrairement à la molécule d'APTES qui porte une fonction amine libre, dans la molécule de polypyrrole la fonction amine est incluse dans l'hétérocycle. Dans un tel hétérocycle, l'ionisation du groupe NH a un pKa de 17,5, c'est le pKa du pyrrole sous sa forme monomère [135]. Or, dans le cas du polymère, c'est-à-dire le polypyrrole, les conjugaisons électroniques ainsi que la position des substituants abaissent ce pKa. En effet, les charges positives que portent le polypyrrole dans son état conducteur facilite l'expulsion des hydrogènes. Le pKa de polypyrrole est donc situé autour de 10 (figure 4.23) [135].

Ce phénomène montre donc qu'il existe toujours un pourcentage d'environ 50% de molécules de polypyrrole sous forme protonée et chargée à pH10. Ceci explique pourquoi les forces répulsives que nous avons mesurées sont plus faibles qu'à pH2 où l'ensemble des molécules de polypyrrole sont sous forme protonée, mais non nulles.

Ce phénomène est également confirmé par des mesures effectuées à pH 11, la zone de déprotonation du polypyrrole. Nous avons reproduit les mesures de force. Nous avons alors obtenu des forces négligeables en comparaison des forces obtenues à pH 2 et 10 (voir figure 4.24).

Ces différentes expériences permettent d'affirmer que les fonctionnalisations de surface par le biais de polymères conducteurs dépendants du pH déposés par voie électrochimique permettent de générer des interactions répulsives à longue distance avec des valeurs de force élevées.

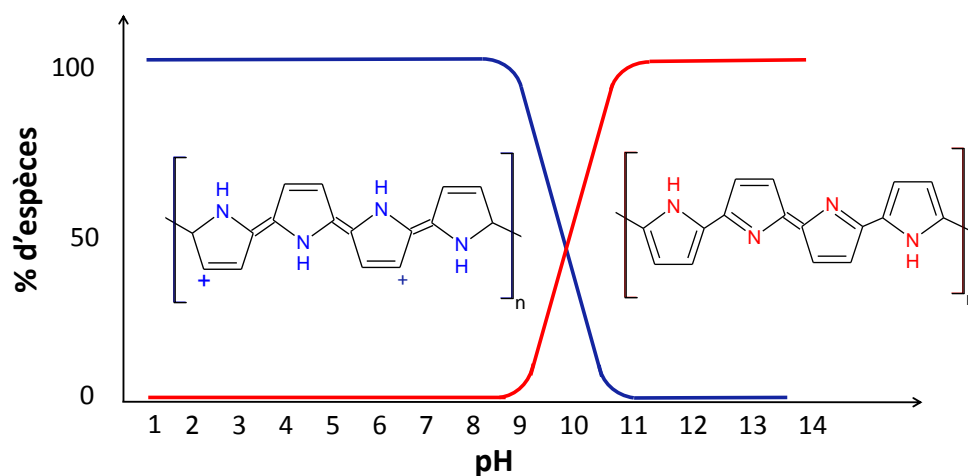


FIGURE 4.23: Profil de l'évolution des espèces (PPY) en solution aqueuse en fonction du pH.

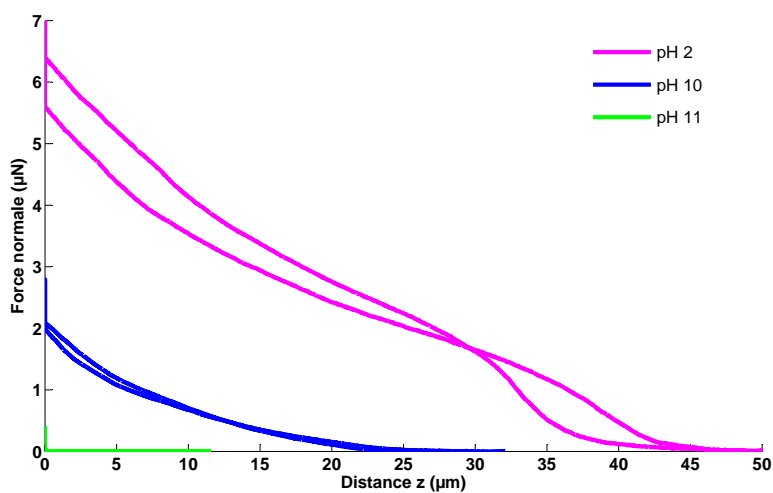


FIGURE 4.24: Courbes de mesure de force sur polypyrrole -  $LiClO_4$  à pH2, pH10 et pH11.

#### 4.1.3/ LOCALISATION DES DÉPÔTS

L'électrodéposition de polymère permet de contrôler via le pH les charges embarquées sur un objet. Le principe du dépôt par voie électrochimique présente également un avantage majeur concernant la localisation des dépôts. En effet, les dépôts ne s'effectuent que sur les électrodes immergées sur les-

quelles un potentiel électrique est appliqué. Nous allons montrer qu'il est possible de ne fonctionnaliser qu'une partie du substrat ou d'un micro-objet et ainsi de localiser les charges sur ceux-ci.

Afin de démontrer la capacité de réaliser des dépôts localisés, nous avons donc mis au point des électrodes de verre sur lesquelles se trouvent quatre pistes d'or d'une largeur de  $100\mu\text{m}$  terminées par des plots de  $50*50\mu\text{m}$  (figure 4.25). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, les dépôts par voie électrochimique ne sont possibles que sur des surfaces conductrices. Nous allons montrer que le dépôt ne s'effectue que sur les parties en or.

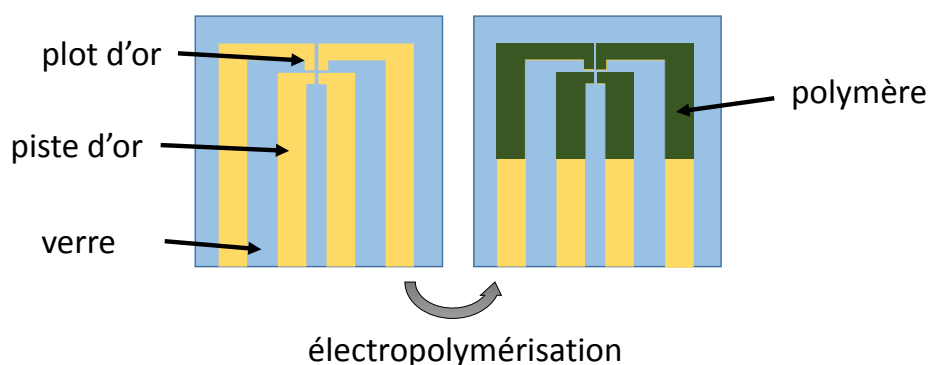


FIGURE 4.25: Schéma des électrodes.

Nous avons utilisé le protocole expérimental développé précédemment, utilisant le polypyrrole et le contre-ion  $LiClO_4$ . Pour les dépôts, nous nous sommes placés en chronoampérométrie à un potentiel de  $0,7\text{ V}$  pendant 5 secondes. Afin de vérifier la qualité de nos dépôts, nous avons imagé nos électrodes à l'aide d'un microscope à balayage (Carl Zeiss Auriga 60). La figure 4.26 montre les images obtenues avant et après l'électropolymérisation. En comparant ces deux images, on constate que les électrodes d'or sont parfaitement et uniformément recouvertes par le polypyrrole. L'espace entre les plots est de  $50\mu\text{m}$ , il apparaît propre et sans débordement de polymère, montrant ainsi une grande sélectivité du dépôt.

Nous avons ensuite utilisé des électrodes toujours terminées par de plots de  $50\mu\text{m}$  par  $50\mu\text{m}$  mais cette fois l'espacement entre ces plots n'est plus que de  $20\mu\text{m}$  (figure 4.27). Nous nous sommes placés aux mêmes paramètres de dépôts que pour les précédentes ( $5\text{ s}$  à  $0,7\text{ V}$ ). Nous avons ici observé plus précisément la qualité locale des dépôts. Les différents zooms sur un angle d'un dépôt montrent la qualité de la localisation du dépôt. De plus, ces images permettent d'appréhender la morphologie de la structure du polypyrrole, qui est bien typique du polypyrrole (forme de "chou-fleur") lorsqu'il

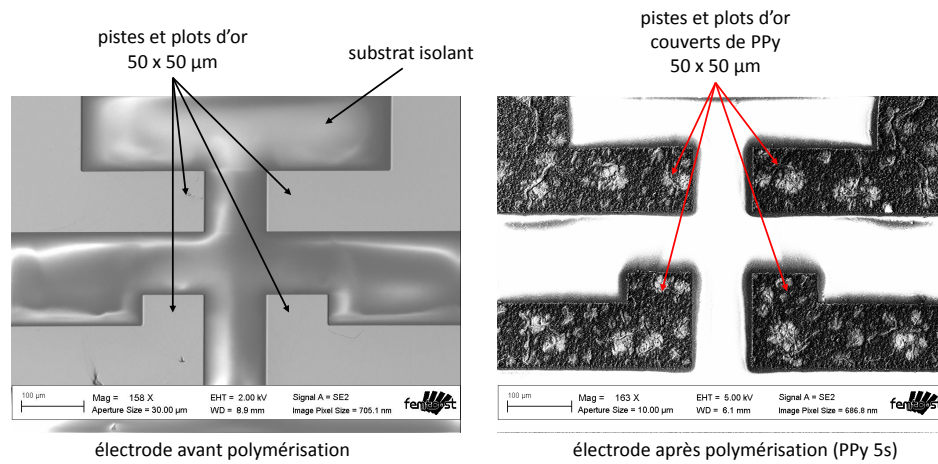


FIGURE 4.26: Électrodes d'or sur substrat de verre nues et recouvertes de PPy.

est formé en présence de l'anion  $LiClO_4$  [105].

Après avoir montré que nous étions capables de générer de fortes forces répulsives à l'aide des fonctionnalisations de surface, nous avons également été en mesure de montrer qu'il est possible de localiser ces fonctionnalisations en utilisant les dépôts de polymères conducteurs par voie électrochimique. Cette localisation des dépôts atteint bien une résolution micrométrique, et s'avère précise et uniforme.

#### 4.1.4/ SIMULATION DANS UN SYSTÈME DE MICROMANIPULATION SANS CONTACT

Nous avons montré précédemment que les fonctionnalisations de surface permettent de générer en surface des charges électrostatiques induisant des forces en mesure d'être prépondérante sur le comportement d'un micro-objet comme la microsphère de borosilicate de  $10\mu m$  que nous utilisons lors de nos mesures AFM.

Nous avons donc décidé de fonctionnaliser les microsphères de borosilicate par greffage d'APTES en utilisant le protocole détaillé dans la section 4.1.1. Nous proposons de plonger les micro-objets fonctionnalisés dans un champ électrique généré par des électrodes situées en frontière de l'espace de travail. Le champ électrique génère une force électrostatique sur l'objet qui entre en mouvement. Nous allons montrer que la modification du champ électrique permet de commander la trajectoire du micro-objet. Ce système est ainsi



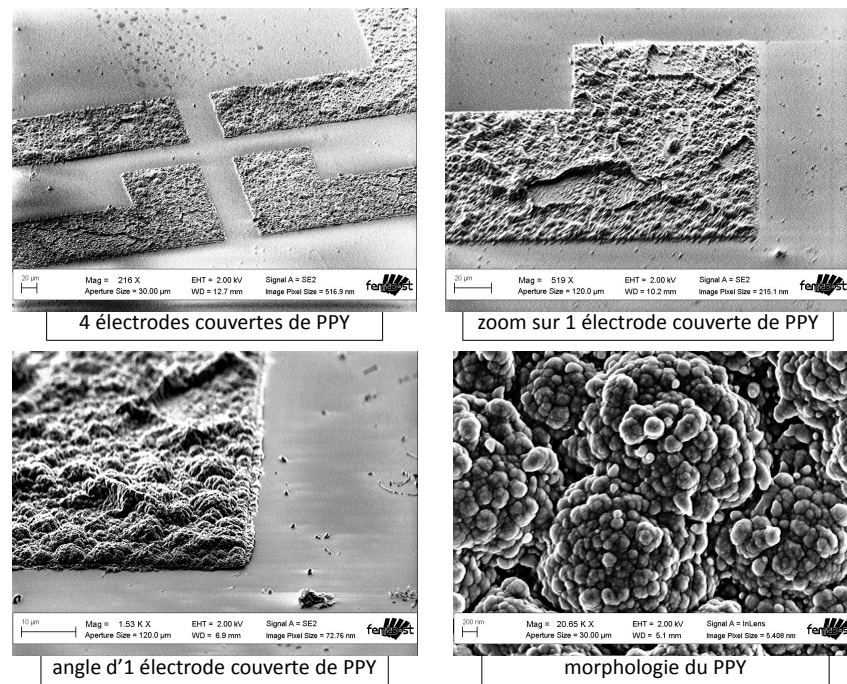


FIGURE 4.27: Différents zooms sur les électrodes couvertes de PPY obtenus par MEB.

un dispositif d'électrophorèse pour lequel le champ électrique est contrôlé. Afin de prédire les paramètres nécessaires à la mise en place d'un tel système d'électrophorèse pour la micromanipulation, nous devons connaître un paramètre essentiel, la charge électrique portée par les micro-objets. Pour ce faire, nous avons mesuré le potentiel zêta (voir page 22) (Zetasizer Malvern). On introduit dans la cellule de mesure de l'appareil quelques millilitres de la suspension contenant les microbilles de borosilicate neutres et fonctionnalisées à pH 2 et pH 10 (tableau 4.1).

A pH basique, la bille de borosilicate neutre est chargée négativement. Cela s'explique par le fait que la bille de borosilicate est principalement constituée de silice. Or, nous savons que cette dernière porte principalement des groupes ionisés  $SiO^-$ , ainsi que des paires d'ions silicates  $SiO - Na^+$ , à pH basique. Lorsque le pH diminue, le potentiel zêta augmente car le nombre de groupes ionisés  $SiO^-$  occupant les sites de surface diminue au profit des groupes neutres  $Si-OH$ . Pour une valeur de pH de 2 la bille de borosilicate est chargée positivement car la silice est légèrement chargée positivement. En effet, quelques groupes silanols sont protonés pour former des groupes  $SiOH_2^+$ . Les billes de borosilicate fonctionnalisées par l'APTES suivent le

	Potentiel zêta (mV)		Densité de charge ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	
	Billes neutres	Billes fonctionnalisées	Billes neutres	Billes fonctionnalisées
pH2	4,3	34,6	0,03	0,29
pH10	-31,75	-17	-0,26	-0,14

TABLEAU 4.1: Valeurs du potentiel zêta mesurées et densités de charge calculées en fonction du pH sur des sphères de borosilicate neutres et fonctionnalisées.

comportement que nous avons étudié dans la section 4.1.1.1. En effet, à pH 10 comme dans le cas des billes de borosilicate neutres, le potentiel zêta mesuré est négatif, c'est-à-dire que les billes sont chargées négativement. Cette charge négative montre que toutes les fonctions hydroxyles du borosilicate ne se sont pas liées à de l'APTES<sup>2</sup>.

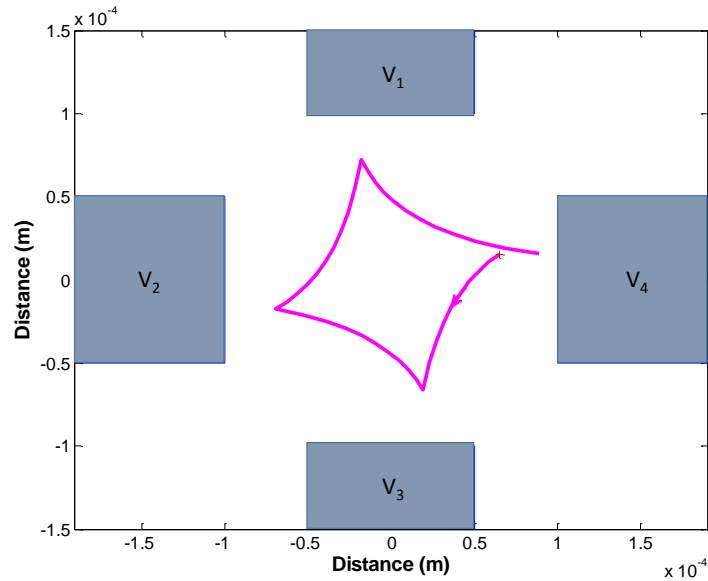
En revanche, à pH 2, le potentiel zêta est alors de 34,6 mV en moyenne, les billes sont donc bien chargées positivement par l'intermédiaire des ions  $\text{NH}_3^+$  des molécules d'APTES. De plus la fonctionnalisation de surface permet de multiplier par 9 la densité de charge des billes par rapport aux billes neutres.

A partir de ces données expérimentales, on peut mettre en œuvre une simulation de la trajectoire de la bille fonctionnalisée dans un système de manipulation par électrophorèse. Nous considérons donc un espace composé de quatre électrodes carrées de  $100\mu\text{m}$  chacune en milieu aqueux (figure 4.28(a)). Nous appliquons une tension à chacune des électrodes l'une après l'autre toutes les 2 secondes dans le sens horaire. Le point d'électrolyse de l'eau étant à 2 V, il est impossible d'appliquer des tensions supérieures car cela créerait une électrolyse de l'eau et apporterait des perturbations à la manipulation dues à l'apparition de bulles. Nous choisissons donc de nous placer à 1,8 V. La croix rose représente le point d'origine de la bille et la ligne rose sa trajectoire. Les résultats de la simulation montre la capacité de contrôler la trajectoire de la bille, avec une vitesse de déplacement entre  $80\mu\text{m}/\text{s}$  et  $200\mu\text{m}/\text{s}$  (figure 4.28(b)).

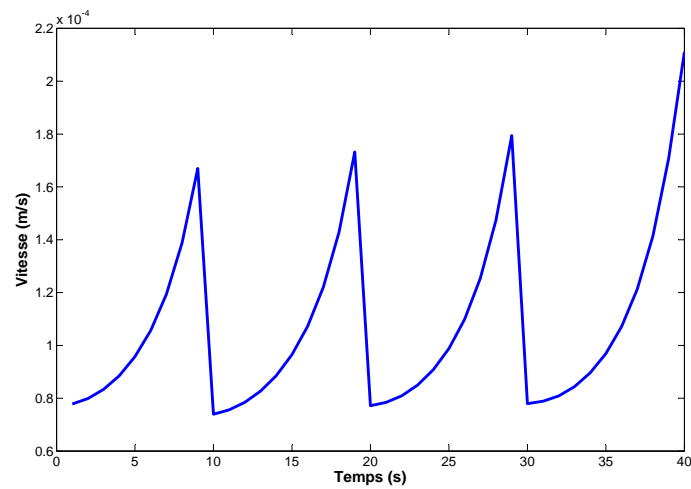
La force d'électrophorèse est surfacique et la force de traînée l'est aussi, le comportement de la bille et sa vitesse seront donc les mêmes quelque soit sa taille. Si l'on compare ces résultats à la diélectrophorèse qui génère une force volumique [90], il apparaît que l'électrophorèse alliée aux fonctionnalisations de surface est une alternative intéressante au niveau de la vitesse pour des objets dont la taille est inférieure à  $10\mu\text{m}$  (tableau 4.2).

---

2. Ceci explique la faible charge que nous considérons lors de l'utilisation du modèle



(a) Trajectoire simulée d'une microbille fonctionnalisée par diélectrophorèse.



(b) Vitesse de la sphère lors de la trajectoire.

FIGURE 4.28: Simulation de l'électrophorèse d'une microsphère fonctionnalisée.

Il est également intéressant de considérer un objet rectangulaire de  $20\mu\text{m}$  de longueur fonctionnalisé par des fonctions amines  $\text{NH}_3^+$  mais aussi des fonctions carboxyliques  $\text{COO}^-$  chacune d'un côté de l'objet. Ces fonctionnalisations sont représentées sur la figure 4.29(a) respectivement par les parties

Taille des objets	Electrophorèse	Diélectrophorèse
80 $\mu\text{m}$	140 $\mu\text{m/s}$	1000 $\mu\text{m/s}$
8 $\mu\text{m}$	140 $\mu\text{m/s}$	100 $\mu\text{m/s}$
2 $\mu\text{m}$	140 $\mu\text{m/s}$	25 $\mu\text{m/s}$

TABLEAU 4.2: Comparaison des vitesses obtenues par électrophorèse et diélectrophorèse [91] en fonction de la taille de l'objet.

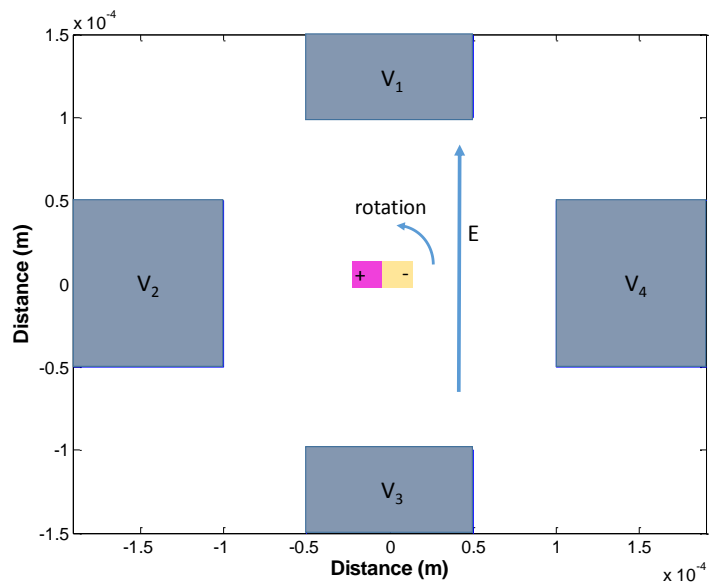
roses (+) et jaunes (-). On considère le même dispositif d'électrodes que précédemment et on applique aux électrodes opposées des tensions de +0,9V et - 0,9V simultanément toutes les 1,5 secondes afin de maximiser la vitesse. On obtient alors la rotation complète de l'objet (figure 4.29(b)) en 6 secondes. Il est donc possible d'orienter un micro-objets grâce aux fonctionnalisations chimiques de surface. De plus, on constate l'intérêt de pouvoir localiser les dépôts sur les objets.

Nous avons jusqu'à présent illustré l'intérêt de l'utilisation des fonctionnalisations de surface pour la micromanipulation sans contact en milieu liquide. Or, s'il est possible d'exploiter les forces électrostatiques répulsives afin d'éviter les problèmes d'adhésion, on peut également exploiter les fonctionnalisations de surface pour maximiser l'adhésion entre micro-objets comme dans les cas de la solidarisation pour le micro-assemblage.

