



Thèse de Doctorat de l'Université des Antilles

Discipline : Physique

Présentée par
Andi MIKOSCH CUKA

**Développement d'expérimentations mécaniques, à l'échelle
nanométrique, in situ dans un microscope électronique à
balayage en transmission environnemental**

Sous la direction du Pr. Jean-Louis MANSOT

Soutenance prévue le 15 Janvier 2019 devant la Commission d'Examen :

Pr. Laurence ROMANA	Université des Antilles	Président
Pr. Ketty BILBA	Université des Antilles	Examineur
Dr. Séverine FERDINAND	CR-HDR Institute Pasteur Guadeloupe	Examineur
Dr. Séverine MOUNE	Physicien-adjoint OVS Guadeloupe	Examineur
Pr. Fabrice DASSENOY	Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
Pr. Jean DENAPE	ENIT Tarbes	Rapporteur
Dr. Philippe BILAS	Université des Antilles	Co-encadrant
Pr. Jean-Louis MANSOT	DRRT de Guadeloupe	Directeur de thèse

La thèse a été préparée au Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane. Université des Antilles, UFR des Sciences Exactes et Naturelles, Campus de Fouillole - BP250, 97157 Pointe-à Pitre Cedex

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire C³MAG, sous la direction du Professeur Jean-Louis Mansot. Je tiens à lui exprimer ma profonde et sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce beau projet de thèse, pour m'avoir ouvert de nouveaux horizons et pour m'avoir patiemment formé et entraîné à la fois professionnellement et personnellement. Je le remercie pour chaque anecdote et pour tous les conseils que je prendrai comme bagage dans les prochaines étapes de ma vie. Je le remercie pour toute la patience qu'il a eu pendant toutes les phases de développement du travail de thèse. Je m'engage à faire bon usage de tous ses enseignements. Je lui serai toujours profondément reconnaissant.

Je remercie le Docteur Philippe Bilas, mon co-encadrant, pour tout le temps qu'il m'a consacré et tous les conseils qu'il m'a prodigués. Je le remercie pour le soutien qu'il m'a apporté et la patience dont il a fait preuve. Ma sincère gratitude va aussi à l'ingénieur Yves Bercion pour toute l'aide précieuse et la disponibilité totale qu'il a eu et pour m'avoir appris à utiliser tous les instruments et les outils de laboratoire.

Je remercie le Professeur Fabrice Dassenoy et le Professeur Jean Denape de m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter ce travail de thèse et pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie les Professeurs Ketty Bilba et Laurence Romana et les Docteurs Séverine Ferdinand et Séverine Mouné pour leur participation au jury de thèse.

Je voudrais remercier aussi tous les membres des laboratoires C³MAG et GTSI pour leur soutien et leurs précieux conseils et plus particulièrement Audrey Molza, Jean Wilner Petit, Mathieu Adoue, Nadiège Nomède-Martyr et George Minatchy.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien constant. Je remercie ma fille Kalypso pour toute la joie de vivre et la force morale qu'elle m'a donnée, ma compagne Julie pour m'avoir toujours encouragé et aidé, ainsi que tous les amis que j'ai rencontrés dans ce petit paradis qu'est la Guadeloupe et qui m'ont constamment soutenu, merci à Chantal, Sara, Claudia, Arminé, Dafne, Clémentine et Marion.

'Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie : MERCI!'