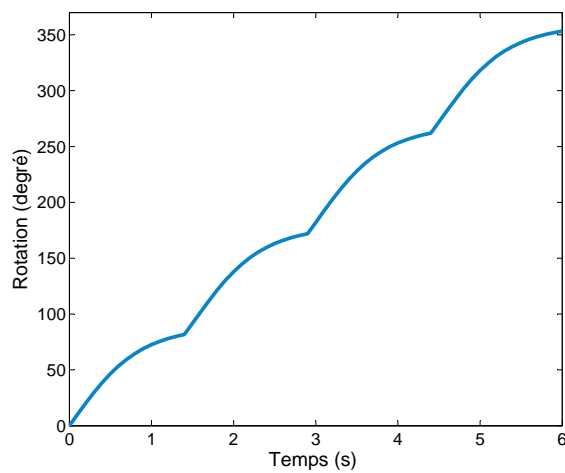
## 4.2/ SECONDE APPLICATION : COLLAGE CHIMIQUE

Afin de démontrer l'étendue des applications possibles des fonctionnalisations de surface en microrobotique, nous avons décidé d'exploiter un autre polymère conducteur intrinsèque le plus connu : la polyaniline (PANi) (figure 4.30) pour maximiser l'adhésion. Elle est couramment utilisée pour la fabrication d'électrodes dans les batteries, dans les systèmes électrochimiques, ou encore comme capteurs biologiques.

Comme pour le polypyrrole, la synthèse de la polyaniline par voie électrochimique nécessite le dopage de la solution par l'introduction d'espèces accepteurs d'électrons ou d'un acide de Lewis. Nous avons donc dans un premier temps étudié l'influence de l'acide dopant utilisé.



(a) Simulation de la rotation d'un micro-objet fonctionnalisé par deux molécules de charge opposée.



(b) Rotation de l'objet lors de la trajectoire.

FIGURE 4.29: Simulation de l'électrophorèse d'une microsphère fonctionnalisée.

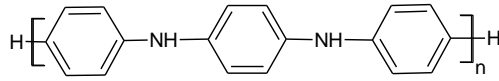


FIGURE 4.30: Molécule de polyaniline (PANi).

#### 4.2.1/ PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

##### SYNTHÈSE DES FILMS

Pour synthétiser les films de polyaniline sur des substrats de silicium, nous avons utilisé le même dispositif que pour les dépôts de polypyrrole précédemment détaillés (voir page 95). La polyaniline provient de chez Sigma-Aldrich (99%), de même que les différents acides utilisés. La courbe de voltammétrie cyclique (figure 4.31) met en évidence les pics d'oxydation de l'aniline. Il faut se placer à un potentiel compris entre 1,4 et 2V pour obtenir une dépôt d'aniline. Les différentes conditions expérimentales testées en chronoampérométrie sont regroupées dans le tableau 5.

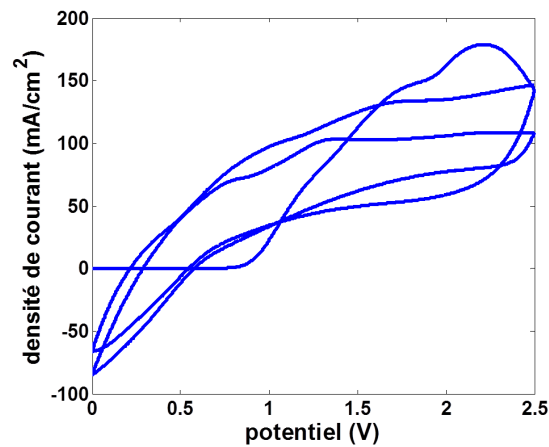


FIGURE 4.31: Voltammétrie cyclique de la polyaniline

##### MESURE DE FORCE

Le dispositif AFM précédemment décrit est utilisé pour les mesures de force mais cette fois en milieu sec et avec une bille non fonctionnalisée d'un diamètre de  $10\mu m$ .

<b>Concentration en aniline</b>	0,4M
<b>Acides utilisés</b>	$HCl$ ; $HNO_3$ ; $H_2SO_4$ ; $H_3PO_4$
<b>Concentration en acides</b>	0,5 M; 1M; 2M
<b>Temps de dépôt</b>	10s; 30s; 1min; 2min; 10min
<b>Potentiel de dépôt</b>	2V

TABLEAU 4.3: Récapitulatif des différentes solutions d'électrolytes.

#### 4.2.2/ INFLUENCE DE L'ACIDE DOPANT

Pour synthétiser les films de polyaniline sur des substrats de silicium, nous avons utilisé le même dispositif que pour les dépôts de polypyrrole précédemment détaillés. Un grand nombre d'acides différents peut être utilisé pour doper la synthèse du film, nous avons choisi d'étudier quatre d'entre eux : deux monoacides (l'acide chlorhydrique  $HCl$ , et l'acide nitrique  $HNO_3$ ), un diacide (l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ ) et un triacide (l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ ).

Les films sont synthétisés en chronoampérométrie avec les différents acides à concentration constante (2 M). La morphologie des films est variable en fonction de l'acide utilisé comme dopant lors de la synthèse (figure 4.33). Là aussi, la taille de l'espèce utilisé joue un rôle dans la formation de la structure du film. De même les épaisseurs des films sont très différentes pour un temps identique de polymérisation .

La figure 4.32 montre les spectres de diffraction par rayons X du silicium nu de la polyaniline synthétisée en présence des acides nitrique et orthophosphorique sur silicium. Le décalage des pics est dû aux cristaux d'acides restant. On ne note pas de différence de structure de la polyaniline, dans chacun des cas elle est amorphe.

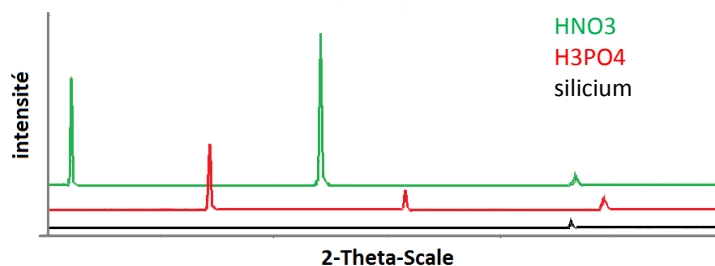


FIGURE 4.32: diffraction des rayons X de la polyaniline

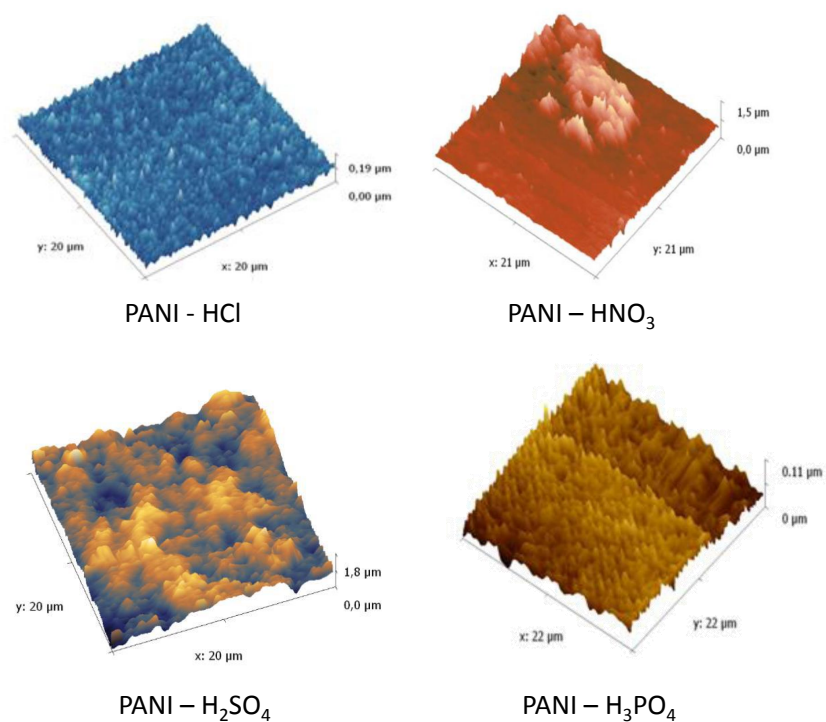


FIGURE 4.33: Images AFM des films de PANi en fonction de l'acide dopant.

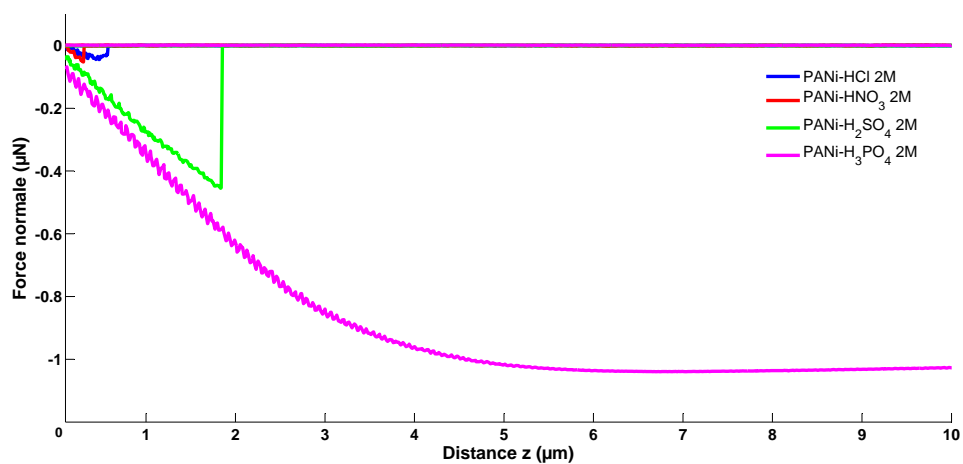


FIGURE 4.34: Une courbes de mesure de force parmi 25 pour chaque acide utilisé pour le dopage du film.



Nous avons ensuite procédé aux mesures de force par AFM de chacun des films (figure 4.34) en milieu sec avec une bille de borosilicate de  $10\mu\text{m}$  collée à l'extrémité du levier. On observe l'influence des différents acides sur les forces de pull-off. La force de pull-off augmente lorsque l'on passe d'un monoacide à un diacide puis à un triacide. En effet la valeur de la force de pull-off pour  $PANi-HCl$  est de  $-43,7$  nN, pour  $PANi-HNO_3$  de  $-64,2$  nN, pour  $PANi-H_2SO_4$   $-426$  nN et enfin pour  $PANi-H_3PO_4$ , la force d'adhésion est trop forte pour que l'on puisse en donner la valeur exacte puisque la mesure arrive à saturation du capteur. L'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) montre des premiers résultats très prometteurs, nous avons décidé d'approfondir l'étude de celui-ci.

#### 4.2.3/ INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE $H_3PO_4$

Nous avons ensuite synthétisé des films en chronoampérométrie, en faisant varier la concentration en  $H_3PO_4$  entre 0,5 et 2 M. Nous avons ensuite procédé aux mesures de force par AFM. On constate une influence de la concentration de  $H_3PO_4$  sur la force de pull-off. En effet, pour  $PANi-H_3PO_4$  0,5M on a une valeur de la force de pull-off de  $-411$  nN, par contre les échantillons  $PANi-H_3PO_4$  1M et  $PANi-H_3PO_4$  2M ont tous les deux une forte adhésion. Pour  $PANi-H_3PO_4$  1M et  $PANi-H_3PO_4$  2M, on note la saturation de la photodiode de l'AFM (figure 4.35). La force d'adhésion est sensiblement plus importante que la valeur indiquée à cause de la saturation du capteur ( $1,4\mu\text{N}$ ). Dans notre cas, la sphère est complètement engloutie dans le film (voir figure 4.36), la conversion signal photodiode en force n'est donc plus possible car le modèle mécanique utilisé pour la conversion est modifié. Cependant la distance avant rupture est indicative de la valeur de la force adhésion qui est croissante avec l'augmentation de la concentration en  $H_3PO_4$ .

Du point de vue morphologique, on note aussi une différence significative entre les échantillons. En effet, l'échantillon  $PANi-H_3PO_4$  0,5M est rugueux et le dépôt est sec. En revanche,  $PANi-H_3PO_4$  1M et  $PANi-H_3PO_4$  2M sont moins rugueux et les dépôts sont visqueux. La diminution de la rugosité (figure 4.37) avec l'augmentation de la concentration en  $H_3PO_4$  peut expliquer l'augmentation de l'adhésion des échantillons. Toutefois, l'origine multi-facteur de l'adhésion ne permet pas de conclure avec certitude sur les raisons de l'origine de cet accroissement.

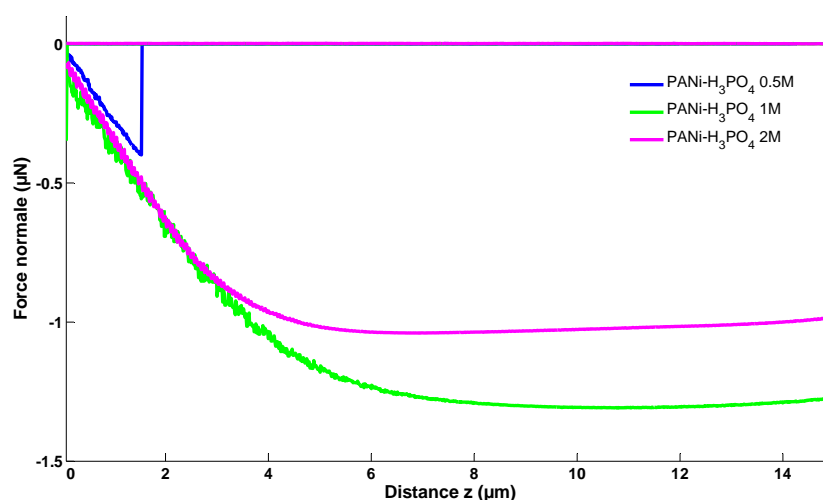


FIGURE 4.35: Une courbe de mesure de force parmi 30 pour chaque concentration en acide orthophosphorique.

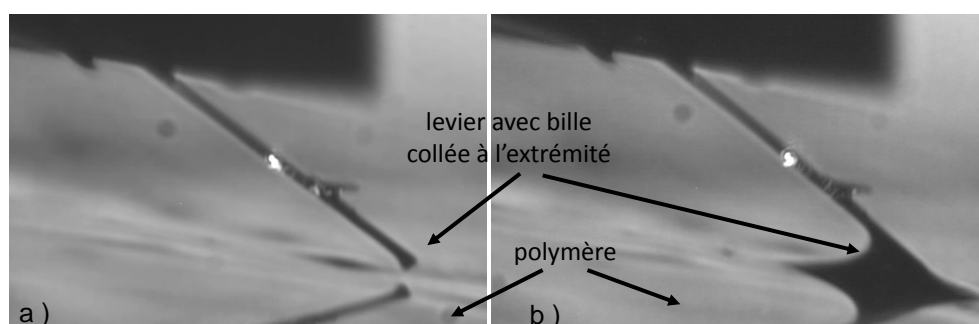


FIGURE 4.36: a) Bille à l'extrémité du levier avant le contact avec le polymère  
b) Bille englobée dans le polymère après le contact.

#### 4.2.4/ INFLUENCE DU TEMPS DE DÉPÔT

Après avoir déterminé l'acide et la concentration optimale pour une forte adhésion, nous avons étudié un dernier paramètre important : le temps de dépôt.

La figure 4.38 montre une analyse de l'élément phosphore par spectrométrie à décharge lumineuse sur plusieurs échantillons de polyaniline synthétisée en présence d'acide orthophosphorique à différents temps de dépôt. Les courbes montrent l'unité lumineuse correspondant au taux de phosphore dans le film en fonction du temps d'érosion. On note que le film synthé-

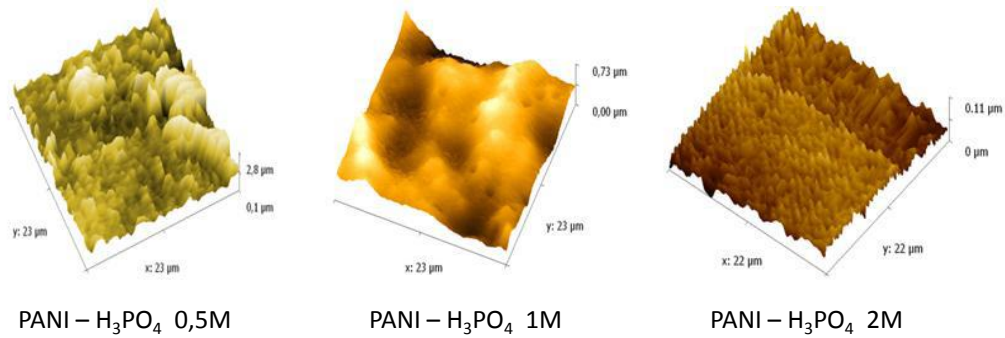


FIGURE 4.37: Images AFM des films de polyaniline fonction de la concentration en acide orthophosphorique.

tisé en 10s contient plus de phosphore que les deux autres films. De plus le phosphore du film 10s est réparti en profondeur, tandis que pour le film de 10min, le phosphore est concentré à la surface du film.

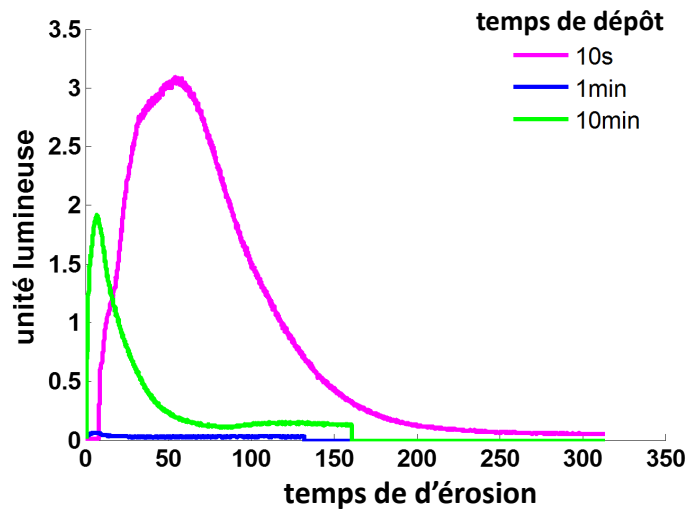


FIGURE 4.38: spectrométrie à décharge lumineuse de l'élément phosphore de la polyaniline

Les mesures de force d'adhésion sont effectuées sur des dépôts réalisés dans une solution de  $H_3PO_4$  2M en chronoampérométrie avec un potentiel fixé à 2V pendant un temps variant de 10s à 15min.

On constate une influence du temps de dépôt sur l'adhésion pour des échan-

Temps de dépôt	Épaisseur réelle (nm)	Moyenne des "x" forces de pull-off (nN)
10 s	1700	très forte
30 s	20	très forte
1 min	170	forte
2 min	180	-61
10 min	2250	-130

TABLEAU 4.4: Mesure de force et épaisseur des films en fonction de temps de dépôts avec  $H_3PO_4$  2M.

tillons de  $PANi - H_3PO_4$  2M. En effet, pour des temps de dépôt courts (10s, 30s et 1 min), les échantillons ont une forte adhésion, en revanche, pour des temps de dépôt plus longs (2 et 10 min) les valeurs de pull-off diminuent. Pour 2 min nous avons une valeur de -61nN, pour 10 min nous avons une valeur de -130nN. La valeur de la force de pull-off s'effondre lorsque nous dépassons la minute de dépôt. Notons aussi l'augmentation des épaisseurs des films en fonction de l'augmentation du temps de dépôt selon le calcul numérique issu de la loi de Faraday (7,8nm, 19,3nm, 25,6nm, 118,2nm, 889,2nm respectivement pour des temps de dépôt de 10s, 30s, 1min, 2min, 10min). Les échantillons ont également été caractérisés par FIB<sup>3</sup> qui permet de découper le polymère pour en connaître l'épaisseur. En effet, pour un dépôt de 10s, l'épaisseur de  $PANi$  est supérieure au micromètre. Elle décroît ensuite aux alentours de la centaine de nanomètres pour les dépôts d'une et deux minutes pour finalement augmenter jusqu'à environ  $2\mu m$  pour un dépôt de 10min. Les images MEB montrent que pour un dépôt de 30s, le polymère n'est pas structuré, il est possible que cette non structuration soit la cause de l'adhérence du polymère. En effet, plus le temps de dépôt est long, plus le dépôt est structuré et moins il est adhésif (figure 4.39).

#### 4.2.5/ UTILISATION DE $PANi - H_3PO_4$ POUR LE COLLAGE CHIMIQUE

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, s'il est nécessaire de manipuler les micro-objets, il est également nécessaire de pouvoir les assembler. Ainsi notre film de polymère très adhésif mais aussi conducteur pourrait trouver sa place en tant que connecteur : une colle conductrice pour les micro-composants. Ces colles conductrices pourraient trouver leurs applications dans l'intégration 3D de composants électroniques. Les connexions

---

3. Faisceau d'ions focalisés

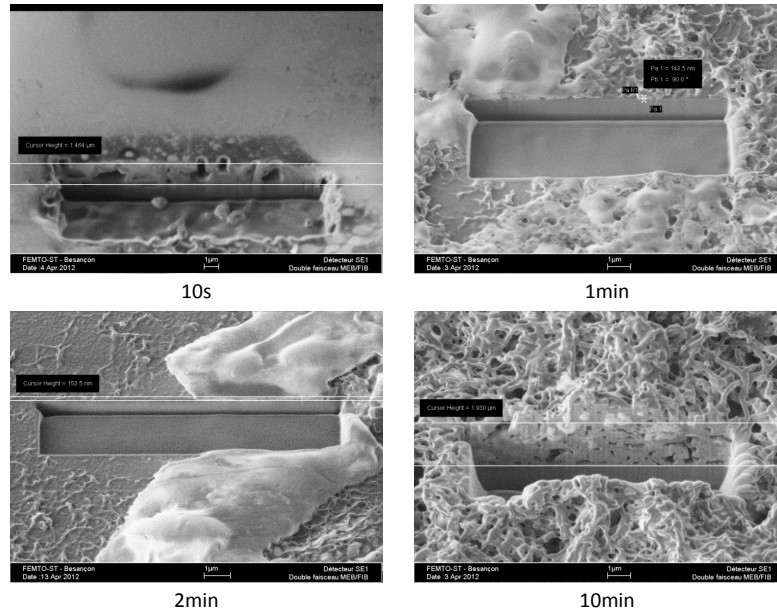


FIGURE 4.39: Images MEB et découpe FIB des dépôts de  $PANi - H_3PO_4$  selon le temps de polymérisation.

ainsi réalisées sont des connections entre des plans millimétriques ou sub-millimétriques.

Pour tester un peu plus les capacités du films de polymère que nous avons mis au point, nous avons synthétisé en chronoampérométrie sur des substrats de silicium recouvert d'une couche d'or, des films de  $PANi - H_3PO_4$  aux paramètres optimaux (concentration : 2M, temps de dépôt : 30 s). L'expérience menée pour caractériser l'effort d'arrachement entre deux plans millimétriques est décrites par la figure 4.40. Cette force est mesurée grâce à une balance de précision (Metler Toledo ML 3002).

Les substrats utilisés se présentent sous la forme de trois bandes d'une largeur de 5 mm que nous plaçons en entretoises de manière à ce que le polymère soit face à face sur deux parties d'environ 5mm\*5mm chacune. Une force est appliquée sur la bande placée en entretoise afin de la décoller des deux autres. Grâce à ce dispositif, nous mesurons la force d'arrachement, qui atteint initialement 70 mN. Nous venons ensuite repositionner l'entretoise et renouvelons l'arrachement. Nous avons pu repositionner l'entretoise à quatre reprises avant que la force nécessaire ne décroisse à 20 mN (figure 4.41). Les films de  $PANi - H_3PO_4$  présentent donc la propriété d'être adhésifs mais aussi repositionnables. Cette dernière propriété présente un intérêt pour le test électrique de composants électroniques avant packaging.

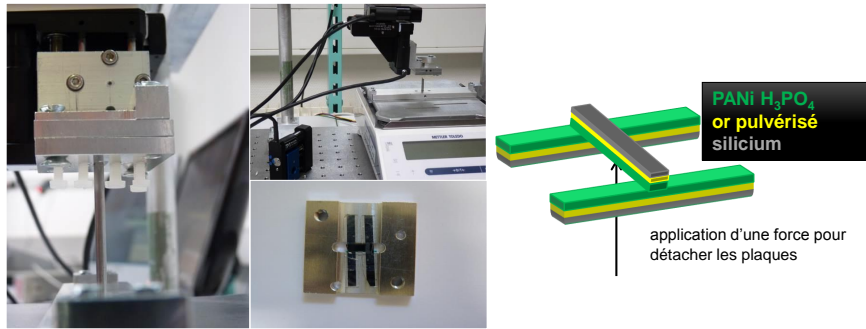
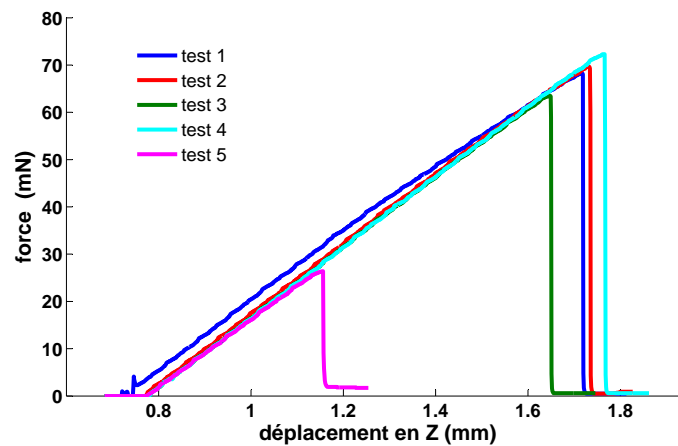


FIGURE 4.40: Dispositif de mesure de la force d'arrachement.

FIGURE 4.41: Mesure de la force d'arrachement sur  $PANi - H_3PO_4$ .

Nous avons ensuite testé le pouvoir adhésif de  $PANi - H_3PO_4$  en comparaison avec des matériaux commerciaux comme le Gel-Pak, l'UV Tape avant et après exposition aux UV<sup>4</sup> qui sont couramment utilisés avec des systèmes microélectroniques notamment pour faciliter leur transport et les protéger. Nous avons procédé aux mesures de forces par AFM avec une poutre d'une raideur de  $14N/m$ . L'allure des courbes (voir figure 4.42) montre que  $PANi - H_3PO_4$  est plus adhésif que le Gel-Pak mais moins que l'UV Tape. De plus,  $PANi - H_3PO_4$  perd son pouvoir adhésif lorsqu'il est immergé dans l'eau, il présente donc comme l'UV Tape après UV, un caractère réversible intéressant. Il pourrait alors présenter un intérêt commercial, d'autant

4. L'UV Tape est adhésif avant d'être placée sous UV, et non adhésif après dégradation du film aux UV.

plus que l'expérience est très répétable (plus de 60 échantillons) et le pouvoir adhésif perdure dans le temps, des mesures obtenues sur le même échantillon pendant 3ans montrent que la force d'adhésion du film ne diminue pas.

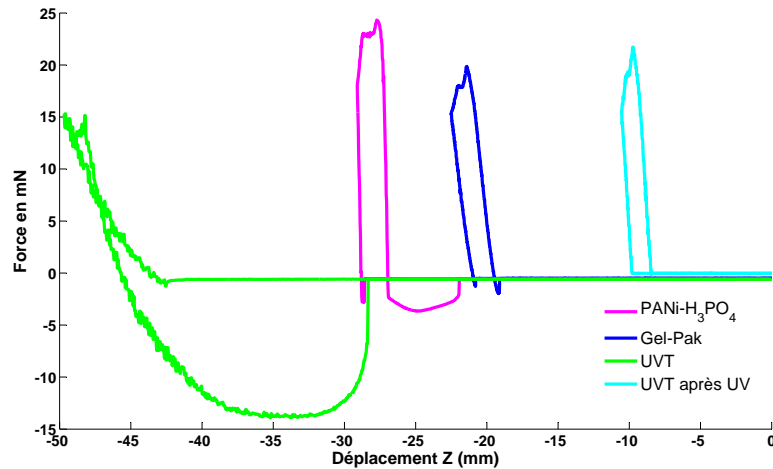


FIGURE 4.42: Comparaison de l'échantillon adhésif  $PANi - H_3PO_4$  avec les matériaux commerciaux .

Enfin, nous avons testé la conductivité des films de  $PANi - H_3PO_4$ . Nous avons utilisé le même type de bande que pour l'expérience de l'arrachement. Nous les avons mis en position verticale côte à côte sans qu'elles n'aient de contact l'une avec l'autre. Nous avons ensuite positionné grâce au pouvoir adhésif de  $PANi - H_3PO_4$  deux diodes CMS qui font la jonction entre les deux bandes (figure 4.43). Nous avons ensuite appliqué une tension d'environ 2V par l'intermédiaire de pointes de touche entre les deux bandes. Les deux diodes CMS se sont alors allumées. On peut également noter la longévité de cette expérience (adhésion et conductivité) qui est supérieure à 6 mois<sup>5</sup>.

Nous avons donc montré que les films de  $PANi - H_3PO_4$  ont un pouvoir adhésif, repositionnable et conducteur et peuvent donc servir de colle conductrice pour des applications en microélectronique par exemple, et plus largement pour l'assemblage et la connectique des micro-objets.

### 4.3/ CONCLUSION

Ce chapitre expérimental a permis de confirmer les résultats obtenus lors de nos modélisations (chapitre 3). La première partie de ce chapitre s'est

5. Cette dernière est toujours fonctionnelle depuis plus de 6 mois

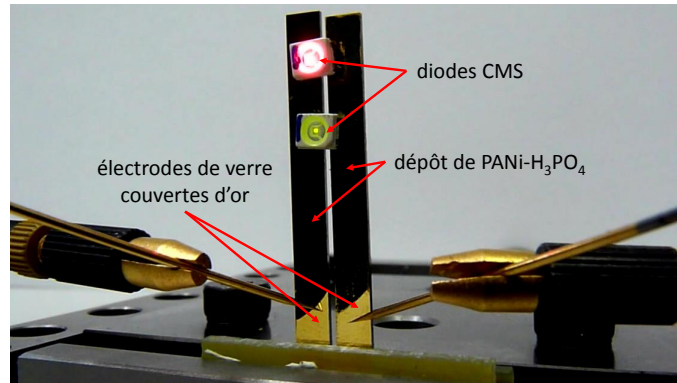


FIGURE 4.43: Diodes CMS fixées et alimentées via  $PANI - H_3PO_4$ .

concentrée sur les forces à longue distance. Nous avons pu montrer que les fonctionnalisations chimiques de surface permettaient de générer des interactions électrostatiques entre une surface et un micro-objet avec une valeur de force et de distance sensiblement supérieures aux cas d'études actuels concentrés à l'échelle nanométrique. Nous avons également mis en évidence l'intérêt d'utiliser les dépôts par voie électrochimique pour améliorer les systèmes de micromanipulation sans contact. En effet, contrairement aux monocouches auto-assemblées, ceux-ci présentent le double avantage d'être aisément localisable et d'augmenter la densité de charge en surface. Néanmoins, la répétabilité de ce type de dépôt est encore très difficile à maîtriser et demande une meilleure maîtrise des paramètres de dépôts et de mesure. Nous avons également montré par une simulation qu'il était possible d'utiliser les fonctionnalisations de surface pour diriger un micro-objet dans un système d'électrophorèse, il est désormais nécessaire d'expérimenter cette approche. Enfin la deuxième partie de ce chapitre a mis à jour une tout autre application des fonctionnalisations de surface pour le collage chimique en raison des propriétés adhésives et conductrices de la polyaniline dopée à l'acide orthophosphorique. En conclusion, nous avons montré par deux voies l'intérêt d'utiliser les fonctionnalisations chimiques pour la micromanipulation et le micro-assemblage.





# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La miniaturisation des composants est un élément clé pour bon nombre de produits incluant des microsystèmes. Les composants toujours plus petits nécessitent des moyens de réalisation parmi lesquels l'assemblage présente l'avantage de permettre l'intégration d'un grand nombre de fonctions provenant de différents procédés de fabrication. Mes travaux s'inscrivent ainsi dans l'étude de méthodes de manipulation et d'assemblage adaptées aux objets possédant des tailles caractéristiques allant de la centaine de nanomètres jusqu'à la dizaine de micromètres. La réduction d'échelle engendre une prédominance des effets de surface comme l'adhésion devant les effets de volume comme le poids. Le phénomène d'adhésion est particulièrement problématique pour la plupart des méthodes de micromanipulation. Dans le cas de la manipulation avec contact, l'adhésion entre le préhenseur et le micro-objet à manipuler rend la tâche de dépose difficile. Dans le cas des manipulations dites sans contact, l'adhésion entre le micro-objet et la surface sur laquelle il est placé, perturbe très sensiblement le mouvement du micro-objet.

Ce manuscrit propose des méthodes originales visant à améliorer les conditions des opérations de micromanipulation. L'approche proposée repose sur une analyse des origines de l'adhésion qui sont directement liées aux conditions physiques et chimiques de surface des objets et préhenseurs. Ainsi, la modification des propriétés chimiques de surface permet de supprimer ou de maximiser l'adhésion entre micro-objets. Pour cela, nous avons choisi d'allier, de manière originale, deux disciplines distinctes : la chimie et la microrobotique. Les travaux présentés dans ce manuscrit proposent des solutions d'origine chimique pour maîtriser les forces électrostatiques dans des opérations de micromanipulation.

La première partie a été consacrée à l'étude bibliographique des enjeux de la miniaturisation, de la physique du micromonde et des différentes méthodes de micromanipulation existantes. Tout d'abord, nous avons montré que la différence entre la manipulation dans le macromonde et dans le micromonde n'est pas seulement une réduction d'échelle mais en réalité un changement

total du bilan des forces appliquées aux objets. Nous avons ensuite présenté les méthodes actuelles de micromanipulation divisées en deux catégories : la micromanipulation avec contact et la micromanipulation sans contact. Après avoir fait le bilan des stratégies existantes, nous avons choisi d'utiliser les forces électrostatiques d'origine chimique.

La deuxième partie a été consacrée à la présentation des méthodes de fonctionnalisation chimique utilisées, de leurs intérêts et de leurs applications courantes. Nous avons également exposé les outils de caractérisation communément utilisés pour caractériser les surfaces chimiques.

Le troisième chapitre du manuscrit a proposé un modèle de l'interaction entre un micro-objet et une surface chargée en milieu liquide. Ce modèle est basé sur le principe de la double couche électrique bien connue en chimie pour des particules nanométriques mais adaptée ici à des problématiques micrométriques. Pour cela nous avons modélisé l'interaction entre une couche de dipôles et un objet électriquement chargé de taille micrométrique. Cette modélisation a mis en évidence l'impact de différents paramètres sur la force d'interaction, dont la taille de l'objet et la valeur de la force ionique du milieu de manipulation. De plus, ce modèle prédit la génération d'une force répulsive ayant une grande amplitude et une grande distance d'interaction.

Enfin, le dernier chapitre a été dédié à l'exploitation des résultats expérimentaux majoritairement basés sur la mesure de force obtenue par microscopie à force atomique. Ces mesures de forces ont été effectuées sur deux types de fonctionnalisation de surface : les monocouches auto-assemblées et les polymères déposés par voie électrochimique. Les applications de ces fonctionnalisations sont divisées en deux parties. La première partie est consacrée à l'annulation des forces adhésives. Nous avons obtenu des résultats proches des résultats prédis par modélisation. De plus nous avons montré qu'il était possible de localiser les dépôts de polymères par voie électrochimique sur des zones micrométriques. Cette première partie de résultats a montré un intérêt pour la manipulation sans contact puisque la densité de charge générée par les fonctionnalisations est suffisante pour commander la trajectoire d'un micro-objet à l'intérieur d'un champ électrique en milieu liquide. La seconde partie est dédiée à la maximisation des forces adhésives en milieu sec. Les polymères déposés localement par voie électrochimique conservent, en effet, leur pouvoir conducteur et peuvent être également adhésifs. Nous avons montré que le produit obtenu pouvait être utilisé comme une colle conductrice repositionnable. Cette seconde application montre un intérêt pour la solidarisation et la connexion électrique de micro-objets.

Nous avons donc montré que la chimie des surfaces présente un intérêt unique pour maîtriser les phénomènes d'adhésion lors d'opérations de micromanipulation et plus largement en microrobotique.

## PERSPECTIVES

De nombreuses perspectives de recherche peuvent être conduites à partir de ces travaux alliant la robotique et la chimie : celles poursuivant directement les travaux menés au cours de cette thèse et celles à caractère plus large.

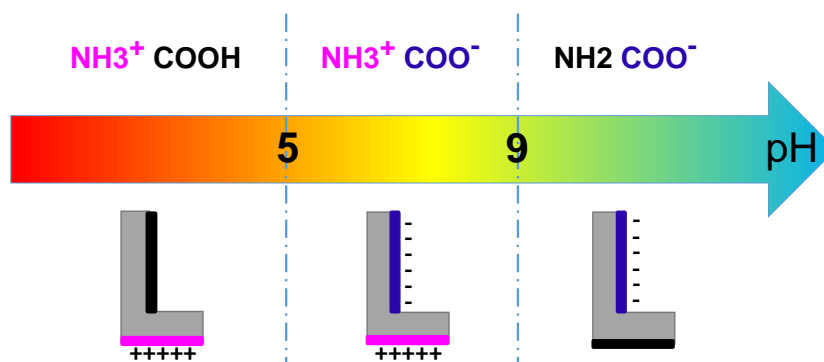
### PERSPECTIVES DIRECTES

La chimie des surfaces peut trouver des applications directes dans le contexte de la micromanipulation qu'elle soit avec contact ou sans contact.

#### MICROMANIPULATION SANS CONTACT

En premier lieu, avec des molécules portant une fonction permettant d'obtenir une charge négative de type thiol ( $SH \rightarrow S^-$ ) ou acide carboxylique ( $COOH \rightarrow COO^-$ ).

Il serait également intéressant de fonctionnaliser des objets de formes diverses et plus complexes que la sphère et le parallélépipède. Ceci permettrait de fonctionnaliser deux parties distinctes d'un objet par deux molécules différentes (figure 1).

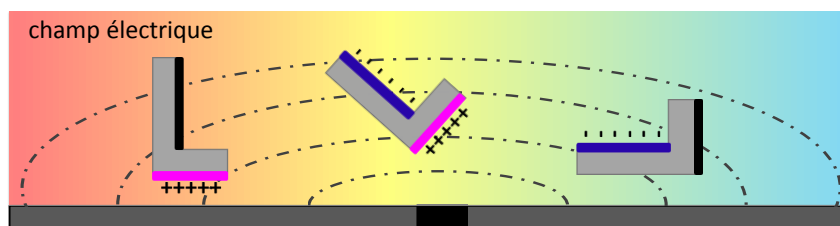


1. Variation de la charge sur des objets fonctionnalisés en fonction du pH.

Cette double fonctionnalisation localisée pourrait permettre d'avoir :

- soit uniquement des charges positives quand toutes les espèces sont protonées à un pH inférieur à 5 ( $NH_3^+$  et  $COOH$ )
- soit des charges positives et négatives sur des zones différentes de l'objet quand les espèces de type acide carboxylique, sont déprotonées et les

- espèces de type amine toujours protonées à un pH compris entre 5 et 9 ( $NH_3^+$  et  $COO^-$ ),
- soit uniquement des charges négatives quand toutes les espèces sont déprotonées ( $NH_2$  et  $COO^-$ ).



2. Système de micromanipulation par électrophorèse en fonction du pH (en rouge : pH acide, en bleu : pH basique).

Il serait alors possible d'orienter un objet dans le but de le positionner pour un assemblage en s'appuyant sur les lignes du champ électrique en variant seulement le pH de la solution (figure 2).

#### MICROMANIPULATION AVEC CONTACT

A cause d'un manque de versatilité, les micro-préhenseurs qui existent actuellement sont conçus pour des applications précises. Cette approche rend ces solutions onéreuses ce qui limite leur pénétration dans les différents domaines de l'industrie de pointe tels que l'instrumentation biomédicale, l'horlogerie, les micro-systèmes optiques et bien d'autres. Le développement de solutions versatiles représente aujourd'hui un enjeu majeur pour élargir le domaine d'application des micro-préhenseurs et améliorer la qualité de la manipulation à cette échelle. L'une des solutions pour y parvenir consiste en l'amélioration de leur dextérité en leur conférant une meilleure capacité de manipulation des pièces microscopiques, aussi bien en translation qu'en rotation. La chimie des surfaces et plus particulièrement les polymères adhésifs (polyaniline) pourraient apporter un support intéressant aux travaux de micromanipulation dextre en conférant des propriétés super-adhésives à certains doigts. Ceci pourrait permettre de faciliter les opérations nécessitant un changement de positionnement des doigts sur l'objet, puisqu'il pourrait être maintenu en équilibre par un seul doigt.

Cependant l'apport de la chimie et plus particulièrement la chimie des polymères à la microrobotique ne se borne pas à la micromanipulation.

## PERSPECTIVES INDIRECTES

De manière plus large, il est intéressant de regarder l'apport des polymères conducteurs intrinsèques. En effet, en plus de leur pouvoir conducteur, ces polymères (polypyrrole, polyaniline) ont également un caractère électro-actif intéressant. Ces polymères électro-actifs peuvent changer de forme ou de taille lorsqu'ils sont stimulés par un champ électrique. Ils sont capables d'effectuer de grandes déformations et de générer des forces importantes.

L'essor de la robotique médicale et plus particulièrement de la chirurgie assistée par microendoscopie crée une demande forte d'actionneurs embarqués. En effet, les contraintes dimensionnelles et les difficultés rencontrées par les techniques d'actionnement actuelles (câbles, tubes concentriques) incitent à étudier des méthodes originales comme le micro-actionnement embarqué sur tube.

Les polymères électro-actifs comme le polypyrrole et la polyaniline apparaissent alors comme une solution appropriée de part la possibilité de les déposer sur des surfaces très petites. On peut également mentionner le fait que ces polymères sont biocompatibles ce qui est très important pour des applications en rapport avec le corps humain.

Ces exemples illustrent l'intérêt croissant et durable de l'étude de procédés chimiques variés pour la production de fonctionnalités originales en micro-robotique.