Pablo Neruda

Table des matières

I	Introduction.....	8
I.1	Rapide historique du frottement et de l'usure à travers les âges.....	8
I.2	La lubrification.....	9
I.3	Les nanoparticules : de nouveaux additifs pour lubrifiants.....	13
I.4	Etat de l'art des expériences tribologiques in situ sur les nanoparticules dans les microscopes électroniques.....	15
I.5	Objectifs de la thèse.....	20
I.6	Stratégie de la thèse.....	22
II	Nanomanipulateur 9D du C ³ MAG.....	25
II.1	Etat de l'art des nanomanipulateurs existants.....	25
II.2	Design du nanomanipulateur 9D.....	27
II.2.1	Les modes d'imagerie en microscopie électronique à balayage.....	34
II.2.2	Couplage du nanotribomètre avec le détecteur STEM.....	39
II.3	Nanoparticules étudiées.....	40
II.3.1	Structure et morphologie des nanoparticules.....	41
III	Les différents outils de nanomanipulation et leur étalonnage.....	49
III.1	Les outils de manipulation.....	49
III.1.1	Les outils de manipulation fabriqués par la société FemtoTools.....	49
III.1.2	Choix des micro-outils.....	52
III.1.3	Les micro-aiguilles en verre fabriquées au C3MAG.....	54
III.1.4	La calibration pour la mesure de force des micro-aiguilles en verres.....	56
III.2	Vérification des mesures et des effets prévus et imprévus du couplage nanomanipulateur-MEB	64
III.2.1	Évaluations des incertitudes expérimentales sur les déplacements imposés et mesurés au MEB	65
III.2.2	Mesure de la dérive.....	66
III.2.3	Effet du temps d'acquisition des images.....	70
IV	Premiers résultats.....	75
IV.1	Méthodes de dépôt de nanoparticules sur les micro-aiguilles.....	75
IV.2	Les configurations des contacts établis entre les micro-aiguilles.....	80
IV.3	Mesures de raideur d'un nano disque CND-A.....	83
IV.4	Mesure de la force d'adhérence dans un nano-contacts contenant une nanoparticule.....	91
IV.4.1	Mesure de la force d'adhérence dans le cas d'un contact or/noir de carbone partiellement fluoré (NCF).....	91
IV.4.2	Mesure de la force d'adhérence dans le cas d'un contact or / graphite exfolié.....	102

IV.4.3	Mesure de la force d'adhérence dans un contact contenant des nanoparticules de CND-G	106
IV.4.4	Discussion sur les mesures d'adhérence.....	112
IV.5	Mesures des coefficients de frottement statique et dynamique.....	113
IV.5.1	Mesures des coefficients de frottement statique effectuées sur une nanoparticule de graphite exfolié.....	113
IV.5.2	Mesure des coefficients de frottement statique et dynamique effectuées sur les particules de CND-A au niveau du contact or/CND-A	118
IV.5.3	Mesure des coefficients de frottement au niveau du contact carbone/carbone entre deux nanoparticules de CND-A	126
IV.5.4	Mesures des coefficients de frottement statique effectuées sur un contact or / CND-G.	131
IV.5.5	Mise en évidence de l'effet de soudure sous irradiation.....	134
V	Conclusion et perspectives.....	139
VI	- ANNEXES.....	143
ANNEXE 1.....		143
VI.1.....		153

I Introduction

I.1 Rapide historique du frottement et de l'usure à travers les âges.

Depuis la préhistoire, l'Homme a pu constater l'usure des matériaux due aux déplacements relatifs de deux pièces mises en contact l'une par rapport à l'autre. Deux des plus importants pas de l'évolution humaine sont dus à l'exploitation du frottement des matériaux. Le premier est la production d'outils (pointes de flèches ou de lance, percuteur, haches...) par polissage de pierre, à « l'âge de la pierre polie. Le second pas est l'allumage du feu avec deux méthodes différentes, l'une consistant à frapper ensemble une pierre dure, tel que du silex, avec un minéral riche en soufre (marcassite), provoquant des étincelles pour allumer du foin ou de la sciure de bois, l'autre plus tardive utilisant la chaleur dégagée par le frottement l'un sur l'autre et à grande vitesse de deux pièces de bois séché. Plusieurs géométries de contacts entre les morceaux de bois furent exploitées.

Par ailleurs, l'Homme a également cherché des solutions pour réduire l'usure due au frottement avec des lubrifiants naturels.

Les premières études sur le frottement ont été réalisées dans la Grèce antique par Aristote, Pline l'Ancien et Vitruve, mais le phénomène fût réellement compris au cours de la période de la Renaissance par Leonard de Vinci et surtout Galilée, qui avec ses expériences sur le plan incliné a saisi qu'il s'agissait d'un phénomène variable sur la base du type de contact entre les corps, et qu'il n'était donc pas "propre" aux corps eux-mêmes[1].

La révolution industrielle du XVIIIe siècle ramène le frottement et l'usure des matériaux au centre de l'intérêt de nombreux chercheurs, dont Belidor, Euler et Coulomb.

Mais il faut attendre le XXe siècle, avec les machines et engins présents dans tous les domaines de l'activité humaine, pour que les mécanismes de frottement et d'usure soient étudiés à l'échelle macroscopique et microscopique pour prêter main forte aux différents domaines de l'industrie.

La science qui étudie aujourd'hui les phénomènes liés au frottement et à la perte d'énergie au moment où deux corps entrent en contact, ou sont en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre, s'appelle «Tribologie». Le mot a été proposé en 1966 par l'ingénieur anglais Peter Jost et dérive du grec ancien Τριβος (tribos) qui signifie "frottement" et λόγος (logos) qui signifie "étudier, discuter". Par conséquent, les tribomètres sont les instruments qui nous permettent d'étudier qualitativement et quantitativement les phénomènes de frottement entre deux surfaces en contact.

Ils sont réputés générer de façon contrôlée un mouvement relatif entre deux surfaces en contact.

La force de frottement est une force qui s'oppose au glissement ou au roulement d'un corps sur une surface. Selon que le frottement se manifeste entre deux surfaces immobiles l'une par rapport à l'autre ou animées d'un mouvement relatif le frottement sera qualifié de statique ou de dynamique.

Le frottement est un phénomène qui peut être observé à l'échelle macroscopique présent partout dans le monde réel et dans notre quotidien. Il se retrouve dans toutes les machines mécaniques, dans les ascenseurs, dans les voitures (roues, freins..), dans les maisons (charnières, tuyaux, robinets), dans les jonctions prothétiques, etc...

Les effets indésirables du frottement sont d'une part la perte d'énergie, qui réduit la performance d'une machine, et d'autre part l'usure, qui provoque le dysfonctionnement et la ruine de la machine elle-même [2].

I.2 La lubrification

Le frottement a un impact énorme sur la consommation d'énergie globale. Environ un tiers de l'énergie mondiale est consommé pour faire face aux forces de friction sous diverses formes. Au surplus de ce coût, il y a celui de l'usure des matériaux qui suit. Les défaillances provoquées par cette dernière représentent 30% du total des dysfonctionnements [3]. En France, au vu des études réalisées pour l'année 1994 par le 'Centre Technique des Industries Mécaniques', il apparaît que le coût global pour le

pays du fait des dommages dus à l'usure était d'environ 164 milliards de francs, soit approximativement 25 milliards d'euros aujourd'hui [4].

Dans tous les pays industrialisés, le seul coût de l'énergie dissipée par frottement représente entre 1,5 et 3% du propre PNB [3].

Au vu de ces données, il est patent que les recherches en tribologie afin de comprendre et d'améliorer les interactions entre les surfaces en contact, sont essentielles pour réduire à l'avenir les pertes d'énergie et dans le même temps l'usure des matériaux.

Les lubrifiants sont des matériaux solides, liquides, pâteux ou gazeux qui sont introduits entre les surfaces en contact pour baisser le frottement et faciliter le glissement entre les surfaces, afin de réduire à la fois la perte d'énergie, l'usure des surfaces et la surchauffe.

Le paramètre représentatif du frottement entre deux surfaces en contact est le coefficient de frottement, noté μ , qui est défini comme le rapport entre la force de frottement F_F qui s'oppose au glissement une surface par rapport à l'autre et la charge normale F_N appliquée au contact.

En 1902 Richard Stribeck a obtenu expérimentalement, pour les lubrifiants liquides la courbe d'évolution du coefficient de frottement μ en fonction des paramètres qui contrôlent la lubrification: la vitesse de glissement des surfaces en contact, la viscosité du lubrifiant et la charge normale appliquée au contact (Fig 1.2). La courbe de Stribeck, permet de distinguer quatre régimes différents de lubrification [5] :

- **Le régime hydrodynamique**, caractérisé par la présence d'un film lubrifiant d'épaisseur comprise entre 1 à 100 μm empêchant tout contact direct entre les surfaces. La charge normale appliquée est entièrement supportée par le film lubrifiant et la pression dans l'interface de glissement est de l'ordre de quelques megapascal, pouvant entraîner une faible déformation élastique des surfaces. L'usure est quasiment nulle et le coefficient de frottement est faible, compris entre 0,01 et 0,1 dont la valeur est dépendante des propriétés visqueuses du lubrifiant. On retrouve en particulier ce régime dans les paliers lisses.