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Abadie, E. Piat, S. Oster, and M. Boukallel. Modeling and experimentation of a passive low frequency nanoforce sensor based on diamagnetic levitation. *Sensors and Actuators A : Physical*, 173 :227–237, 2011.
- [2] J. J. Abbott, Z. Nagy, F. Beyeler, and B. Nelson. Robotics in the small. *IEEE Robotics and Automation Magazine*, 14 :92–103, 2007.
- [3] E. C. Aifantis. Gradient effects at macro, micro, and nano scales. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 5(3) :355–375, 1994.
- [4] S. B. Aksu and J. A. Turner. Calibration of atomic force microscope cantilevers using piezolevers. *Rev. of Sci. Instrum.*, 78 :043704, 2007.
- [5] D. P. Allison, P. S. Kerper, M. J. Doktycz, T. Thundat, P. Modrich, F. W. Larimer, D. K. Johnson, P. R. Hoyt, M. L. Mucenski, and R. J. Warmack. Mapping individual cosmid dnas by direct afm imaging. *Genomics*, 41(3) :379–384, 1997.
- [6] A. Ashkin. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Physical review letters*, 24(4) :156–159, 1970.
- [7] M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, and T. Fuchigami. A study on doping–undoping properties of polypyrrole films electropolymerized under ultrasonication. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(1) :D10–D13, 2006.
- [8] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, and R. J. Full. Evidence for van der waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(19) :12252–12256, 2002.
- [9] A. Beaussart, T. C. Ngo, S. Derclaye, R. Kalinova, R. Mincheva, P. Dubois, P. Leclère, and Y. F. Dufrêne. Chemical force microscopy of stimuli-responsive adhesive copolymers. *Nanoscale*, 6(1) :565–571, 2014.
- [10] B. Gorissen, R. Donose, D. Reynaerts, and M. D. Volder. Flexible pneumatic micro-actuators : analysis and production. *Procedia Engineering*, 25(0) :681 – 684, 2011.
- [11] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, and D. Attinger. Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets : role of



- dlvo interactions and proposition of a phase diagram. *Langmuir*, 26(11) :7833–7842, 2010.
- [12] L. Bhuiyan, L. Blum, and D. Henderson. The application of the modified gouy–chapman theory to an electrical double layer containing asymmetric ions. *The Journal of Chemical Physics*, 78(1) :442–445, 1983.
- [13] W. Bigelow, E. Glass, and W. Zisman. Oleophobic monolayers. ii. temperature effects and energy of adsorption. *Journal of colloid science*, 2(6) :563–591, 1947.
- [14] M. Boudaoud, Y. Haddab, Y. Le Gorrec, and P. Lutz. Study of thermal and acoustic noise interferences in low stiffness atomic force microscope cantilevers and characterization of their dynamic properties. *Rev. of Sci. Instrum.*, 2012.
- [15] M. Boukallel, J. Abadie, and E. Piat. Levitated micro-nano force sensor using diamagnetic materials. In *Robotics and Automation, 2003. Proceedings. ICRA '03. IEEE International Conference on*, volume 3, pages 3219–3224. IEEE, 2003.
- [16] T. Brettschneider, G. Volpe, L. Helden, J. Wehr, and C. Bechinger. Force measurement in the presence of brownian noise : Equilibrium-distribution method versus drift method. *Phys. Rev. E*, 83 :041113, Apr 2011.
- [17] S. Bucak and D. Rende. *Colloid and Surface Chemistry : A Laboratory Guide for Exploration of the Nano World*. CRC Press, 2013.
- [18] J. Burgain, C. Gaiani, G. Francius, A. Revol-Junelles, C. Cailliez-Grimal, S. Lebeer, H. Tytgat, J. Vanderleyden, and J. Scher. In vitro interactions between probiotic bacteria and milk proteins probed by atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 104 :153–162, 2013.
- [19] N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, E. J. Thoreson, C. J. Roberts, M. C. Davies, and S. J. B. Tandler. Comparison of calibration method for atomic force microscopy cantilevers. *Nanotechnology*, 14 :1–6, 2002.
- [20] S. Butefisch, V. Seidemann, and S. Buttgenbach. Novel micro-pneumatic actuator for mems. *Sensors and Actuators A : Physical*, 97 - 98(0) :638 – 645, 2002.
- [21] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl. Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59 :1–152, 2005.
- [22] S. L. Carnie, D. Y. Chan, and J. S. Gunning. Electrical double layer interaction between dissimilar spherical colloidal particles and between

- a sphere and a plate : The linearized poisson-boltzmann theory. *Langmuir*, 10(9) :2993–3009, 1994.
- [23] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, and R. Maboudian. Observation of three growth mechanisms in self-assembled monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23) :4441–4445, 1998.
- [24] H. Casimir and D. Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Physical Review*, 73(4) :360, 1948.
- [25] Y. J. Chen. Distinct advantages and new applications in mems. *Information Technology Journal*, 12(18), 2013.
- [26] D. Choudhury. 3d integration technologies for emerging microsystems. In *Microwave Symposium Digest (MTT), 2010 IEEE MTT-S International*, pages 1–4. IEEE, 2010.
- [27] L. Clavelier, C. Deguet, L. Di Cioccio, E. Augendre, A. Brugere, P. Gueguen, Y. Le Tiec, H. Moriceau, M. Rabarot, T. Signamarcheix, et al. Engineered substrates for future more moore and more than moore integrated devices. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*, pages 2–6. IEEE, 2010.
- [28] R. S. Clegg, S. M. Reed, and J. E. Hutchison. Self-assembled monolayers stabilized by three-dimensional networks of hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 120(10) :2486–2487, 1998.
- [29] J. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 64(2) :403–405, 1993.
- [30] A. Cot, J. Dejeu, S. Lakard, P. Rougeot, and M. Gauthier. Modeling of electrostatic forces induced by chemical surface functionalisation for microrobotics applications. In *Intelligent Robots and Systems (IROS), 2013 IEEE/RSJ International Conference on*, pages 2065–2070, Nov 2013.
- [31] C. R. Courtney, C.-K. Ong, B. Drinkwater, A. Bernassau, P. Wilcox, and D. Cumming. Manipulation of particles in two dimensions using phase controllable ultrasonic standing waves. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science*, 468(2138) :337–360, 2012.
- [32] P. J. Cumpson, C. C. A., and H. J. Quantitative analytical atomic force microscopy : a cantilever reference device for easy and accurate afm spring-constant calibration. *Measurement Science and Technology*, 15(7) :1337, 2004.
- [33] A. Dalgarno and A. Kingston. Van der waals forces. *Proceedings of the Physical Society*, 73(3) :455, 1959.

- [34] E. L. D'Antonio, T. K. Chen, A. H. Turner, L. Santiago-Capeles, and E. F. Bowden. Voltammetry of dehaloperoxidase on self-assembled monolayers : Reversible adsorptive immobilization of a globin. *Electrochemistry Communications*, 26 :67–70, 2013.
- [35] A. N. Das, P. Zhang, W. H. Lee, D. Popa, and H. Stephanou.  $\mu$  3 : Multiscale, deterministic micro-nano assembly system for construction of on-wafer microrobots. In *Robotics and Automation, 2007 IEEE International Conference on*, pages 461–466. IEEE, 2007.
- [36] J. Dejeu, M. Bechelany, L. Philippe, P. Rougeot, J. Michler, and M. Gauthier. Reducing the adhesion between surfaces using surface structuring with ps latex particle. *ACS applied materials & interfaces*, 2(6) :1630–1636, 2010.
- [37] J. Dejeu, M. Bechelany, L. Philippe, P. Rougeot, J. Michler, and M. Gauthier. Reducing the adhesion between surfaces using surface structuring with ps latex particle. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(6) :1630–1636, 2010.
- [38] J. Dejeu, M. Gauthier, P. Rougeot, and W. Boireau. Adhesion forces controlled by chemical self-assembly and ph : application to robotic microhandling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(9) :1966–1973, 2009.
- [39] A. Delettre, G. J. Laurent, Y. Haddab, and N. Le Fort-Piat. Robust control of a planar manipulator for flexible and contactless handling. *Mechatronics*, 2012.
- [40] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, and D. Sazou. Conducting polymers for corrosion protection : a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(4) :473–494, 2014.
- [41] M. Devanathan. A theory of the electrical double layer and the interpretation of differential capacity curves. *Transactions of the Faraday Society*, 50 :373–385, 1954.
- [42] C. Dhand, M. Das, M. Datta, and B. Malhotra. Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6) :2811–2821, 2011.
- [43] G. Dini, G. Fantoni, and F. Failli. Grasping leather plies by bernoulli grippers. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 58(1) :21–24, 2009.
- [44] M. Dkhil, A. Bolopion, M. Gauthier, and S. Régnier. Modeling and experiments of high speed magnetic micromanipulation at the air/liquid interface. In *IEEE International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2014.
- [45] M. Dkhil, A. Bolopion, S. Regnier, and M. Gauthier. Optimization of the size of a magnetic microrobot for high throughput handling of

- micro-objects. In *IEEE International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*, 2014.
- [46] I. Doudevski and D. K. Schwartz. Concentration dependence of self-assembled monolayer island nucleation and growth. *Journal of the American Chemical Society*, 123(28) :6867–6872, 2001.
- [47] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley. Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir*, 8(7) :1831–1836, 1992.
- [48] J. F. Duval, J. Merlin, and P. A. Narayana. Electrostatic interactions between diffuse soft multi-layered (bio) particles : beyond debye–hückel approximation and deryagin formulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3) :1037–1053, 2011.
- [49] F. J. Espinoza-Beltran, K. Geng, J. M. Saldana, U. Rabe, S. Hirsekorn, and W. Arnold. Simulation of vibrational resonances of stiff afm cantilevers by finite element methods. *New Journal of Physics*, 11 :083034, 2009.
- [50] R. S. Fearing. Survey of sticking effects for micro parts handling. In *Intelligent Robots and Systems 95. Human Robot Interaction and Cooperative Robots, Proceedings. 1995 IEEE/RSJ International Conference on*, volume 2, pages 212–217. IEEE, 1995.
- [51] S. Floyd, C. Pawashe, and M. Sitti. Microparticle manipulation using multiple untethered magnetic micro-robots on an electrostatic surface. In *Intelligent Robots and Systems, 2009. IROS 2009. IEEE/RSJ International Conference on*, pages 528–533. IEEE, 2009.
- [52] J. M. Francois, C. Formosa, M. Schiavone, F. Pillet, H. Martin-Yken, and E. Dague. Use of atomic force microscopy (afm) to explore cell wall properties and response to stress in the yeast *saccharomyces cerevisiae*. *Current genetics*, 59(4) :187–196, 2013.
- [53] A. Galal, N. F. Atta, and E. H. El-Ads. Probing cysteine self-assembled monolayers over gold nanoparticles—towards selective electrochemical sensors. *Talanta*, 93 :264–273, 2012.
- [54] M. Gauthier, S. Alvo, J. Dejeu, B. Tamadazte, P. Rougeot, et al. Analysis and specificities of adhesive forces between microscale and nanoscale. 2013.
- [55] A. Geim, S. Dubonos, I. Grigorieva, K. Novoselov, A. Zhukov, and S. Y. Shapoval. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature materials*, 2(7) :461–463, 2003.
- [56] C. T. Gibson, D. A. Smith, and C. J. Roberts. Calibration of silicon atomic force microscope cantilevers. *Nanotechnology*, 16 :234–238, 2005.

- [57] C. T. Gibson, B. L. Weeks, J. R. I. Lee, A. C., and T. Rayment. A nondestructive technique for determining the spring constant of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 72 :2340, 2001.
- [58] H. D. Gilbert. *Miniaturization*. Reinhold, 1961.
- [59] D. S. Ginger, H. Zhang, and C. A. Mirkin. The evolution of dip-pen nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(1) :30–45, 2004.
- [60] E. Goiri, M. Matena, A. El-Sayed, J. Lobo-Checa, P. Borghetti, C. Rogero, B. Detlefs, J. Duvernay, J. Ortega, and D. de Oteyza. Self-assembly of bicomponent molecular monolayers : Adsorption height changes and their consequences. *Physical review letters*, 112(11) :117602, 2014.
- [61] E. González-Tovar, F. Jiménez-Ángeles, R. Messina, and M. Lozada-Cassou. A new correlation effect in the helmholtz and surface potentials of the electrical double layer. *The Journal of chemical physics*, 120(20) :9782–9792, 2004.
- [62] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16) :10355, 1997.
- [63] D. C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3) :441–501, 1947.
- [64] S. J. Grutzik, R. S. Gates, Y. B. Gerbig, D. T. Smith, R. F. Cook, and A. T. Zehnder. Accurate spring constant calibration for very stiff atomic force microscopy cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 84(11), 2013.
- [65] H. Guleryuz, A. K. Røyset, I. Kaus, C. Filiatre, and M.-A. Einarsrud. Afm measurements of forces between silica surfaces. *Journal of sol-gel science and technology*, 62(3) :460–469, 2012.
- [66] C. Guoliang and H. Xinhan. Research on vacuum micro-gripper of intelligent micromanipulation robots. In *Robotics and Biomimetics, 2004. ROBIO 2004. IEEE International Conference on*, pages 279–283. IEEE, 2004.
- [67] M. Halik and A. Hirsch. The potential of molecular self-assembled monolayers in organic electronic devices. *Advanced Materials*, 23(22-23) :2689–2695, 2011.
- [68] H. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *physica*, 4(10) :1058–1072, 1937.
- [69] Y. Hanada, S. Masuda, M. Iijima, and H. Kamiya. Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous

- suspension by colloid probe afm method. *Advanced Powder Technology*, 24(5) :844–851, 2013.
- [70] Y. Hashimoto, Y. Koike, and S. Ueha. Near-field acoustic levitation of planar specimens using flexural vibration. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 100(4) :2057–2061, 1996.
- [71] M. Hatlo, R. van Roij, and L. Lue. The electric double layer at high surface potentials : The influence of excess ion polarizability. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(2) :28010, 2012.
- [72] W. He, J. Lin, B. Wang, S. Tuo, S. T. Pantelides, and J. H. Dickerson. An analytical expression for the van der waals interaction in oriented-attachment growth : a spherical nanoparticle and a growing cylindrical nanorod. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(13) :4548–4553, 2012.
- [73] L. O. Heim, T. S. Rodrigues, and E. Bonaccorso. Direct thermal noise calibration of colloidal probe cantilevers. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 443 :377–383, February 2014.
- [74] A. Heinig, M. Dietrich, A. Herkersdorf, F. Miller, T. Wild, K. Hahn, A. Grünewald, R. Brück, S. Kröhnert, and J. Reisinger. System integration-the bridge between more than moore and more moore. In *Proceedings of the conference on Design, Automation & Test in Europe*, page 132. European Design and Automation Association, 2014.
- [75] H. Heinzelmann, D. Anselmetti, R. Wiesendanger, H.-R. Hidber, H.-J. Güntherodt, M. Düggelin, R. Guggenheim, H. Schmidt, and G. Güntherodt. Stm and afm investigations of high-*tc* superconductors. *Journal of Microscopy*, 152(2) :399–405, 1988.
- [76] M. C. Henstridge, E. J. Dickinson, and R. G. Compton. On the estimation of the diffuse double layer of carbon nanotubes using classical theory : Curvature effects on the gouy–chapman limit. *Chemical Physics Letters*, 485(1) :167–170, 2010.
- [77] D. Hériban and M. Gauthier. Robotic micro-assembly of micro-parts using a piezogripper. In *Intelligent Robots and Systems, 2008. IROS 2008. IEEE/RSJ International Conference on*, pages 4042–4047. IEEE, 2008.
- [78] J. D. Holbery, E. V. L., S. M., and R. M. Fisher. Experimental determination of scanning probe microscope cantilever spring constants utilizing a nanoindentation apparatus. *Rev. of Sci. Instrum.*, 71 :3769, 2000.
- [79] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny. What is the young’s modulus of silicon ? *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19 :229–238, 2010.

- [80] M. Hrouzek. *Atomic Force Microscopy, modeling, estimation and control*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007.
- [81] X. Huang, L. Chang, and M. Wang. An automatic vacuum microgripper. In *Intelligent Control and Automation (WCICA), 2010 8th World Congress on*, pages 5528–5532. IEEE, 2010.
- [82] J. L. Hutter and J. Bechhoefer. Calibration of atomic force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, 64 :1868, 1993.
- [83] K.-i. Iimura, Y. Nakajima, and T. Kato. A study on structures and formation mechanisms of self-assembled monolayers of  $n$ -alkyltrichlorosilanes using infrared spectroscopy and atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, 379(1) :230–239, 2000.
- [84] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces : revised third edition*. Academic press, 2011.
- [85] I. Ivan, G. Hwang, J. Agnus, N. Chaillet, and S. Régnier. Nist and iee challenge for magpie : The fastest mobile microrobots in the world. *Robotics & Automation Magazine, IEEE*, 20(2) :63–70, 2013.
- [86] H. Izadi and A. Penlidis. Polymeric bio-inspired dry adhesives : Van der waals or electrostatic interactions ? *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(11) :588–608, 2013.
- [87] H. D. Johansen, C. Brett, and A. J. Motheo. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. *Corrosion science*, 63 :342–350, 2012.
- [88] D. Johnson and N. Hilal. Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy : A comprehensive review. *Desalination*, 356(0) :149 – 164, 2015. State-of-the-Art Reviews in Desalination.
- [89] S. J. Kennedy, D. G. Cole, and R. L. Clark. A method for atomic force microscopy cantilever stiffness calibration under heavy fluid loading. *Rev. Sci. Instrum.*, 80 :125103, 2009.
- [90] M. Kharboutly. *Modélisation, réalisation et commande d'un système de micro-manipulation sans contact par diélectrophorèse*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2011.
- [91] M. Kharboutly, M. Gauthier, and N. Chaillet. Modeling the trajectory of a microparticle in a dielectrophoresis device. *Journal of Applied Physics*, 106(11) :114312, 2009.
- [92] H. S. Khoo, C. Lin, S.-H. Huang, and F.-G. Tseng. Self-assembly in micro-and nanofluidic devices : A review of recent efforts. *Micromachines*, 2(1) :17–48, 2011.
- [93] S. Kim, F. Shafiei, D. Ratchford, and X. Li. Controlled afm manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures. *Nanotechnology*, 22(11) :115301, 2011.

- [94] S. Krishnan and L. Saggere. Design and development of a novel micro-clasp gripper for micromanipulation of complex-shaped objects. *Sensors and Actuators A : Physical*, 176 :110–123, 2012.
- [95] X. Lai, L. Peng, P. Hu, S. Lan, and J. Ni. Material behavior modelling in micro/meso-scale forming process with considering size/scale effects. *Computational Materials Science*, 43(4) :1003–1009, 2008.
- [96] K. H. Lam, T. R. B. Foong, J. Zhang, A. C. Grimsdale, and Y. M. Lam. Carboxylic acid mediated self-assembly of small molecules for organic thin film transistors. *Organic Electronics*, 15(7) :1592–1597, 2014.
- [97] P. Lambert. Surface tension effects in microrobotics, 2010.
- [98] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) :1848–1906, 1917.
- [99] P. Lazarou, N. Aspragathos, and J. Wilde. Modelling, simulation and design constraints of electrostatic self-assembly of microparts. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 4(4) :401–407, 2011.
- [100] W. R. Lee, K. T. Oh, S. Y. Park, N. Y. Yoo, Y. S. Ahn, D. H. Lee, Y. S. Youn, D.-K. Lee, K.-H. Cha, and E. S. Lee. Magnetic levitating polymeric nano/microparticulate substrates for three-dimensional tumor cell culture. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 85(2) :379–384, 2011.
- [101] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang. Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6(3) :153–161, 2012.
- [102] Z. Li, L. Zhang, S. Zeng, M. Zhang, E. Du, and B. Li. Effect of surface pretreatment on self-assembly of thiol-modified dna monolayers on gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 722 :131–140, 2014.
- [103] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov. Interaction forces between colloidal particles in liquid : Theory and experiment. *Advances in colloid and interface science*, 134 :151–166, 2007.
- [104] J.-F. Liu, X.-G. Sun, X.-Y. Jiao, H.-X. Chen, S.-M. Hua, and H.-C. Zhang. The near-field acoustic levitation for spheres by transducer with concave spherical radiating surface. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 27(2) :289–295, 2013.
- [105] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, Y. Tong, and Y. Li. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. *Nano letters*, 14(5) :2522–2527, 2014.
- [106] A. Loeb, J. T. G. Overbeek, P. H. Wiersema, and C. King. The electrical double layer around a spherical colloid particle. *Journal of The Electrochemical Society*, 108(12) :269C–269C, 1961.



- [107] J. J. López-García, J. Horno, and C. Grosse. Poisson–boltzmann description of the electrical double layer including ion size effects. *Langmuir*, 27(23) :13970–13974, 2011.
- [108] P. Loskill, H. Hähl, T. Faidt, S. Grandthyll, F. Müller, and K. Jacobs. Is adhesion superficial? silicon wafers as a model system to study van der waals interactions. *Advances in colloid and interface science*, 179 :107–113, 2012.
- [109] I. Macindoe, A. H. Kwan, Q. Ren, V. K. Morris, W. Yang, J. P. Mackay, and M. Sunde. Self-assembly of functional, amphipathic amyloid monolayers by the fungal hydrophobin eas. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(14) :E804–E811, 2012.
- [110] R. E. Mackay, H. R. Le, and R. P. Keatch. Design optimisation and fabrication of su-8 based electro-thermal micro-grippers. *Journal of Micro-Nano Mechatronics*, 6(1-2) :13–22, 2011.
- [111] N. Marturi, B. Tamadazte, S. Dembélé, and N. Piat. Visual servoing-based approach for efficient autofocus in scanning electron microscope. In *Intelligent Robots and Systems (IROS), 2013 IEEE/RSJ International Conference on*, pages 2677–2682. IEEE, 2013.
- [112] G. A. Matei, E. J. Thoreson, J. R. Pratt, D. Newell, and N. A. Burnham. Precision and accuracy of thermal calibration of atomic force microscopy cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 77 :083703, 2006.
- [113] A. Menciassi, A. Eisinger, I. Izzo, and P. Dario. From " macro " to " micro " manipulation : models and experiments. *Mechatronics, IEEE/ASME Transactions on*, 9(2) :311–320, 2004.
- [114] D. A. Mendels, M. Lowe, A. Cuenat, M. G. Cain, E. Vallejo, D. Ellis, and F. Mendels. Dynamic properties of afm cantilevers and the calibration of their spring constants. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16 :1720–1733, 2006.
- [115] O. Millet, P. Bernardoni, S. Régnier, P. Bidaud, E. Tsitsiris, D. Collard, and L. Buchailot. Electrostatic actuated micro gripper using an amplification mechanism. *Sensors and Actuators A : Physical*, 114(23) :371 – 378, 2004.
- [116] K. A. Mirica, F. Ilievski, A. K. Ellerbee, S. S. Shevkoplyas, and G. M. Whitesides. Using magnetic levitation for three dimensional self-assembly. *Advanced Materials*, 23(36) :4134–4140, 2011.
- [117] V. J. Morris, A. Gromer, A. R. Kirby, R. J. Bongaerts, and A. P. Gunning. Using afm and force spectroscopy to determine pectin structure and (bio) functionality. *Food Hydrocolloids*, 25(2) :230–237, 2011.
- [118] S. S. Mulay, G. Becker, R. Vayrette, J. Raskin, T. Pardoën, M. Galceran, S. Godet, and L. Noels. The fracture studies of polycrystalline

- silicon based mems. In *Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (Euro-SimE), 2013 14th International Conference on*, pages 1–9. IEEE, 2013.
- [119] S. Mutzenich, T. Vinay, and G. Rosengarten. Analysis of a novel micro-hydraulic actuation for mems. *Sensors and Actuators A : Physical*, 116(3) :525 – 529, 2004.
- [120] S. Nambiar and J. T. Yeow. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5) :1825–1832, 2011.
- [121] L. Netzer and J. Sagiv. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 105(3) :674–676, 1983.
- [122] R. Neugebauer, H. Koriath, A. Van der Merwe, M. Muller, and S. Matope. Study on applicability of adhesive forces for micro-material handling in production technology. 2011.
- [123] J. M. Neumeister and W. A. Ducker. Lateral, normal, and longitudinal spring constants of atomic force microscopy cantilevers. *Rev. of Sci. Instrum.*, 65 :2527, 1994.
- [124] L. Noels, G. Becker, S. S. Mulay, V. D. Nguyen, V. Péron-Lühns, and L. Wu. Multi-scale modelling. 2013.
- [125] W. Nogimori, K. Irida, M. Ando, and Y. Naruse. A laser-powered micro-gripper. In *Micro Electro Mechanical Systems, 1997. MEMS '97, Proceedings, IEEE., Tenth Annual International Workshop on*, pages 267 –271, jan 1997.
- [126] H. Nomura, T. Kamakura, and K. Matsuda. Theoretical and experimental examination of near-field acoustic levitation. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 111(4) :1578–1583, 2002.
- [127] A. Noy, D. V. Vezenov, and C. M. Lieber. Chemical force microscopy. *Annual Review of Materials Science*, 27(1) :381–421, 1997.
- [128] Y. Ochiai, T. Hoshi, and J. Rekimoto. Three-dimensional mid-air acoustic manipulation by ultrasonic phased arrays. *arXiv preprint arXiv :1312.4006*, 2013.
- [129] H. Ohshima. The derjaguin–landau–verwey–overbeek (dlvo) theory of colloid stability. *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces : Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, page 27, 2012.
- [130] A. Olivier, F. Meyer, J.-M. Raquez, P. Damman, and P. Dubois. Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes : From self-assembled monolayers to patterned surfaces. *Progress in polymer science*, 37(1) :157–181, 2012.