- **Le régime élasto hydrodynamique**, caractérisé par la présence d'un film

lubrifiant mince d'épaisseur comprise entre 0,1 et 1 μm séparant toujours totalement les surfaces frottantes. La charge normale appliquée au contact est supportée par le film lubrifiant, conduisant à des pressions maximales dans le contact élevées (0,5 à 5 GPa) et produisant des déformations élastiques importantes des surfaces en contact. L'usure reste faible et le coefficient de frottement compris entre 0,001 et 0,1 dépend entre autres des propriétés visqueuses et piézo-visqueuses du lubrifiant. Ce régime est associé à des contacts non conformes, impliquant des points ou lignes de contact par exemple au niveau de roulements à billes ou à aiguilles, de systèmes cames - poussoir...

- **Le régime mixte**, caractérisé par une épaisseur moyenne du film lubrifiant comprise entre 5 et 100 nm, insuffisante pour éviter les contacts entre les aspérités des surfaces frottantes. La charge normale appliquée au contact est supportée à la fois par le film et les aspérités en contact transitoires. L'usure devient importante et le coefficient de frottement dépend des fractions de surface en contact limite (contact entre les aspérités) et en contact fluide (élastohydrodynamique). Le frottement et l'usure dépendent à la fois des propriétés piézo-visqueuses du lubrifiant et de la présence dans sa formulation d'additifs réducteurs de frottement et d'usure.

- **Le régime limite**, régime le plus sévère. Il est caractérisé par l'absence d'un film de lubrifiant liquide entre les surfaces frottantes. Les surfaces sont en contact intime, les pressions de contact sont élevées et conduisent à la déformation élastique ou plastique du contact selon les propriétés mécaniques des matériaux en contact et la charge supportée. L'usure est très importante et le coefficient de frottement élevé (0,05 à 1) dépendant entre autres de la nature et des propriétés des matériaux en contact. Dans ce régime l'usure et le frottement peuvent être contrôlés par incorporation dans le lubrifiant d'additifs réducteurs d'usure et de frottement.

Les régimes mixte et limite sont rencontrés dans les phases de démarrage de la plupart des systèmes mécaniques où la vitesse de glissement passe de 0 à sa valeur permanente (roulements à billes, engrenages...), au niveau de systèmes animés de mouvements alternatifs tel le contact entre segment et chemise aux points morts haut et bas, par exemple.

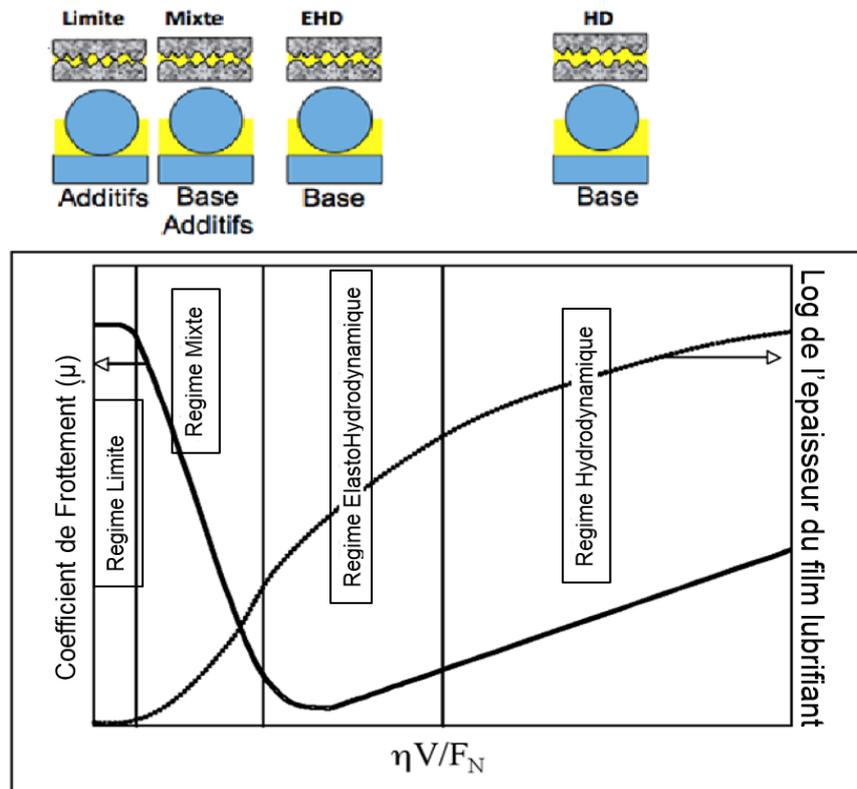


Figure 1.2 La courbe de Stribeck présente l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de Sommerfeld ($\eta v/F_N$). Quatre régimes de lubrification peuvent être distingués : limite, mixte, élastohydrodynamique et hydrodynamique.