- [131] C. W. Outhwaite and L. B. Bhuiyan. An improved modified poisson–boltzmann equation in electric-double-layer theory. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*, 79(5) :707–718, 1983.
- [132] J. L. Parker. A novel method for measuring the force between two surfaces in a surface force apparatus. *Langmuir*, 8(2) :551–556, 1992.
- [133] V. Parsegian and T. Zemb. Hydration forces : Observations, explanations, expectations, questions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(6) :618–624, 2011.
- [134] T. Patois, J.-B. Sanchez, F. Berger, J.-Y. Rauch, P. Fievet, and B. Lakkard. Ammonia gas sensors based on polypyrrole films : Influence of electrodeposition parameters. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 171 :431–439, 2012.
- [135] Q. Pei and R. Qian. Protonation and deprotonation of polypyrrole chain in aqueous solutions. *Synthetic metals*, 45(1) :35–48, 1991.
- [136] A. P. Philipse, B. W. Kuipers, and A. Vrij. Algebraic repulsions between charged planes with strongly overlapping electrical double layers. *Langmuir*, 29(9) :2859–2870, 2013.
- [137] E. Piat, J. Abadie, and S. Oster. Analysis of the trade-off between resolution and bandwidth for a nanoforce sensor based on diamagnetic levitation. In *Robotics and Automation (ICRA), 2012 IEEE International Conference on*, pages 1416–1421. IEEE, 2012.
- [138] E. Piat, J. Abadie, and S. Oster. Nanoforce estimation based on kalman filtering and applied to a force sensor using diamagnetic levitation. *Sensors and Actuators A : Physical*, 179 :223–236, 2012.
- [139] Z. Pilát, J. Ježek, M. Šerý, M. Trtílek, L. Nedbal, and P. Zemánek. Optical trapping of microalgae at 735–1064nm : Photodamage assessment. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 121 :27–31, 2013.
- [140] B. Pouligny, B. Mihiretie, and J.-C. Loudet. Optical levitation and long-working-distance trapping : From spherical up to high aspect ratio ellipsoidal particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012.
- [141] R. Roa, F. Carrique, and E. Ruiz-Reina. Electric double layer for spherical particles in salt-free concentrated suspensions including ion size effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(9) :3960–3968, 2011.
- [142] M. Rohwerder, S. Isik-Uppenkamp, and C. Amarnath. Application of the kelvin probe method for screening the interfacial reactivity of conducting polymer based coatings for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 56(4) :1889–1893, 2011.

- [143] R. Rye. Transition temperatures for n-alkyltrichlorosilane monolayers. *Langmuir*, 13(9) :2588–2590, 1997.
- [144] P. A. Sabatier. Top-down and bottom-up approaches to implementation research : a critical analysis and suggested synthesis. *Journal of public policy*, 6(1) :21–48, 1986.
- [145] J. E. Sader. Parallel beam approximation for v-shaped atomic force microscope cantilevers. *Rev. of Sci. Instrum.*, 66(9) :4583–4587, 1995.
- [146] J. E. Sader. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 84 :1, 1998.
- [147] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. of Sci. Instrum.*, 70 :3967–3969, 1999.
- [148] J. E. Sader, J. A. Sanelli, B. D. Adamson, J. P. Monty, X. Wei, S. A. Crawford, J. R. Friend, I. Marusic, P. Mulvaney, and E. J. Bieske. Spring constant calibration of atomic force microscope cantilevers of arbitrary shape. *Review of Scientific Instruments*, 83(10), 2012.
- [149] D. Samanta and A. Sarkar. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers : methods and sensor applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5) :2567–2592, 2011.
- [150] R. Schmidt. *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques : applications en médecine et biotechnologie*, volume 7. PPUR presses polytechniques, 1999.
- [151] C. Shen, F. Wang, B. Li, Y. Jin, L.-P. Wang, and Y. Huang. Application of dlvo energy map to evaluate interactions between spherical colloids and rough surfaces. *Langmuir*, 28(41) :14681–14692, 2012.
- [152] F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins, and C. M. Pereira. The electrical double layer at the [bmim][pf6] ionic liquid/electrode interface—effect of temperature on the differential capacitance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622(2) :153–160, 2008.
- [153] P. Sinha, I. Popa, M. Finessi, F. J. Ruiz-Cabello, I. Szilágyi, P. Maroni, and M. Borkovec. Exploring forces between individual colloidal particles with the atomic force microscope. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 66(4) :214–217, 2012.
- [154] S. Sista, M.-H. Park, Z. Hong, Y. Wu, J. Hou, W. L. Kwan, G. Li, and Y. Yang. Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells. *Advanced materials*, 22(3) :380–383, 2010.
- [155] A. D. Slattery, A. J. Blanch, J. S. Quinton, and C. T. Gibson. Accurate measurement of atomic force microscope cantilever deflection excluding tip-surface contact with application to force calibration. *Ultramicroscopy*, 131 :46–55, 2013.

- [156] A. D. Slattery, B. A. J., E. V., Q. J. S., and G. C. T. Spring constant calibration techniques for next-generation fast-scanning atomic force microscope cantilevers. *Nanotechnology*, 25(33) :335705, 2014.
- [157] T. Sugimoto, M. Kobayashi, and Y. Adachi. The effect of double layer repulsion on the rate of turbulent and brownian aggregation : experimental consideration. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 443(0) :418 – 424, 2014.
- [158] Y. Sun, D. Piyabongkarn, A. Sezen, B. Nelson, R. Rajamani, R. Schoch, and D. Potasek. A novel dual-axis electrostatic microactuation system for micromanipulation. In *Intelligent Robots and Systems, 2002. IEEE/RSJ International Conference on*, volume 2, pages 1796 – 1801 vol.2, 2002.
- [159] B. Tamadazte, N. Le-Fort Piat, and E. Marchand. A direct visual servoing scheme for automatic nanopositioning. *Mechatronics, IEEE/ASME Transactions on*, 17(4) :728–736, 2012.
- [160] N. S. Tambe and B. Bhushan. Scale dependence of micro/nano-friction and adhesion of mems/nems materials, coatings and lubricants. *Nanotechnology*, 15(11) :1561, 2004.
- [161] G. Tan, L. Zhang, C. Ning, X. Liu, and J. Liao. Preparation and characterization of aptes films on modification titanium by sams. *Thin solid films*, 519(15) :4997–5001, 2011.
- [162] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, and S. Okuma. A method for determining the spring constant of cantilevers for atomic force microscopy. *Meas. Sci. Technol.*, 7 :179–184, 1996.
- [163] G. Torrie and J. Valleau. Electrical double layers. 4. limitations of the gouy-chapman theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(16) :3251–3257, 1982.
- [164] S. Ueha, Y. Hashimoto, and Y. Koike. Non-contact transportation using near-field acoustic levitation. *Ultrasonics*, 38(1) :26–32, 2000.
- [165] A. Ulman. *Characterization of organic thin films*. Momentum Press, 2010.
- [166] J. Valleau and G. Torrie. The electrical double layer. iii. modified gouy- chapman theory with unequal ion sizes. *The Journal of Chemical Physics*, 76(9) :4623–4630, 1982.
- [167] H. Van Brussel, J. Peirs, D. Reynaerts, A. Delchambre, G. Reinhart, N. Roth, M. Weck, and E. Zussman. Assembly of microsystems. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 49(2) :451–472, 2000.
- [168] C. Van Oss, R. Good, and M. Chaudhury. The role of van der waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2) :378–390, 1986.

- [169] C. J. Van Oss. *Interfacial forces in aqueous media*. CRC press, 2006.
- [170] S. Verma, R. Gokhale, and D. J. Burgess. A comparative study of top-down and bottom-up approaches for the preparation of micro/nano-suspensions. *International journal of pharmaceutics*, 380(1) :216–222, 2009.
- [171] B. Vincent. The van der waals attraction between colloid particles having adsorbed layers. ii. calculation of interaction curves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42(2) :270–285, 1973.
- [172] M. J. Vold. The effect of adsorption on the van der waals interaction of spherical colloidal particles. *Journal of colloid science*, 16(1) :1–12, 1961.
- [173] C. Waltham, S. Bendall, and A. Kotlicki. Bernoulli levitation. *American Journal of Physics*, 71(2) :176–179, 2003.
- [174] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4) :981–1007, 2011.
- [175] M. Wijesundara and R. Azevedo. *Silicon carbide microsystems for harsh environments*, volume 22. Springer, 2011.
- [176] M. Wiklund, C. Günther, R. Lemor, M. Jäger, G. Fuhr, and H. M. Hertz. Ultrasonic standing wave manipulation technology integrated into a dielectrophoretic chip. *Lab on a Chip*, 6(12) :1537–1544, 2006.
- [177] J. Wu, Y. Fang, and D. Yang. Thermo-mechanical responses of a surface-coupled afm cantilever. *Journal of biomechanical engineering*, 127 :1208–1215, 2005.
- [178] L. Xia, Z. Wei, and M. Wan. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of colloid and interface science*, 341(1) :1–11, 2010.
- [179] C. Yang, F. Mess, K. Skenes, S. Melkote, and S. Danyluk. On the residual stress and fracture strength of crystalline silicon wafers. *Applied Physics Letters*, 102(2) :021909, 2013.
- [180] R. Yano, M. Aoyagi, H. Tamura, and T. Takano. Novel transfer method using near-field acoustic levitation and its application. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(7), 2011.
- [181] L.-H. Yeh and J.-P. Hsu. Effects of double-layer polarization and counterion condensation on the electrophoresis of polyelectrolytes. *Soft Matter*, 7 :396–411, 2011.
- [182] J. Yu, S. Chary, S. Das, J. Tamelier, N. S. Pesika, K. L. Turner, and J. N. Israelachvili. Gecko-inspired dry adhesive for robotic applications. *Advanced Functional Materials*, 21(16) :3010–3018, 2011.

- [183] L. Yuan, B. Yao, B. Hu, K. Huo, W. Chen, and J. Zhou. Polypyrrole-coated paper for flexible solid-state energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6(2) :470–476, 2013.
- [184] C. W. Yung, J. Fiering, A. J. Mueller, and D. E. Ingber. Micromagnetic–microfluidic blood cleansing device. *Lab on a Chip*, 9(9) :1171–1177, 2009.
- [185] Y. Zeng, S. Grandner, C. L. P. Oliveira, A. F. Thunemann, O. Paris, J. S. Pedersen, S. H. L. Klapp, and R. von Klitzing. Effect of particle size and debye length on order parameters of colloidal silica suspensions under confinement. *Soft Matter*, 7 :10899–10909, 2011.
- [186] W. Zesch, M. Brunner, and A. Weber. Vacuum tool for handling microobjects with a nanorobot. In *Robotics and Automation, 1997. Proceedings., 1997 IEEE International Conference on*, volume 2, pages 1761 –1766 vol.2, apr 1997.
- [187] W. Zhang, L. Hu, L.-D. Xiao, Z.-Y. Hu, and P. Wang. The application of sam technology in biocompatibility design of cell-based biosensor. *Journal of Zhejiang University. Engineering Science*, 46(2) :345–350, 2012.
- [188] S. Zhao and J. Wallaschek. A standing wave acoustic levitation system for large planar objects. *Archive of Applied Mechanics*, 81(2) :123–139, 2011.

# ANNEXE A : MODÉLISATION PAR MATLAB

L'annexe suivante présente le code Matlab utilisé pour la modélisation présentée dans le chapitre 3.

```
clear all
listed=[50000e-9 40000e-9 35000e-9 30000e-9 25000e-9 20000e-9 15000e-9
10000e-9 5000e-9 3000e-9 2000e-9 1000e-9 700e-9 500e-9 200e-9 90e-9 50e-9
25e-9 13e-9 10e-9];
listedi=listed';
%constante
Epsilon=80*8.85e-12; %permitivité de l'eau

listnij=[100];
temp=size(listed);
nk=temp(2);
%r2=0.4e-9;
ncharge=0.077*10^18; % Nbre charge par m^2 sur la sphere
ncharged=4*10^18 ; % Nombre de charges sur par m^2 sur la surface
l=10e-9; % maille x en m
L=10e-9; % maille y en m
Surface=l*L; % surface élémentaire en m^2
Qdipole=ncharged*1.602e-19*Surface;
Kappa=3e-9; % longueur de debye pour ph2
p=Qdipole*Kappa;

% rayon de la sphere collée sur le levier
listediametresphere=[10e-9 600e-9 1000e-9 5000e-9 10e-6 20e-6 40e-6 100e-6];
listediam=listediametresphere';

detect=1e-9;
listd1=[];

listedistance=[];
listepbande=[];
```



```

listeforcepolaire=[];
listeforceplan=[];
listesurfacesphere=[];
listesurfacerelle=[];
listesurfacespherel=[];
listeF0pol=[];
listetotalQpointe=[];

for m=1:1:8
r=listediametresphere(m)/2;
surfacesphere=0;
listeforcepoll=[];
listeforceplanl=[];
listeF0poll=[];

for k=1:1:nk
z=listed(k);
%nij=listnij(k);
nij=listnij(1);
Ftpol(k)=0;
Ftplan(k)=0;
surfacesphere=0;
totalQpointe=0;
Fipol=0;
Fiplan=0;
Fi0pol=0;
Fi0plan=0;

    if z<(r/1000)
        nw=5000;
    else
        if z<(r/10)
            nw=500;
        else
            if z<r
                nw=50;
            else nw=5;
            end
        end
    end

pasbande=r/nw;

for w=1:1:nw
nw;
if w==nw
rbande=r;
h=z+pasbande*(w-1)+((r-pasbande*(w-1))/2);
Qpointe=ncharge*1.602e-19*(2*pi*rbande*(r-pasbande*(w-1)));
surfacesphere=surfacesphere+(2*pi*rbande*(r-pasbande*(w-1)));
totalQpointe=totalQpointe+Qpointe;

```

```

else
a=(r-pasbande*nw)/r; %cos de l'angle pour cr\{e}er la bande
alphaw=acos(a);
rbande=r*sin(alphaw);
Qpointe=ncharge*1.602e-19*(2*pi*rbande*pasbande);
h=z+pasbande*(w-1)+pasbande/2;
surfacesphere=surfacesphere+2*pi*rbande*pasbande;
totalQpointe=totalQpointe+Qpointe;
end

for i=-nij:1:nij
for j=-nij:1:nij
%Coordonn\{e}e polaire
%thetha angle entre la charge -q et la
%distance Mcentre et dans
%les mod\{e}les c'est entre +q et la distance Mcentre
% cos phi
aij=h/((h^2+(1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2));
% sin phi
bij=((1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2)/((h^2+(1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2));
% cos theta
cij=((1*i)^2)^(1/2)/((1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2);
% sin theta
dij=((L*j)^2)^(1/2)/((1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2);
% distance charge dipole
zij=(h^2+(1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2);

%Coordonn\{e}e plan
%distance MN au carr\{e}
MN=((h+Kappa)^2+(1*i)^2+(L*j)^2);
%distance MP au carr\{e}
MP=((h-Kappa)^2+(1*i)^2+(L*j)^2);
%deriv\{e} de 1/MN par rapport \{a} i
MNi=-1^2*i*MN^(-3/2);
%deriv\{e} de 1/MN par rapport \{a} j
MNj=-L^2*j*MN^(-3/2);
%deriv\{e} de 1/MN par rapport \{a} z
MNz=(-h-Kappa)*MN^(-3/2);
%deriv\{e} de 1/MP par rapport \{a} i
MPi=-1^2*i*MP^(-3/2);
%deriv\{e} de 1/MP par rapport \{a} j
MPj=-L^2*j*MP^(-3/2);
%deriv\{e} de 1/MP par rapport \{a} z
MPz=(-h+Kappa)*MP^(-3/2);

if i==0
if j==0
cij=0;
dij=0;
else
% cos theta
cij=((1*i)^2)^(1/2)/((1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2);

```

```

% sin theta
dij=((L*j)^2)^(1/2)/((1*i)^2+(L*j)^2)^(1/2);
end
end

%Coordonn\{e}e polaire
V=(p/(4*pi*Epsilon))*(-aij/zij^2);
%Coordonn\{e}e plan
Vl=Qdipole/(4*pi*Epsilon)*((1/MN)^(1/2)-(1/MP)^(1/2));

%force dipole charge
%Coordonn\{e}e polaire
Fpol(i+nij+1,j+nij+1)=
Qpointe*(p/(4*pi*Epsilon*zij^3))*(1+aij^2);
%Coordonn\{e}e plan
Fplan(i+nij+1,j+nij+1)=
Qpointe*(Qdipole/(4*pi*Epsilon))*((MNz-MPz)^2)^(1/2);
end
end

%Coordonn\{e}e polaire
Fipol(w)=sum(sum(Fpol));
%Coordonn\{e}e plan
Fiplan(w)=sum(sum(Fplan));

% Force avec un dipole
%Coordonn\{e}e polaire
Fi0pol(w)=Fpol(nij+1,nij+1);
%Coordonn\{e}e plan
Fi0plan(w)=Fplan(nij+1,nij+1);
end
%Coordonn\{e}e polaire
Ftpol(k)=sum(Fipol);
%Coordonn\{e}e plan
Ftplan(k)=sum(Fiplan);

% Force avec un dipole
%Coordonn\{e}e polaire
F0pol(k)=sum(Fi0pol);
%Coordonn\{e}e plan
F0plan(k)=sum(Fi0plan);

surfacesphere;
listeforcepoll=[listeforcepoll; Ftpol(k)];
listeforceplanl=[listeforceplanl; Ftplan(k)];
listeF0poll=[listeF0poll F0pol(k)];

end

surfacerelle=2*pi*r*r;
listedistance=[listedistance listedi];
listeforcepolaire=[listeforcepolaire listeforcepoll];

```

```
listeforceplan=[listeforceplan listeforceplan1];  
listeF0pol=[listeF0pol ; listeF0pol1];  
listesurfacesphere1=[listesurfacesphere1 surfacesphere];  
listetotalQpointe=[listetotalQpointe totalQpointe];  
listesurfacerelle=[listesurfacerelle surfacerelle];  
listesurfacesphere=[listesurfacesphere1 ; listesurfacerelle];  
end
```



# ANNEXE B : PROTOCOLE DÉTAILLÉ

## PULVÉRISATION PLASMA D'OR SUR DES WAFERS DE SILICIUM

Pour assurer une meilleure conductivité et faciliter les dépôts par voie électrochimique. Les wafers de type *S4 – 684* sont en silicium d'orientation 100 et de  $500\mu\text{m}$  d'épaisseur. La pulvérisation plasma (Pulve PLASSYS) sous gaz argon (99,9996%) débute par un etching d'1minute à 150watt RF (radiofréquence) et à une pression de  $7.10^{-3}\text{mBar}$ . Une couche d'accroche de chrome est pulvérisée pendant 20s à 1A DC (courant direct) à une pression de  $7.10^{-3}\text{mBar}$  puis la couche d'or est pulvérisée à 0,6A DC pendant 4min afin d'obtenir une épaisseur d'environ  $1\mu\text{m}$ . Les wafers sont ensuite découpés en morceaux de  $3\text{cm}\times 1,5\text{cm}$ .

## COLLAGE DES BILLES SUR LES POUTRES AFM

Les micro-billes de  $10\mu\text{m}$  à  $100\mu\text{m}$  de diamètre (Neyco) sont collées à l'extrémité des leviers en nitrure de silicium (BudgetSensors) à l'aide d'une colle polymérisable par UV. Les dimensions du levier sont de  $350\mu\text{m}$  de long,  $35\mu\text{m}$  de large et  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les billes de plus petits diamètres sont achetées directement collées au levier.

## PRÉPARATION DES MILIEUX TAMPONNÉS

Les milieux dans lesquelles les mesures AFM en milieu liquide sont effectuées sont préparés avant chaque série de mesures. Pour les milieux à pH2, ils sont composés d'eau milliQ et d'acide chlorhydrique à 1mM. Pour les milieux à pH10, ils sont composés d'eau milliQ et de d'hydroxyde de sodium à 0.1mM.

### FONCTIONNALISATION DES SURFACES ET DES BILLES PAR MONOCOUCHE-AUTO-ASSEMBLÉE

Les greffages sont faits sur des wafers de silicium préalablement nettoyés par 45 minutes d'exposition à l'UV-ozone (Novascan) puis 20 minutes d'immersion dans une solution de pirahna ( $2/3 H_2SO_4$  et  $1/3 H_2O_2$ ) à  $80^\circ C$  pour enlever tous les résidus organiques de la surface. Les wafers sont ensuite rincés à l'eau milliQ et à l'éthanol. Les billes fixées aux leviers sont uniquement nettoyées par UV-ozone afin de ne pas détériorer la colle.

La solution de greffage est préparée juste avant l'utilisation par dissolution de l'APTES (99% Acros organics) dans l'éthanol. La concentration finale en silane est de 1%. Les wafers et les billes sont ensuite immergés pour 24 heures dans la solution greffante. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la formation des liaisons covalentes entre les molécules d'APTES et la surface de silicium hydraté permet l'obtention d'une monocouche sur la surface.

L'excédent de molécules non greffées est enlevé de la surface par une légère sonication, puis la surface est nettoyée par immersion dans l'éthanol et dans l'eau milliQ. Il est possible de conserver la surface greffée dans l'eau milliQ ou bien de la sécher par un flux d'azote.