Dans le monde, environ 42 millions de tonnes de lubrifiants sont utilisés chaque année, ce qui représente 1,1% de la consommation mondiale de pétrole [5].

Dans l'Union européenne, 5 millions de tonnes de ces lubrifiants sont exploités, dont 40% sont dédiés aux huiles pour moteur [5].

La nouvelle Règlementation Environnementale Européenne sur les produits chimiques, 'Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals' de 2010 suggère de réduire l'utilisation de substances toxiques dans les lubrifiants. Dès lors, les produits soufrés et phosphorés, qui composent beaucoup de lubrifiants, sont proscrits.

On se soucie donc de plus en plus de trouver de nouveaux types de lubrifiants, non seulement plus efficaces, mais aussi moins nocifs pour l'Homme et l'environnement.

I.3 Les nanoparticules : de nouveaux additifs pour lubrifiants.

Les additifs moléculaires tels que le dialkyl dithiophosphate de zinc (DTPZn), ou le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC), utilisés depuis des décennies comme additifs dans les lubrifiants liquides afin de réduire le frottement et l'usure dans les régimes de lubrification limite et mixte, se sont révélés particulièrement performants en particulier dans les mécanismes dont les pièces sont réalisées en alliages ferreux [6].

Leurs propriétés anti-usure et réductrice de frottement sont associées à la formation d'un film sur les surfaces en contact, encore appelé tribofilm ou troisième corps, résultant de réactions chimiques avec les surfaces frottantes dans les conditions physiques du contact en glissement. Cette particularité du mécanisme d'action de ces additifs conduit ainsi à plusieurs limitations d'efficacité, dont les principales sont les suivantes :

- du fait des cinétiques de réaction entre les additifs et les surfaces, la formation du tribofilm n'est pas instantanée, lors de la période de formation de ce film, encore appelée période d'induction, les surfaces en contact subissent une usure sévère.
- la nécessité de réactions chimiques avec les surfaces, souvent thermo-activées, c'est-à-dire nécessitant une température minimale pour se produire, rend ces additifs peu efficaces lorsqu'ils sont utilisés à température ambiante et inefficaces dans le cas de contact entre matériaux non réactifs avec les additifs (céramiques, chrome...).
- l'action de ces additifs est profondément modifiée (amoindrie) en présence d'eau et de composés initiateurs de corrosion présents dans nos régions (climat insulaire équatorial/tropical humide).

Afin de pallier les limitations des additifs moléculaires conventionnels, de nouvelles stratégies d'additivation et donc de nouveaux additifs réducteurs de frottement et d'usure ont été développées depuis une trentaine d'années [7, 8]. Il s'agit de stratégies utilisant des nanoparticules solides mises en dispersion stable dans la base lubrifiante liquide et permettant la formation instantanée d'un tribofilm

réducteur de frottement et/ou d'usure, dans les conditions physiques de l'interface tribologique, sans réaction chimique avec les surfaces en contact. Les nanoparticules solides utilisées sont soit des nanoparticules de lubrifiants solides, réducteurs de frottement et d'usure intrinsèques tels le graphite, le bisulfure de molybdène, le graphite fluoré [9, 10], soit des nanoparticules de composés précurseurs de phases réductrices de frottement et d'usure tels les nano-oignons de carbone, les micelles ou nanoparticules encapsulées organominérales, les fullerènes inorganiques de type WS_2 , MoS_2 , ... [11 - 15].

La figure 1.3 présente un schéma simplifié du mécanisme d'action des nanoadditifs composés de nanoparticules.