### FONCTIONNALISATION DES SURFACES : CAS DU POLYPYRROLE

Les dépôts électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un système à trois électrodes reliées à un potentiostat comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, page 51. Le potentiostat est un PGZ 301 (Tacussel Radiometer Analytical S-A France) piloté par l'interface du logiciel VoltaMaster4. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE) XR100 de Radiometer Analytical, la contre électrode est une feuille de platine et l'électrode de travail est en silicium recouvert par d'or précédemment décrit.

La solution électrolytique contient 0,1M de pyrrole (99% Acros organics) distillé sous pression réduite et 0,1M d'un des contre-ions (Sigma-Aldrich) précédemment cités dans de l'eau pure. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante

Une première étude de voltammétrie cyclique a permis de définir un pic d'oxydation du polypyrrole, c'est-à-dire un potentiel donné pour lequel la polymérisation a lieu. Nous nous sommes donc placés à 0,7V et nous avons procédé à la méthode de chronoampérométrie pendant 10 minutes pour obtenir des films d'épaisseur contrôlée (environ 1 à 2  $\mu m$ ). La figure 4.16 montre que la densité de courant croît en fonction du temps et donc que le polymère déposé est bien conducteur.

## FONCTIONNALISATION DES SURFACES : CAS DE LA POLYANILINE

Pour synthétiser les films de polyaniline sur des substrats de silicium, nous avons utilisé le même dispositif que pour les dépôts de polypyrrole précédemment détaillés (voir page 95). La polyaniline provient de chez Sigma-Aldrich (99%), de même que les différents acides utilisés. Les différentes conditions expérimentales testées en chronoampérométrie sont regroupées dans le tableau 5.

<b>Concentration en aniline</b>	0,4M
<b>Acides utilisés</b>	<i>HCl</i> ; <i>HNO<sub>3</sub></i> ; <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> ; <i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>
<b>Concentration en acides</b>	0,5 M; 1M; 2M
<b>Temps de dépôt</b>	10s; 30s; 1min; 2min; 10min
<b>Potentiel de dépôt</b>	2V

TABLEAU 5: Récapitulatif des différentes solutions d'électrolytes.

## MESURES DE FORCES

Pour générer des charges sur les surfaces et les billes fonctionnalisées, il est nécessaire de se placer en milieu liquide. De plus, comme nous allons le voir, les forces que nous générons nécessitent une grande course de l'AFM. Nous utilisons donc un système d'AFM à tête libre sous laquelle est placée une plateforme motorisée qui permet de déplacer l'échantillon sur plusieurs dizaines de micromètres en z durant les mesures. L'appareillage est décrit dans l'annexe 3.

Les mesures sont faites selon la méthode de l'approche-retrait détaillée dans le chapitre 2, page 56. Avant chaque série de mesures, un calibrage de la poutre est exécuté en réalisant une courbe d'approche-retrait sur un substrat dur de tungstène, ceci permet d'obtenir la pente au contact. Le calibrage nécessite également un étalonnage de la raideur de la poutre par mesure des vibrations à l'aide de la fréquence propre de résonance de la poutre.

Pour toutes les mesures de forces, nous avons utilisé une poutre d'une raideur d'environ 0,3N/m, à l'extrémité de laquelle est collée une bille de borosilicate. La raideur est déterminée pour chaque poutre par la méthode du bruit thermique et des caractéristiques du levier (voir annexe D). Toutes les mesures ont été réalisées avec une bille de 10 $\mu$ m sauf celles concernant l'influence du diamètre de la sphère pour lesquelles nous avons utilisé des billes de 1 à 100 $\mu$ m de diamètre. La vitesse des mesures est de 200nm/s afin de s'affranchir des forces hydrodynamiques et les mesures sont réalisées en au minimum 10 points différents de l'échantillon. Les valeurs de force



reportées dans la suite du document sont des forces mesurées très près de la surface, juste avant le contact. L'obtention d'une mesure de signe négatif montre une force adhésive tandis qu'une mesure de signe positif est la représentation d'une force répulsive.

Les mesures obtenues par AFM sont ensuite exploitées sous le logiciel Matlab. Le programme élaboré permet de convertir une courbe distance-signal photodiode en une courbe distance-force. En effet lors de cette étape, il faut prendre en compte les facteurs de conversion de la photodiode et les perturbations dues à l'électronique de l'AFM. C'est dans cet objectif que chaque jour ou lors du changement de poutre, une première mesure d'approche-retrait est réalisée sur un matériau dur, le tungstène. Elle a pour but de déterminer la pente du signal photodiode lors de la déformation de la poutre au contact (à l'approche et au retrait). Une fois cette valeur déterminée, il est possible de convertir la courbe signal photodiode-distance en force-distance à l'aide de la relation suivante :

$$F = \frac{k}{k_m} S_{photodiode}, \quad (2)$$

où  $F$  est la force en Newton,  $S_{photodiode}$  la composante latérale du signal de la photodiode,  $k$  et  $k_m$  sont respectivement la constante de raideur ( $N/m$ ) déterminée par la fréquence propre de la poutre et la pente ( $m^{-1}$ ) déterminée sur matériaux durs.

Le traitement des mesures brutes se fait en plusieurs étapes :

- Repositionnement à zéro de la base des mesures.
- Identification de la courbe "approche" par détection du changement de pente.
- Identification de la courbe "retrait" par détection du changement de pente.
- Evaluation de chacune des deux pentes.
- Calcul de la moyenne des coefficients des pentes.
- Affectation de la valeur de la raideur déterminée par la méthode de la fréquence propre.
- Calcul de la distance réelle entre la sphère et le substrat notée  $z$  en prenant en compte la déflexion de la poutre.
- Détermination des valeurs des forces de pull-off (adhésion), de pull-in (attraction) ou de répulsion (changement de pente).
- Sauvegarde des données.

Ce traitement permet d'obtenir les courbes présentées dans la suite du chapitre où la force normale (en  $\mu N$ ) est représentée en fonction de la distance  $z$  entre la bille et le substrat (en  $\mu m$ ). Il est à noter que dans la littérature la majorité des courbes AFM utilisent en abscisses le déplacement de la base de la poutre et non la distance  $z$ .

Comme nous l'avons vu précédemment, le pH de transition de la fonction amine entre sa forme neutre et sa forme ionisée est situé à 9. Nous avons donc réalisé nos expériences à deux pH différents (pH2 et pH10). Nous avons choisi de nous placer à pH10 pour obtenir la forme neutre de la molécule et à pH2 pour être sous forme ionisée.

Plusieurs types de mesures ont été réalisées. Dans un premier temps à pH2 et à pH10, puis en faisant varier la force ionique  $I$  (voir définition page 79) et enfin avec différentes tailles de billes (voir modèle page 76). Nous nous sommes appuyés sur le modèle du chapitre 3 pour définir les paramètres à faire varier.

### IMAGERIE SOUS MICROSCOPE AFM.

Nous avons utilisé principalement 2 modes pour réaliser des images avec notre AFM : le mode "Tapping" et le mode "Contact".

**Le process d'imagerie** Le process d'imagerie comporte plusieurs étapes :

- mise en place d'un levier<sup>6</sup> sur le support escamotable de la tête AFM,
- mise en place de l'échantillon fixé sur un support,
- mise en place de la tête AFM au dessus de l'échantillon,
- réglage du laser sur la poutre afin d'obtenir le maximum de signal,
- réglage à zéro de la photodiode,
- réglage des paramètres du logiciel fourni avec le microscope : fréquence de résonance, position sur le pic, consigne (set point), paramètres de la boucle de retour,
- choix du mode d'imagerie : "Tapping" (signal MAG) ou "Contact" (signal DFL),
- réglage de la zone à scanner (position et taille).

**Le mode "Tapping" :** Ce mode met en vibration le levier à sa fréquence de résonance. Pour imager, nous approchons manuellement le levier de l'échantillon jusqu'à faire diminuer le signal "MAG". Pendant le scan de la zone à imager, le système maintient l'amplitude des vibrations constante. L'information des variations du signal normal de la photodiode est utilisée pour générer une représentation de la topographie.

**Le mode "Contact" :** Ce mode met en contact la pointe du levier et la surface d'échantillon. Pour cela le réglage s'effectue en utilisant le signal

---

6. levier utilisé dans notre cas : fréquence de résonance = 13 kHz, raideur = 0.2 N/m, longueur = 450  $\mu$ m, largeur = 50  $\mu$ m, épaisseur = 2  $\mu$ m.

"DFL" qui donne l'indication d'appui sur la surface. Le système déplace la pointe qui suit les creux et les bosses de la partie imagée. Le signal de la photodiode correspondant à la déformation verticale de la poutre est exploité pour faire apparaître une image en fonction de la hauteur des motifs rencontrés.

#### MESURE D'ARRACHEMENT SUR DES ASSEMBLAGES POUTRES + ENTRETOISE RECOUVERTES D'UN POLYMÈRE ADHÉSIF CONDUCTEUR.

Le but est de mesurer la force d'arrachement d'assemblage composé de 2 poutres et 1 entretoise recouvertes d'un polymère adhésif conducteur et passée au four à 200 °C pendant 2 heures.

**Étapes préliminaires :** Tout d'abord des dépôts ont été réalisés sur des poutres et entretoises sur 2 supports de base différents. Le premier est un wafer de silicium et le second un wafer de verre, tous les deux sont recouverts d'or.

Le processus de mesure comporte plusieurs étapes :

- mise en place dans support de maintien,
- mise en place de ce support sur un axe de déplacement PI<sup>7</sup>
- alignement du poussoir et de la fenêtre de passage dans support,
- approche grossière de la poutre vers l'entretoise avec l'aide d'une caméra et de la coulisse manuelle,
- réglage des paramètres logiciels (sous Ap2m, balance1.stn) : déplacement maximal, effort maximal (en  $g$ ), vitesse d'avance (par défaut = 1  $\mu\text{m}/\text{s}$ ),
- lancement du cycle d'avance et de recul en fonction du paramètre à atteindre (force ou déplacement).
- les mesures sont sauvegardées dans un fichier .dat comportant : déplacement en  $\mu\text{m}$ , force en  $g$ , temps en  $s$ .

Remarque : la montée en phase rupture de contact s'est faite en plusieurs paliers avec des vitesses différentes pour permettre l'acquisition de toutes les courbes.

**Structure poste de mesure et support échantillon :** Les tests ont été réalisés avec un support tige<sup>8</sup> maintenue sur un système compliant : pour cela nous avons placé sur le plateau de la balance<sup>9</sup> une petite plate-forme

7. Axe motorisé de la société PI à base d'un moteur à courant continu (CC) et de vis à billes. Il a pour référence M111-1DG dont la course est 25 mm avec un incrément de 0.05  $\mu\text{m}$ .

8. Tige en acier de longueur 50 mm et de section circulaire de diamètre 1 mm.

9. de type NewClassic MF et de modèle ML3002 de la société Mettler Toledo.

munie de 3 ressorts sur laquelle nous avons fixé la tige.

La figure B.1 montre une photo de la station de mesure vue de côté.

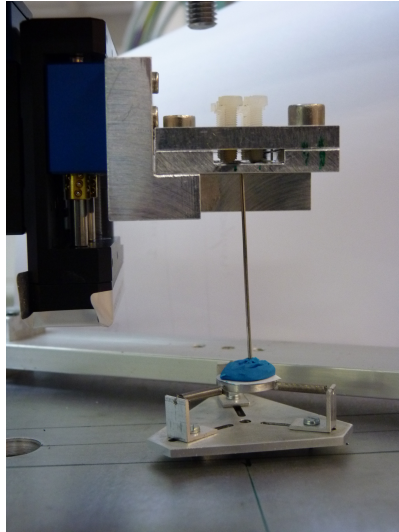


FIGURE B.1: Photo de la station de mesure avec compliance.



# ANNEXE C : PLATEFORME DE MESURES DE FORCE

Notre plateforme (figure C.1) comprend plusieurs sous-ensembles qui seront décrits en détail dans la suite de ce document :

- un microscope AFM,
- un ensemble de déplacement micrométrique X, Y, Z de l'échantillon,
- une caméra de réglage du levier,
- une structure mécanique servant de support.

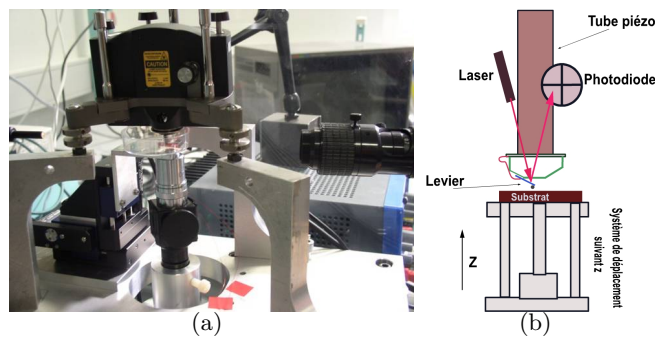


FIGURE C.1: Photo et schéma de la plateforme.

## LE MICROSCOPE AFM

C'est un équipement désigné par Solver Smena-B provenant de la société Axess-Tech et fabriqué par la société NT-MDT. Il comporte les sous-ensembles suivants :

- une tête SPM "stand alone" (figure 4.3),
- une unité électronique de contrôle,
- une carte d'interface avec un PC,

- un logiciel d’acquisition et de traitement d’images, de spectroscopie et de lithographie, ...

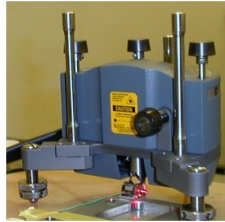


FIGURE C.2: Tête du microscope AFM

### LA TÊTE

Elle repose par 3 bras isostatiques formant un triangle équilatéral de côté de longueur 110 mm. Elle comprend 3 parties distinctes (figure 4.3) :

- un tube scanner piézoélectrique,
- une source générant un faisceau laser,
- un système à photodiodes 4 quadrants.



FIGURE C.3: Intérieur de la tête du microscope AFM

Les 2 derniers éléments sont réglables chacune par 2 vis mécaniques à pas fin. Pour le laser, celles-ci permettent le positionnement du faisceau sur la poutre du levier. Pour la photodiode, elles servent à régler le spot au milieu du capteur lorsqu’aucune sollicitation n’est appliquée au levier (position du repère (0,0)). Elle a une échelle de fréquence de 10 kHz à 2 MHz.

### LE TUBE SCANNER PIÉZOÉLECTRIQUE

Le scanner va permettre la mise en mouvement du levier et pouvoir ainsi balayer la surface selon nos besoins pour l’imagerie, mettre en mode résonant

pour le mode tapping, et réaliser des trajectoires d'approche-retrait pour la spectroscopie. Il intègre les axes X, Y et Z avec dans notre cas, des courses de 45  $\mu\text{m}$  en X et Y, et mais une course en Z de 4  $\mu\text{m}$ .

## LE LASER

Le faisceau laser est généré par une diode alimentée en basse tension avec une puissance maximum inférieure à 1 mW. La longueur d'onde émise est comprise entre 620 nm et 850 nm. Ce laser est de classe IIR.

## LE CAPTEUR À PHOTODIODES

Le détecteur quatre quadrants est composé de quatre diodes opto-électroniques qui réagissent à la position du spot du faisceau laser. En effet, l'intensité du faisceau agit sur la conduction électrique des diodes au niveau de leurs jonctions PN. Les différentes combinaisons par opérations mathématiques des valeurs des quadrants permettent de donner des informations aux différents modes possibles.

## L'UNITÉ DE CONTRÔLE

Celle-ci comporte les alimentations de puissance pour les éléments piézo-électriques et le laser, des convertisseurs A/D 22 bits pour l'acquisition, les boucles de régulation pour les différents modes de fonctionnement. Elle a une liaison 25 points avec la tête pour la partie optique (laser et photodiodes) et une avec 37 points pour la partie "scanner".

## LA CARTE D'INTERFACE

Elle occupe un slot de l'ordinateur de contrôle et connecte l'unité de contrôle et le PC de commande via une liaison 9 points.

## LE LOGICIEL DE BASE

Il permet :

- l'allumage du laser, les réglages de la fréquence, de la photodiode,
- la commande des axes piézoélectriques pour les différentes opérations réalisables (imagerie, spectroscopie, lithographie, ...),
- l'affichage en direct des images en fonction des signaux sélectionnés,



- le traitement des images après acquisition : visualisation 2D et 3D à différents formats, filtres, opérations mathématiques, sélection, calculs statistiques, ...

### L'ENSEMBLE DE DÉPLACEMENT MICROMÉTRIQUE X, Y, Z DE L'ÉCHANTILLON

Il comprend 3 axes motorisés de la société PI. Ce sont des modules à base de moteur à courant continu (CC) et vis à billes. Il sont pour référence M111-1DG dont les spécifications sont :

Motion and positioning :

- Integrated sensor : rotary encoder
- Sensor resolution : 2048 Cts/rev :
- Design resolution : 0 :0069  $\mu m$
- Incremental motion : 0 :05  $\mu m$
- Backlash : 2  $\mu m$
- Unidirectional repeatability : 0 :1  $\mu m$
- Pitch/yaw :  $\pm 150 \mu rad$
- Velocity : 1 :5 mm/s max :

Mechanical properties :

- Drive screw : leadscrew
- Thread pitch : 0 :4 mm
- Gear ratio : 28 :44444 : 1
- Load capacity : 30 N max :
- Push / pull force : 10 N max :
- Holding force : 10 N max :
- Lateral force : 10 N max :

Drive properties :

- Motor type : DC gear
- Operating voltage : 0 to -12 V
- Motor power : 1 :75 W
- Current consumption : 320 mA
- Reference point and limit switches : Hall effect

Miscellaneous :

- Operating temperature range : -20 to 65 ° C
- Material : Al (black anodized)
- Mass : 0 :4 kg

## LA CAMÉRA DE RÉGLAGE DU LEVIER

Celle-ci, de type Allied de référence Marlin avec un zoom Opto 70XL, permet d'effectuer l'approche grossière et de positionner le levier. Elle donne en direct le comportement de la poutre lors des courbes d'approche-retrait. Celle-ci est connectée à un autre ordinateur et permet ainsi d'enregistrer des petites séquences vidéos.

## LA STRUCTURE MÉCANIQUE SERVANT DE SUPPORT

Cette structure est une plaque ajourée qui repose sur 4 colonnettes. Sur sa face supérieure, l'ensemble motorisé xyz est fixé et porte une équerre composée de 2 branches (forme de U) pour positionner l'échantillon. Également sur cette face, nous avons placé 3 potences (en forme de S pour le dégagement) réalisant le plan isostatique qui accueille la tête AFM. Une zone ouverte est prévue pour accueillir une caméra qui va donner des informations par dessous lors de travaux sur des échantillons transparents.

## LES AVANTAGES DE NOTRE PLATEFORME

### LES AVANTAGES

En réalité, notre plate-forme autorise des courses d'approche et de retrait importante de quelques dizaines de micromètres. En particulier, dans la phase retrait, nous avons besoin parfois pour obtenir le décrochement de la partie terminale de la poutre du substrat de  $10\ \mu\text{m}$  jusqu'à  $40\ \mu\text{m}$ . Ceci est vrai surtout pour des échantillons très adhésifs. De plus, nous avons réalisé un interface opérateur convivial, sous un environnement Windows, qui donne les possibilités suivantes :

- paramétrages faciles,
- sauvegarde de toutes les acquisitions,
- visualisation en direct des courbes.

Les mesures en milieu liquide sont facilitées par l'utilisation d'un prisme support du levier qui permet de plonger de plusieurs millimètres dans le liquide et donc d'éviter ses effets en surface. Tous les éléments sont placés sous une hotte à flux laminaire, qui évite la pénétration des poussières et leurs déposes sur les échantillons. De plus cette hotte est reliée à un déshumidificateur qui permet de contrôler l'humidité autour de l'AFM ainsi que la température. Nous pouvons maintenir une température ambiante à plus ou moins  $1\ ^\circ\text{C}$  et une humidité à plus ou moins 2 %.

### LES OPTIONS

Notre structure offre également les possibilités suivantes :

- travailler avec la poutre à la verticale : par exemple, pour faire de la poussée d'objet et mesurer la force nécessaire pour le déplacement ou de comparer 2 capteurs en les mettant en vis à vis, ...,
- réaliser des images dans des endroits tels que des flancs de rainure, des trous, ... sur des Mems par exemple.

# ANNEXE D : LES MÉTHODES DE CALIBRATION

Nous présentons dans ce document quelques méthodes de calibration de l'élément de mesure d'un AFM. Certaines ont été mises en œuvre dans notre laboratoire et ont fait l'objet de comparaison de résultats. Nous détaillerons quelques unes associées à leur mode en les accompagnant d'une petite bibliographie.

Le microscope à force atomique est un outil capable d'imager et de manipuler dans les petites échelles de dimensions et de forces [114]. En revanche, si l'étude est quantitative et demande de la fiabilité, il faut connaître précisément la raideur de la poutre de l'AFM pour avoir des mesures précises. Dans notre cas, nous avons essentiellement travaillé sur des leviers avec des monopoutres de section rectangulaire, mais nous parlerons des autres types avec deux poutres en vé.

Malheureusement, dans tous les cas, les fabricants donnent la valeur de raideur avec une grande marge d'erreurs dues aux incertitudes dimensionnelles. Nous ne prenons pas en compte les défauts de géométrie dus au mode de fabrication. De plus nous avons porté notre étude autour de leviers réalisés en silicium.

Pour minimiser ce problème, il faut trouver une valeur de raideur la plus proche de la réalité. Il y a plusieurs méthodes qui sont divisées en trois groupes principaux dans les références [4], [21] et [14] :

- Les théoriques : la raideur est trouvée au travers d'expressions qui demandent la connaissance des dimensions, de la densité et du module de Young ;
- Les statiques : une force connue est appliquée sur le levier et en mesurant le déplacement nous trouvons la rigidité ;
- Les dynamiques : le comportement fréquentiel est analysé.

Dans la suite, nous présentons, en détail, ces méthodes de calibration et nous les comparons à la fin du chapitre.

## LES MÉTHODES THÉORIQUES

Les méthodes théoriques essaient de trouver la valeur de la raideur en utilisant les dimensions, la densité de la poutre et le module de Young. Pour exemple une poutre en Vé, *Neumeister et Drucker* [123] ont étudié des formulations pour trouver les raideurs latérale, normale et longitudinale. Dans le même temps, *Sader* [145] a proposé un modèle de poutres parallèles pour la modéliser. Nous n'allons pas détailler ces types de poutre, car dans nos travaux nous utilisons essentiellement des poutres simples. La modélisation par éléments finis est aussi considérée comme une méthode théorique par *Aksu et Turner* [4], *Boudaoud et al.* [14] et *Espinoza et al.* [49].

La théorie de Euler-Bernoulli considère que les sections droites restent perpendiculaires à la courbe moyenne et néglige les effets de la contrainte de cisaillement. Ces considérations sont valables lorsque la poutre AFM est très mince et que les déformations sont considérées petites et restent dans le domaine élastique. D'après *Hopcroft et al.* [79], l'équation de Euler-Bernoulli peut être utilisée si :

1. les déplacements sont plus petits que 10% de la longueur ;
2. la longueur est au moins 5 fois plus grande que la largeur ;
3. l'épaisseur est petite par rapport à la largeur.

Cette théorie associée aux éléments finis a été utilisée par *Cumpson et al.* [32].

Pour une poutre encastree-libre soumise à une force à son extrémité libre, la raideur est donnée par l'équation (3). En plus, les fréquences de résonance peuvent être trouvées par l'équation (4).

$$k = \frac{E * w * t^3}{4 * l^3} \quad (3)$$

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{\alpha_n^4 E}{12 \rho}} \quad (4)$$

où  $f_n$  représente la fréquence de résonance au mode  $n$ ,  $w$  la largeur,  $t$  l'épaisseur,  $l$  la longueur de la poutre,  $\alpha_n$  le coefficient relatif au mode  $n$ ,  $E$  le module de Young et  $\rho$  la densité du silicium [112].

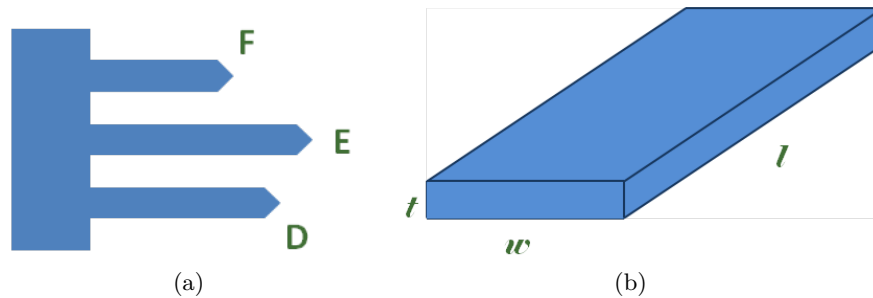


FIGURE D.1: Les schémas représentent respectivement la nomenclature utilisée pour les 3 poutres (a) et la notation dimensionnelle (b).

Ce modèle dépend donc de la géométrie et du module de Young. L'épaisseur et la longueur interviennent avec un facteur de puissance égal à 3 dans l'équation (3), donc une petite erreur peut générer de grandes incertitudes par rapport à la raideur. La mesure d'épaisseur n'est pas fiable même si nous utilisons un instrument puissant comme un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Pour minimiser cette erreur, il est possible d'utiliser la fréquence de résonance par l'équation (5) [4], [114].

$$t = 6,1563 f_1 l^2 \sqrt{\frac{\rho}{E}} \quad (5)$$

où  $t$  représente l'épaisseur,  $f_1$  la fréquence de résonance au premier mode,  $l$  la longueur de la poutre,  $\rho$  la densité et  $E$  le module de Young du silicium (voir la figure 1(b)).

Une autre source d'incertitudes est la "fausse supposition" d'isotropie du silicium. Son module de Young, par exemple, change suivant la direction atomique. Il y a l'influence de la pointe et celle éventuellement d'un revêtement métallique qui ne sont pas prises en compte dans ce modèle. Finalement, à cause de ces nombreuses sources d'incertitudes, *Aksu et Turner* [4] disent que les méthodes théoriques ne sont pas fiables sans des expériences.

## LES MÉTHODES STATIQUES

### LA MÉTHODE STATIQUE DE LA MASSE AJOUTÉE

Le principe de cette méthode est la fixation d'une masse calibrée à l'extrémité libre du levier de l'AFM. La déformation est mesurée et la raideur peut être trouvée au travers de l'équation de Hooke (6). Elle ne demande pas une connaissance à priori de la rigidité de la poutre AFM, mais, en revanche, la

micromanipulation de petites masses n'est pas facile et est potentiellement destructive. Il y a de plus des incertitudes par rapport à la valeur et à la position de la masse ajoutée [4].

$$F = k * x \quad (6)$$

### LA MÉTHODE DU LEVIER RÉFÉRENCE

Dans cette méthode, la calibration est faite à partir d'une autre poutre de référence qui vient en appui et a été utilisé par [162] et [64]. *Torii et al.* [162] ont proposé que ce levier soit plus grand (de l'ordre de 10 mm de longueur) et plus souple que la poutre de l'AFM. D'abord, il faut savoir calibrer la raideur du levier référence. *Torii et al.* [162] ont utilisé une masse sphérique connue et attachée au bout de la poutre référence et ont mesuré la déformation avec un microscope optique pour trouver la raideur (voir l'équation (7)).

$$k_{std} = \frac{m * g}{x} \quad (7)$$

où  $k_{std}$  représente la raideur,  $m$  la masse de la sphère,  $g$  l'accélération gravitationnelle et  $x$  le déplacement mesuré avec un microscope optique. La figure D.2 montre le schéma du système de calibration utilisé par *Torii et al.* [162]. Nous pouvons voir que le levier référence a une extrémité encastrée dans un actionneur piézoélectrique. L'autre extrémité vient toucher la pointe libre de la poutre de l'AFM à calibrer. Le déplacement  $z_{std1}$  de l'actionneur est proportionnel à une tension appliquée. Nous mesurons, alors, la déformation de la poutre AFM  $\delta_{prb1}$  avec un interféromètre. Nous déplaçons l'actionneur et mesurons la déformation de la poutre AFM dans un deuxième temps ( $z_{std2}$  et  $\delta_{prb2}$ ) et nous trouvons la raideur  $k_{prb}$  avec l'équation (8) :

$$k_{prb} = k_{std} * \frac{1 - c}{c} \quad (8)$$

où  $c$  vient de l'équation (9) :

$$c = \frac{d\delta_{prb2} - d\delta_{prb1}}{dz_{stg2} - dz_{stg1}} \quad (9)$$

La méthode fonctionne pour des leviers de n'importe quelles formes et revêtements, en revanche elle demande une micromanipulation et un alignement précis de la poutre AFM et de la référence [4]. Les incertitudes d'alignement et le mouvement latéral introduisent de grandes erreurs systématiques [114].

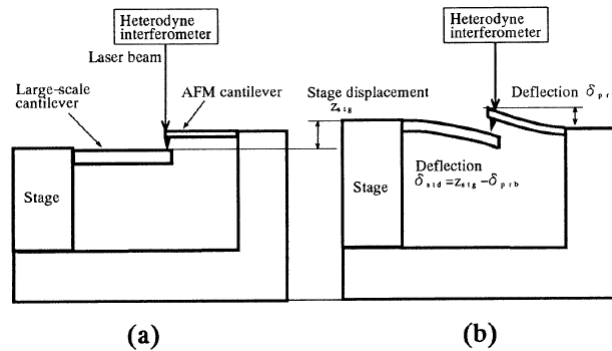


FIGURE D.2: Le schéma du système de calibration utilisé par *Torii et al.* [162].

## LA MÉTHODE DE LA NANO-PÉNÉTRATION

Comme les autres méthodes statiques, la stratégie de la nano-pénétration est d'appliquer, de façon quasi-statique, une force connue sur la poutre AFM et de mesurer la valeur du déplacement pour trouver la raideur. D'après *Boudaoud et al.*, c'est une des méthodes les plus précises [14]. En revanche, cette méthode n'est pas fiable si la rigidité est plus petite que  $1 \text{ N/m}$  à cause du bruit de fond [78].

Nous allons décrire dans cette section, le dispositif utilisé par *Holbery et al.* [78] dans leurs travaux. La figure D.3 montre le transducteur de nano-pénétration *Hysitron*<sup>®</sup>. Celui-ci est composé de 2 condensateurs formés par 3 plaques parallèles, où les plaques supérieure et inférieure sont fixes. La plaque du milieu est donc connectée aux deux autres par des ressorts. La sonde d'indentation est attachée à celle-ci et passe au travers de la plaque inférieure par un trou. La force est appliquée au travers d'une tension  $V_f$  entre les deux plaques inférieures et le déplacement de la sonde d'indentation est connue avec la mesure de la capacité électrique entre les deux plaques supérieures. Le dispositif peut, alors, mesurer la force et le déplacement simultanément et construire la courbe force-déplacement. Si la sonde de pénétration est en contact avec l'extrémité du levier AFM, nous pouvons tracer cette courbe et trouver la valeur de la raideur du levier [78].

Quelques suppositions sont faites pour utiliser cette méthode. D'abord, nous considérons que la pénétration réalisée sur la surface est négligeable par rapport la déflexion de la poutre. Dans un deuxième temps, que la rigidité de la poutre AFM est négligeable par rapport celle de la sonde de pénétration. Dans un troisième temps, que la force est appliquée dans une direction normale à la surface et que la déflexion est suffisamment petite pour ne



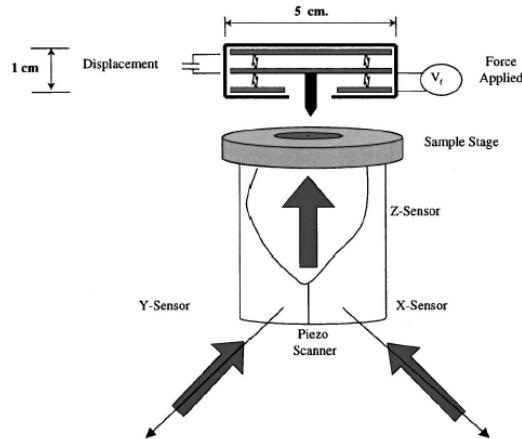


FIGURE D.3: Le schéma du système de calibration utilisé par *Holbery et al.* [78]. Le transducteur *Hysitron*<sup>®</sup> est dans la partie supérieure de la figure.

pas changer cette dernière considération. Finalement, nous considérons qu'il n'y a pas de glissement latéral. Ces considérations ne sont possibles qu'en supposant des déformations de la poutre AFM petites [78].

La procédure, la plus importante et difficile, est l'alignement de la sonde de pénétration qui doit être exactement au-dessus de la sonde de l'AFM. Une erreur longitudinale génère une grande incertitude pour trouver la valeur de raideur car la longueur  $l$  est au cube dans l'équation (3). D'un autre côté, des problèmes d'alignement latéral provoquent des mouvements de rotation donnant une raideur trouvée plus petite que la valeur réelle [78].

#### LA MÉTHODE DU PIEZOLEVIER

Un levier piezorésistif (appelé "piezolevier") disponible commercialement est utilisé pour calibrer la poutre AFM. Le piezolevier est calibré avec un dispositif de nanoindentation, est mis sur le support de l'AFM et est suivi par un microscope optique (voir figure D.4). La poutre AFM est approchée et alignée au-dessous du piezolevier. Cet alignement est vraiment important puisqu'il est une grande source d'erreurs. Ensuite, les deux sont mis en contact par déplacement du support [4].

Ensuite, le support est encore déplacé vers le haut. La valeur de la déflexion de la poutre AFM  $\delta_c$  est mesurée avec le dispositif optique de l'AFM et le piezolevier fournit un signal électrique qui représente sa déflexion  $\delta_c$  (voir figure 4(b)). Nous pouvons connaître la raideur  $k_c$  de la poutre AFM par l'équation 10 [4] :

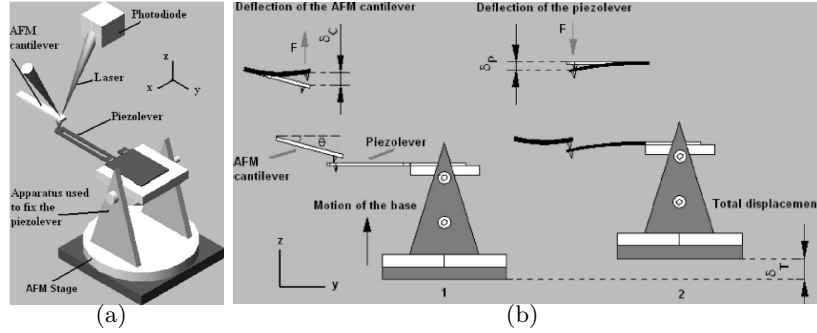


FIGURE D.4: La configuration pour la calibration avec un piezolevier utilisée par *Aksu et Turner* [4].

$$k_c = k_p * \frac{\delta_p}{\delta_c * \cos \theta} \quad (10)$$

où  $k_p$  est la raideur du piezolevier qui est déjà calibré et  $\theta$  est l'angle entre le levier AFM et l'horizontale avant la déflexion.

## LA MÉTHODE PAR LÉVITATION

Cette méthode de calibration s'appuie sur un capteur à lévitation, qui a été développé au sein de l'institut *FEMTO-ST* en particulier au département AS2M, et est décrite par *Abadie et al.* [1] et par *Piat et al.* [138]. Le principe de ce capteur est d'appliquer une nanoforce sur une masse sismique, qui lévite grâce à l'effet diamagnétique. La masse (74 mg) est un tube en verre capillaire avec 2 aimants collés dessus (représentés par  $M_2$  sur la figure D.5). Cette structure est appelée "*maglevtube*".

Le *maglevtube* lévite autour d'une position d'équilibre grâce à l'effet répulsif diamagnétique, généré par 4 plaques de graphite et couplé avec l'effet attractif magnétique provenant de 4 aimants (représentés par  $M_1$  et  $M_1'$  sur la figure D.5). Le capteur a été développé pour mesurer des forces dans l'axe  $x$ . La mesure du déplacement est faite par un capteur confocal chromatique, qui vise un déflecteur à l'arrière du *maglevtube*. Au bout du *maglevtube*, il y a une micropointe où la nanoforce est appliquée. Un premier prototype du capteur est présenté sur la photo 6(a). A l'opposé des autres méthodes statiques, la force n'est pas déterminée par la loi de Hooke (6), car le transducteur a une réponse transitoire longue. Il faut prendre en compte le comportement dynamique du *maglevtube*. Un filtre de Kalman est alors utilisé pour estimer la force mesurée [138].

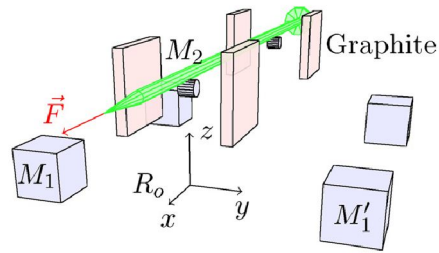


FIGURE D.5: La masse sismique lévitant dans le capteur de force [1], [138].

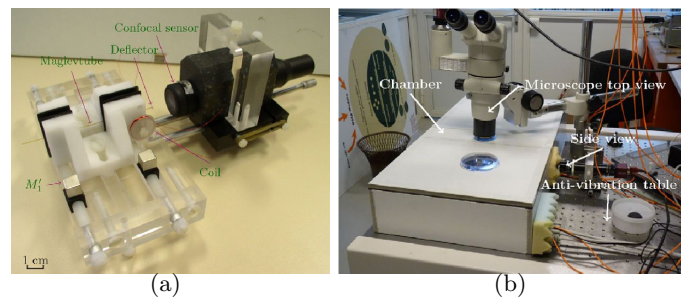


FIGURE D.6: Le capteur de force : (a) le prototype et (b) la version finale dans une chambre et sur une table anti-vibration [1], [138].

Le capteur est très sensible à des perturbations extérieures comme *Abadie et al.* ont montré [1]. Il nécessite une chambre fermée, une table antivibration et que le sol soit en béton pour minimiser les vibrations sismiques. Le capteur par lévitation a la même résolution que l'AFM avec une plage de mesures plus grande. Le capteur complet et son environnement de travail sont montrés sur la photo 6(b). Le capteur est mis en contact avec la poutre AFM (voir la figure D.7). Le déplacement est mesuré par un capteur confocal chromatique et la force appliquée calculée à partir du filtre Kalman. La loi de Hooke (6) est appliquée et la raideur de la poutre peut-être connue.

## LES MÉTHODES DYNAMIQUES

### LA MÉTHODE DU BRUIT THERMIQUE

Les mesures faites avec l'AFM sont exposées aux bruits de plusieurs origines. Un des plus importants est causé par la vibration provenant de l'agitation thermique. En 1993, *Hutter et Bechhoefer* ont proposé une méthode de calibration, à partir de la mesure de ce mouvement vibratoire, considéré fiable et

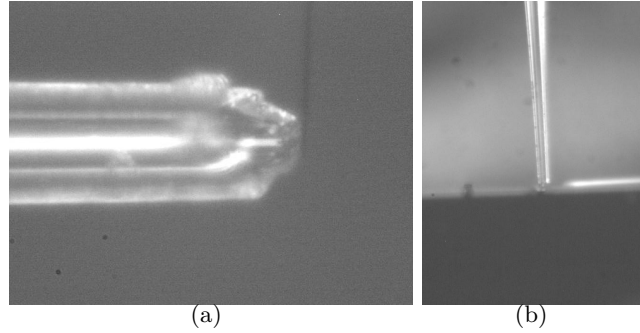


FIGURE D.7: Le contact entre la sonde et la poutre dans la méthode par lévitation. (a) Vue latérale. (b) Vue de dessus.

simple pour des microleviers dits flexibles [82]. D'après *Wu et al.*, ces vibrations peuvent être modélisées comme bruit blanc, indépendantes du temps et de l'espace [177]. Une poutre de raideur  $0.05 \text{ N/m}$  prise à température ambiante, a des oscillations d'environ  $3 \text{ \AA}$  [82].

Avant de parler de la méthode, il faut connaître le concept de mouvement brownien, c'est-à-dire, que la trajectoire d'une particule est aléatoire (magnitude et direction) et non prévisible à cause des chocs avec des autres particules. Les fluctuations thermiques sont, alors, le résultat final des mouvements browniens des particules formant un corps solide, mais également entre la surface de ce corps et l'environnement. Si nous mesurons la vibration d'un point du levier AFM, nous verrions des mouvements dans les trois directions. En revanche, les vibrations latérales sont négligeables grâce à la grande rigidité dans les directions longitudinale et transversale [80].

Le théorème d'équipartition dit que l'énergie thermique est distribuée uniformément sur tous les degrés de liberté avec une valeur moyenne  $K_b T/2$ , où  $K_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en *Kelvin*. Alors, si nous mesurons la vibration thermique à l'extrémité libre, nous pouvons obtenir la raideur. Pour cela, il faut utiliser le domaine fréquentiel pour isoler la contribution du bruit thermique [82]. D'abord, la Densité Spectrale de Puissance (DSP) du signal doit être calculée. L'intégration de la courbe dans un intervalle de fréquence  $2\Delta_f$  donne la valeur efficace du déplacement de l'extrémité libre de la poutre dans chaque mode de vibration  $n$  (voir l'équation (12)) [14]. Enfin, nous utilisons l'équation (13) [14] pour calculer la raideur au premier mode de vibration.

$$S_d(f) = \frac{2K_b T}{k_{eff} \pi f_n} \frac{Q_n}{(1 - (f/f_n)^2)^2 Q_n^2 + (f/f_n)^2} \quad (11)$$

$$\langle z_{thermal} \rangle_n = \sqrt{\int_{f_n - \Delta f}^{f_n + \Delta f} S_d(f) df} = \sqrt{\frac{K_b T}{k_{effn}}} \quad (12)$$

$$\langle rms_{thermal} \rangle_1 = \langle z_{thermal} \rangle_1 = \sqrt{\frac{K_b T}{k_{eff1}}} \quad (13)$$

où  $S_d(f)$  est la densité spectrale de puissance,  $K_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en *Kelvin*,  $k_{effn}$  la raideur effective au mode de vibration  $n$ ,  $Q_n$  le facteur de qualité au mode de vibration  $n$ ,  $f$  la fréquence,  $f_n$  la fréquence de résonance au mode de vibration  $n$ ,  $\langle z_{thermal} \rangle_n$  la valeur *rms* de la déflexion à l'extrémité libre pour chaque mode de vibration  $n$ ,  $\Delta f$  l'intervalle de fréquence et  $\langle rms_{thermal} \rangle_1$  la valeur *rms* de déflexion au premier mode.

Si l'amortissement est assez grand et s'il n'y a pas de bruit, la DSP s'approche d'une courbe de Lorentz (voir la figure D.8) décrite par l'équation (11) [14]. Les bruits font, que la raideur calculée par l'équation 12, est plus petite que la valeur réelle car l'intégrale de la courbe est plus grande. *Matei et al.* proposent un ajustement de la courbe expérimentale avec l'équation (14). Les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $S_d(f_n)$  et  $Q_n$  sont optimisés en connaissant la valeur de la fréquence de résonance  $f_n$ . Ensuite, l'influence du bruit rose ( $A/f$ ) et celle du bruit blanc ( $B$ ) peuvent être soustraites des valeurs expérimentales avant le calcul de l'intégrale.

$$S_d(f) = \frac{A}{f} + B + \frac{S_d(f_n)}{Q_n^2} \frac{1}{(1 - (\frac{f}{f_n})^2)^2 + (\frac{f}{f_n} Q_n)^2} \quad (14)$$

où  $S_d(f)$  est la densité spectrale de puissance,  $Q_n$  le facteur de qualité au mode de vibration  $n$ ,  $f$  la fréquence,  $f_n$  la fréquence de résonance au mode de vibration  $n$ ,  $S_d(f_n)$  la valeur de la DSP à la fréquence de résonance et  $A$  et  $B$  sont des paramètres qui représentent l'influence respectivement du bruit rose et blanc.

Il existe des autres sources d'incertitudes, comme la différence de forme entre la poutre chargée statiquement et dynamiquement et la position du point de mesure par rapport la longueur [89]. De plus, il faut respecter le théorème de Nyquist qui dit que la plus grande fréquence mesurée doit être plus petite que la moitié de la fréquence d'échantillonnage [112]. De plus, il y a l'influence d'autres bruits comme l'acoustique. L'influence du bruit acoustique a été étudiée par *Boudaoud et al.* [14] (voir la figure D.9).

Selon *Kennedy et al.*, il y a une variation de 10 à 20% soit entre les calibrations faites dans l'air et dans l'eau, soit entre cette méthode et une

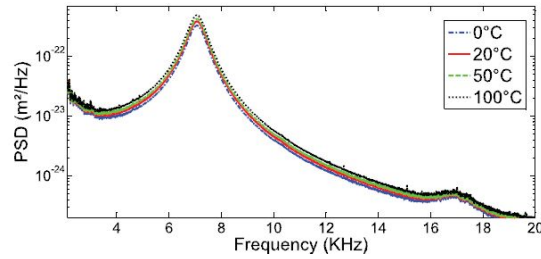


FIGURE D.8: Le graphique montre la DSP du bruit thermique d'une poutre AFM dans une expérimentation réalisée par *Boudaoud et al.* [14]. Ils ont étudié l'influence de la température sur le spectre.

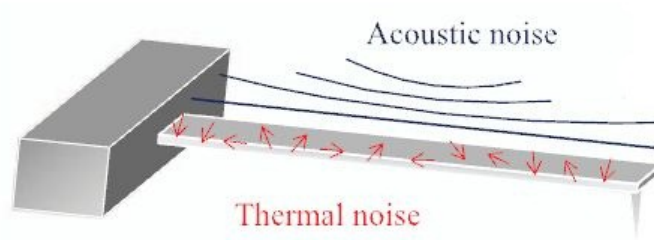


FIGURE D.9: La poutre AFM sous l'influence des bruits thermique et acoustique [14].

calibration traçable au niveau international [89].

## LA MÉTHODE DE SADER

Le principe de cette méthode est le décalage entre les fréquences de résonance mesurée sous-vide et dans un environnement fluidique. Selon *Sader et al.* [147], la densité et la viscosité du fluide ont une grande influence sur cette altération et elle peut être modélisée avec précision. Cette méthode élimine le besoin de la connaissance à priori de la densité et de l'épaisseur de la poutre et prend en compte l'influence du fluide environnant. La formule (cf. équation (15)) demande la longueur  $L$ , la largeur  $w$ , la fréquence de résonance  $f_n$ , la densité du fluide  $\rho_f$ , le facteur de qualité  $Q_f$  et la valeur de la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique à la fréquence de résonance  $\Gamma_i(f_n)$ . L'expression analytique de la fonction hydrodynamique est trouvée dans la référence [146], [148].

$$k = 0,1906 \cdot \rho_f \cdot w^2 \cdot L \cdot Q_f \cdot \Gamma_i(f_n) \cdot f_n^2. \quad (15)$$

La méthode donne de bons résultats, si la longueur est beaucoup plus grande que la largeur et, si l'épaisseur est négligeable par rapport à la largeur. *Sader et al.* et *Gibson et al.* ont reporté une précision entre 10 et 15% [147], [57].

#### LA MÉTHODE DYNAMIQUE DE LA MASSE AJOUTÉE

Cette méthode, publiée par *Cleveland et al.* [29], consiste à additionner une masse connue et à observer le changement de la fréquence de résonance (cf. équation (16)). Selon *Gibson et al.*, le principal avantage de cette technique est que son utilisation est indépendante de la géométrie et de la composition du levier [56]. En revanche, la technique est potentiellement destructive et difficile [4], [114], [32] et la masse et la position de la sphère doivent être connues avec précision [114].

*Gibson et al.* ont employé l'équation (17) pour corriger la question de la localisation de la sphère par rapport à la longueur [56].

$$k_1 = (2\pi)^2 \frac{m_0}{\frac{1}{f_2^2} - \frac{1}{f_1^2}} \quad (16)$$

$$k = k_1 \frac{l}{l - \Delta l} \quad (17)$$

où  $m_0$  est la masse ajoutée,  $f_1$  et  $f_2$  sont respectivement les fréquences de résonance avant et après l'addition,  $l$  la longueur de la poutre,  $\Delta l$  la distance entre la position de la sphère et le bout de la poutre,  $k_1$  la raideur à la position de la sphère et  $k$  la raideur au bout de la poutre. *Gibson et al.* ont reporté une incertitude de 10 à 20% avec cette technique [56].

#### LA MÉTHODE DYNAMIQUE DE CLEVELAND

*Cleveland et al.* ont proposé un modèle simple où nous mesurons la longueur  $l$ , la largeur  $w$  et la fréquence de résonance  $f_n$  et nous estimons la raideur sans la nécessité de connaître l'épaisseur. La méthode utilise le même principe pour la correction d'épaisseur proposée dans la section 4.3. Ils ont combiné les équations (3) et (4) et ont trouvé l'expression (18) :

$$k = \sqrt{\frac{\alpha_1^4}{12}} 3 2\pi^3 w l^3 f_n^3 \sqrt{\frac{\rho^3}{E}}, \quad (18)$$

où  $\alpha_1$  est le coefficient relatif au mode 1,  $w$  la largeur,  $l$  la longueur,  $f_n$  la fréquence de résonance,  $\rho$  la densité et  $E$  le module de Young du silicium.

*Gibson et al.* ont rapporté une incertitude de 10 à 30% avec cette technique [56].

## CONCLUSION

Il y a plusieurs méthodes de calibration dans la littérature, malheureusement ce n'est pas possible de toutes les évoquer. La méthode du ressort référence proposée par *Cumpson et al.* [32] et la méthode acoustique étudiée par *Boudaoud et al.* [14] sont des exemples intéressants qui n'ont pas été décrits dans ce travail.

Chaque technique a des avantages et des inconvénients et le choix du processus dépend de facteurs comme la précision demandée, des outils et du temps disponibles et de la compétence pour manipuler des objets petits. Les références [4], [14], [19], [78] et [32] présentent un bilan des méthodes de calibration en donnant leur précision, leurs avantages et leurs inconvénients.

Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser une méthode de calibration basée sur une mesure géométrique des leviers AFM couplée à un modèle de comportement mécanique. Le modèle de Euler-Bernoulli nous a permis, grâce à sa simplicité, de poser les bases pour ensuite construire un modèle plus sophistiqué et plus proche géométriquement des leviers à calibrer. Ce modèle par éléments finis, une fois validé à partir des données expérimentales des modes vibratoires, sert de référence pour comparer les différentes méthodes de calibration de la raideur des leviers qui sont à disposition au département AS2M.

La méthode géométrique et celle de Cleveland grâce à leur simplicité sont intéressantes comme références initiales pour des modèles plus sophistiqués. En plus, nous avons utilisé les méthodes par lévitation et par bruit thermique car les outils nécessaires sont disponibles au département, respectivement le capteur par lévitation et le MEMS Analyzer<sup>10</sup>. Tous ces méthodes sont importantes, pour améliorer et valider le modèle par éléments finis. De nouvelles équipes se sont penchées sur ces notions de calibration car les méthodes de fabrication se sont améliorées et permettent d'obtenir des leviers d'AFM de plus grande précision et qualité de reproductibilité [73], [156].

De même les fabricants de microscope à force atomique ont intégré dans leur commande la qualification des leviers avec différentes méthodes par exemple : la société JPK<sup>11</sup> sur Nanowizard propose la méthode "fréquence de résonance" ou la méthode Sader en fonction de l'application. La société

---

10. MSA-500 Micro System Analyser de la société Polytech

11. <http://usa.jpik.com/faqs-about-force-calibration-issues.491.us.html>



Brüker<sup>12</sup> a implanté sur ces microscopes des modes d'imagerie par courbes de force qui nécessitent la maîtrise des coefficients de raideur.

---

12. <http://www.bruker.com/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy/modes/modes/imaging-modes/peakforce-tapping.html>

# ANNEXE E : TRAITEMENT DES DONNÉES AFM

L'annexe suivante présente le code Matlab permettant d'extraire des données brutes de l'AFM, la force et la distance d'interaction entre la bille et la surface.

```
%% Programme de traitement des donn\{e}es AFM pour la mesure de force
%% Traitement automatis\{e} des donn\{e}es issues de l'AFM
%% Chargement des fichiers de donn\{e}es ".dat"
%% Extraction du d\{e}placement de la table PI
%% Extraction du signal normal de la photodiode
%% Chargement des fichiers des donn\{e}es .dat
%% Attention ne pas oublier de mettre le r\{e}pertoire au bon endroit.
%%
%% Effacement de l'espace de travail et des figures ouvertes
clear all
close all
close all hidden;
clc
%% Chargement des param\{e}res des fichiers
pwd
dir *.dat
Nom_variable=input('Pr\{e}fixe du fichier = ','s');
Nom_variable1=Nom_variable;

pathime='eexploite_matlab12';
pathimf='efigure_matlab12';
mkdir('efigure_matlab12');
mkdir('eexploite_matlab12');

list = dir(fullfile('', '*.dat'));

[m, rien] = size(list);

% Entr\{e}e du num\{e}ro du premier fichier trait\{e}
```

```

r=input('Entrer le num\{e}ro du premier fichier : ');
% Entr\{e}e du num\{e}ro du dernier fichier trait\{e}
m=input('Entrer le num\{e}ro du dernier fichier : ');
% Entr\{e}e de la raideur de la poutre (cf. calibration)
K=input('Entrer la constante de raideur : ');
% Entr\{e}e de la valeur de la pente\{e}valu\{e}e sur mat\{e}riau dur
kmc=input('Entrer la valeur de la pente de calibration : ');

% Initialisation des matrices de calcul
mat=[];
kmc_mat=[];
kme_mat=[];
pull_off_mat=[];
force_int_mat=[];
force_vdw_mat=[];
zvdw_mat=[];
z_int_mat=[];
z_pull_off_mat=[];

%% D\{e}but du traitement
for j=r:m% d\{e}but boucle

    premier=j;
    name=[Nom_variable,int2str(j),'.dat'];
    chaine3 = [Nom_variable,int2str(j)];
    % Chargement des donn\{e}es du fichier en cours
    load(name);

    Pas_table=[eval([Nom_variable,int2str(j),':,1'])];%
    DFN=[eval([Nom_variable,int2str(j),':,2'])];

    min_z = min(Pas_table);
    ind_min_z_1=find (Pas_table(:)==min_z);
    ind_min_z = ind_min_z_1(1);
    % Mise au niveau z\{e}ro de la courbe approche
    figure(1);
    plot(Pas_table(1:ind_min_z),DFN(1:ind_min_z),'-g. ');
    pause;
    [Pmoya,xmoya,ymoya] = selectdata('sel','lasso');
    moyennea=mean(ymoya);
    Pma = polyfit(xmoya,ymoya,1);
    fma = polyval(Pma,xmoya);
    close(1)
    % Mise au niveau z\{e}ro de la courbe retrait
    figure(2);
    plot(Pas_table(ind_min_z:length(Pas_table)),...
        DFN(ind_min_z:length(DFN)),'-g. ');
    pause;
    [Pmoyr,xmoyr,ymoyr] = selectdata('sel','lasso');
    moyenner=mean(ymoyr);
    Pmr = polyfit(xmoyr,ymoyr,1);
    fmr = polyval(Pmr,xmoyr);

```

```

close(2);
% Cr\{e}ation matrice pour la courbe d'approche-retrait
Valeur_signal_normal_photodiode=[];
for i=1:ind_min_z
    DFN(i) = DFN(i)-((Pma(1)*Pas_table(i))+Pma(2));
    Valeur_signal_normal_photodiode = ...
        [Valeur_signal_normal_photodiode; DFN(i)];
end
% Mise au niveau z\{e}ro de la courbe retrait
for i=ind_min_z+1:length(Pas_table)
    DFN(i) = DFN(i)-((Pmr(1)*Pas_table(i))+Pmr(2));
    Valeur_signal_normal_photodiode = ...
        [Valeur_signal_normal_photodiode; DFN(i)];
end
%% Trac\{e} de la courbe d'approche en donn\{e}es brutes avec
% le recalage \{a} z\{e}ro
figure(3);
plot(Pas_table(1:ind_min_z),...
    Valeur_signal_normal_photodiode(1:ind_min_z),'-b.');
```

...
 title('courbe de force Fn (aller)'),...
 xlabel('D\{e}placement de la table PI'),
ylabel('force normale appliqu\{e}e sur la poutre');
grid on;
pause;
% S\{e}lection de la pente sur la courbe d'approche
[Ppente,xpente,ypente] = selectdata('sel','lasso');
P = polyfit(xpente,ypente,1);
f = polyval(P,xpente);
%% Trac\{e} de la courbe de retrait en donn\{e}es brutes avec
% le recalage \{a} z\{e}ro
figure(4);
plot(Pas\_table(ind\_min\_z:length(Pas\_table)),...
 Valeur\_signal\_normal\_photodiode(ind\_min\_z:length(Pas\_table)),...
 '-b.');

...
 title('courbe de force Fn (retour)'),...
 xlabel('D\{e}placement de la table PI'),
pause
% S\{e}lection de la pente sur la courbe de retrait
[Ppenter,xpenter,ypenter] = selectdata('sel','lasso');
Pr = polyfit(xpenter,ypenter,1);
fr = polyval(Pr,xpenter);

%% Calcul de delta tel que  $F = K \cdot \delta$ 
alpha = 0/180\*pi;
k1 = -P(1)/cos(alpha);
k2 = -Pr(1)/cos(alpha);
kme = (k2+k1)/2;

km=kme;
km=kmc;

delta = Valeur\_signal\_normal\_photodiode/km; % \mu m
force = K\*delta; % \mu N

```

z=Pas_table; %\mu m
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% D\{e}termination des points importants
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Attraction de VDW
Pmoyal=Pmoya(end);
force_vdw = min(force(Pmoyal:ind_min_z));
ind_vdw = find (force(:)==force_vdw);
z_vdw_2 = z(ind_vdw(1));
%% D\{e}but de l'interaction
ind_int_int=ind_vdw-50;
if ind_int_int<0
    ind_int_int=1;
else
    ind_int_int=ind_int_int;
end
ind_interaction = find(abs(force(Pmoyal:ind_vdw))<0.005);
ind_int =ind_interaction (end) + Pmoyal;
%% D\{e}termination de la valeur de Pull-Off
pull_off = min(force(ind_min_z+1:length(Pas_table)));
ind_pull_off = find (force(:)==pull_off);
%% Effet m\{e}canique
mat_retour = [];
ind_rencontre = find((force(ind_min_z:ind_pull_off))>0);
ind_fin_contact = ind_min_z+ind_rencontre(end);
z_zero = z(ind_fin_contact);
%% Correction des distances par rapport \{a} la sph\{e}re
z_corrige=[];
for i = 1:length(z)
    if (i >= 1) & (i <= ind_vdw(1))
        z(i) = z(i) - z_vdw_2;
    end
    if (i > ind_vdw(1)) & (i <= ind_fin_contact)
        z(i) = 0;
    end
    if (i > ind_fin_contact) & (i <= length(z))
        z(i) = z(i)-z_zero;
    end
end
z_corrige = [z_corrige; z(i)];
end
%% D\{e}but de l'interaction
z=Pas_table;
Pmoyal=Pmoya(end);
ind_interaction = find(abs(force(Pmoyal:ind_min_z))<0.05);
ind_int =ind_interaction (end)+Pmoyal;
%% D\{e}termination de la valeur de Pull-Off
pull_off = min(force(ind_min_z:length(z)));
ind_pull_off_1 = find (force(:)==pull_off);
ind_pull_off = ind_pull_off_1(1);
%% Trac\{e} du fit aller, limite VDW
mat_vdw=[];
for i=ind_int:ind_min_z

```

```

        mat_vdw_1 = -((P(1)*K/km)*z(i)+(P(2)*K/km))-force(i);
        mat_vdw = [mat_vdw; mat_vdw_1];
    end
    ind_rencontre = find (mat_vdw (:)<0);
    ind_vdw = ind_rencontre (1)+ind_int;
    z_vdw_2 = z(ind_vdw);
    force_vdw = force(ind_vdw);

%% Trac\ '{e} du fit retour, limite m\ '{e}canique, fin contact
mat_retour = [];
for j = ind_min_z:(length(z))
    mat_retour_1 = ((Pr(1)*K/km)*z(j)+(Pr(2)*K/km))-force(j);
    mat_retour = [mat_retour; mat_retour_1];
    ind_rencontre_2 = find ((mat_retour(:)>0));
end

ind_fin_contact_1 = ind_min_z + ind_rencontre_2(end);
z_zero_1 = z(ind_fin_contact_1);
mat_retour_2 = [];
for l = ind_min_z:ind_pull_off
    mat_retour_3 = ((Pr(1)*K/km)*z(l)+(Pr(2)*K/km));
    mat_retour_2 = [mat_retour_2; mat_retour_3];
    ind_rencontre_3 = find ((mat_retour_2(:)>0));
end
ind_fin_contact_2 = ind_min_z + (ind_rencontre_3(end));
z_zero_2 = z(ind_fin_contact_2);

if z_zero_1>z_zero_2
    z_zero = z_zero_2;
    ind_fin_contact = ind_fin_contact_2;
else
    z_zero = z_zero_1;
    ind_fin_contact = ind_fin_contact_1;
end
pull_off=force(ind_fin_contact_1);
%% Fin de l'interaction
z=Pas_table;
Pmoyal=Pmoya(end);
ind_interaction1 = find(abs(force(ind_fin_contact:(length(z))))<0.05);
ind_pull_off =ind_interaction1 (1)+ind_fin_contact;
%% Correction des abcisses
z_corrige=[];
z = Pas_table;
for i = 1:length(z)
    if (i >= 1)& (i <= ind_vdw)
        z(i) = z(i) - z_vdw_2;
    end
    if (i > ind_vdw)& (i <= ind_fin_contact)
        z(i) = 0;
    end
    if (i > ind_fin_contact)& (i <= length(z))
        z(i) = z(i)-z_zero;
    end
end

```

```

        end
z_corrige = [z_corrige; z(i)];
end

%% Sauvegarde des r\{e}sultats sous un fichier ".txt" : z et F
M_total=[z_corrige , force];
name_sauvegarde = [Nom_variable1,int2str(premier)];
name_sauvegarde_txt = [name_sauvegarde, '.txt'];
cd(pathime);
save([name_sauvegarde_txt], 'M_total', '-ascii', '-tabs');
cd ..;%(pathres1);

%% Trac\{e} de la figure
figure (11);
plot(z_corrige,force,'r')
title('courbe de deflexion (force)'),xlabel('distance pointe (\mu m)'),...
      ylabel('force normale (\mu N)');
grid on
%% Sauvegarde de la figure sous plusieurs formats
name_sauvegarde = [Nom_variable1,int2str(premier)];
name_sauvegarde_fig = [name_sauvegarde, '.fig'];
name_sauvegarde_jpg = [name_sauvegarde, '.jpg'];
name_sauvegarde_eps = [name_sauvegarde, '.eps'];
name_sauvegarde_bmp = [name_sauvegarde, '.bmp'];
cd(pathimf);
saveas(gcf,name_sauvegarde_fig);
saveas(gcf,name_sauvegarde_jpg);
saveas(gcf,name_sauvegarde_eps, 'psc2');
cd ..;
force_int = force(ind_int);
zvdw = z_corrige(ind_vdw(1));
z_pull_off = z_corrige(ind_pull_off(1));
z_int = z_corrige(ind_int);
mat=[mat; premier , kme , kmc , z_int , zvdw , force_vdw ,...
      z_pull_off , pull_off];
% Remplissage des matrices de r\{e}sultats
kmc_mat=[kmc_mat; kmc];
kme_mat=[kme_mat; kme];
pull_off_mat=[pull_off_mat; pull_off];
z_int_mat=[z_int_mat; z_int];
zvdw_mat=[zvdw_mat; zvdw];
z_pull_off_mat=[z_pull_off_mat; z_pull_off];
force_vdw_mat=[force_vdw_mat; force_vdw];
pause;
end % fin boucle

%% Evaluation de la moyenne des r\{e}sultats obtenus
km_moy=mean(kmc_mat);
kme_moy=mean(kme_mat);
pull_off_moy=mean(pull_off_mat);
z_int_moy=mean(z_int_mat);
zvdw_moy=mean(zvdw_mat);

```

```
force_vdw_moy=mean(force_vdw_mat);
z_pull_off_moy=mean(z_pull_off_mat);
premier=500;
mat=[mat; premier , kme_moy, km_moy, z_int_moy, zvdw_moy, force_vdw_moy,...
     z_pull_off_moy, pull_off_moy];

%% Sauvegarde des r\{e}sultats obtenus dans un fichier "txt"
Nom_variable1_txt =[Nom_variable1,'exploitation_',num2str(r),'_',...
    num2str(m),'.txt'];
cd(pathime);
save([Nom_variable1_txt], 'mat', '-ascii', '-tabs');
cd ..;
pause;
%% Fermeture des figures
close all
```







## Résumé :

A l'échelle du micromètre, les forces de surface appliquées à l'objet deviennent prépondérantes par rapport aux forces volumiques. Dans le but de s'affranchir du phénomène d'adhésion causé par ces effets d'échelle, la microrobotique sans contact apparaît comme une voie prometteuse. Nos travaux sont à la jonction entre la microrobotique et la chimie des surfaces. L'objectif de cette thèse est de proposer une méthode de micromanipulation innovante exploitant la chimie des surfaces afin de contrôler les forces électrostatiques. Nous exploitons les charges électriques créées par les fonctions chimiques dépendantes du pH lorsqu'elles sont placées en milieu liquide. La modélisation des interactions entre une surface et un micro-objet fonctionnalisés repose sur l'exploitation du phénomène de la double couche électrique. Deux principes de fonctionnalisation de surface ont été utilisés; les monocouches auto-assemblées (APTES) qui sont facilement mises en œuvre et les films de polymères (polyaniline, polypyrrole) par voie électrochimique qui permettent d'obtenir des dépôts localisés. Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt de l'exploitation des forces électrostatiques d'origine chimique pour des applications de micromanipulation.

**Mots-clés :** Fonctionnalisation de surface, Micromanipulation, Mesure de force.

## Abstract:

On the micrometer scale, surface forces applied to the object are significant compared to volume forces. In order to overcome the adhesion phenomenon caused by these scale effects, contactless microrobotics appears promising. Our work is merging with microrobotics and chemistry of surfaces. The objective of this thesis is to propose a method of micromanipulation based on innovative surface chemistry to control electrostatic forces. The principle is based on the electric charges generated by pH dependent chemical functions when placed in liquid medium. Modeling of the interaction between a surface and a micro- functionalized object is based on the exploitation of the phenomenon of the electrical double layer. Two surface functionalization principles were used, (i) self-assembled monolayers (APTES), and (ii) electrodeposition of polymer films (polyaniline , polypyrrole) that enable localized deposits. The results highlight the interest of using electrostatic chemical forces for micromanipulation applications.

**Keywords:** Surface functionalization, Micromanipulation, Force measurement.

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features a stylized 'S' followed by the letters 'PIM' in a large, white, sans-serif font. A yellow horizontal bar is positioned to the left of the 'S'.