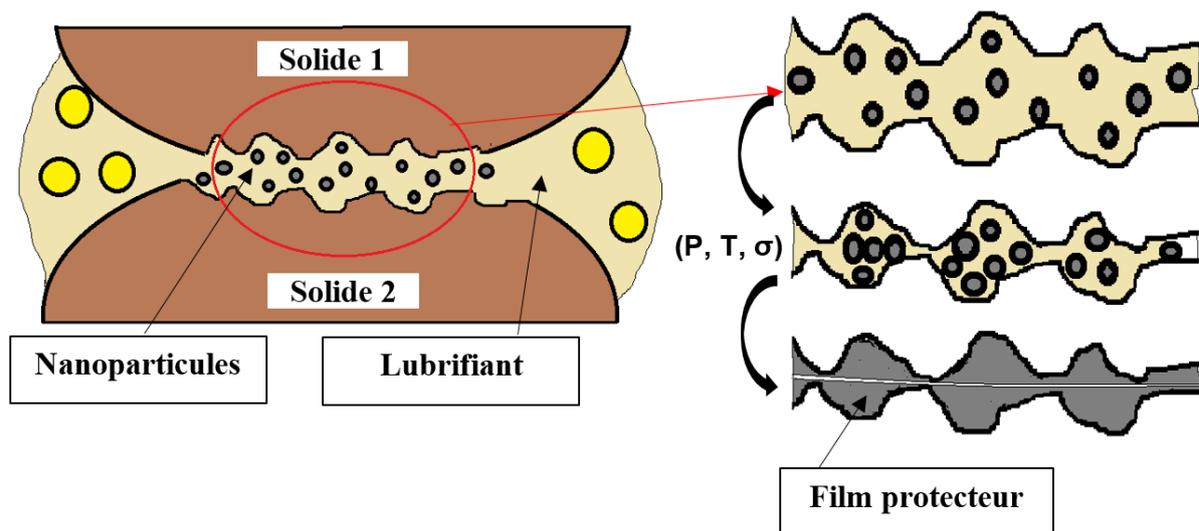


Fig. 1.3 Schéma simplifié de la formation d'un tribofilm par des nano-additifs réducteurs de frottement et d'usure subissant des transformations physicochimiques dans les conditions physiques du contact en glissement [pression (P), température (T) et cisaillement (σ)].

Bien que les mécanismes d'action de ces nouveaux additifs nano-particulaires aient fait l'objet de nombreuses études, ils sont encore incomplètement caractérisés. Les expérimentations conventionnelles, réalisées à l'échelle macroscopique (macro tribologie) et les analyses chimiques et structurales des nanoparticules et des

tribofilms formés en fin d'essai ont permis d'appréhender une partie des étapes des mécanismes d'action pour différents types de nanoparticules. Ces travaux ont mis en évidence la nécessité de connaître le comportement de ces nanoparticules à l'échelle nanométrique à l'interface tribologique en régime de lubrification limite impulsant ainsi le développement des expérimentations à cette échelle (nanotribologie) et en particulier permettant de visualiser en cours de glissement l'interface tribologique (expérimentation *in situ*) [15,16].

I.4 Etat de l'art des expériences tribologiques *in situ* sur les nanoparticules dans les microscopes électroniques.

Afin d'aborder les propriétés tribologiques des « nano-lubrifiants », les premières expérimentations à l'échelle nanométrique ont été réalisées par microscopie à force atomique (AFM), sans visualisation de l'interface de glissement, à l'air ou sous atmosphère contrôlée. Ces expériences ont permis d'obtenir les valeurs quantitatives des différentes forces d'adhésion, normale et tangentielle, mises en jeu au cours du glissement et ainsi de caractériser le comportement du contact tribologique et d'en déduire la contrainte de cisaillement ou le coefficient de frottement [17 - 20]. L'absence de visualisation de l'interface ne permettait pas l'étude du comportement des nanoparticules et donc des mécanismes microscopiques mis en œuvre, dès les premiers instants du glissement, pour l'établissement du film tribologique. Pour combler cette lacune, de nouveaux dispositifs expérimentaux ont été développés afin que, par couplage avec un microscope électronique en transmission, des expériences de nanotribologie puissent être réalisées avec visualisation à l'échelle atomique de l'interface tribologique au cours du glissement (nanotribologie *in situ*).

Plusieurs études des propriétés nano-tribologiques, à l'échelle nanométrique, ont été réalisées *in situ* sur des nanoparticules à l'aide de porte-échantillon pour MET, équipé d'un nano-indenteur [22], dont une représentation schématique est montrée Fig. 1.4.1.

Les mouvements du nano-indenteur sont contrôlés selon les axes Ox , Oy , Oz et l'instrument permet la mesure de la force normale appliquée au contact.

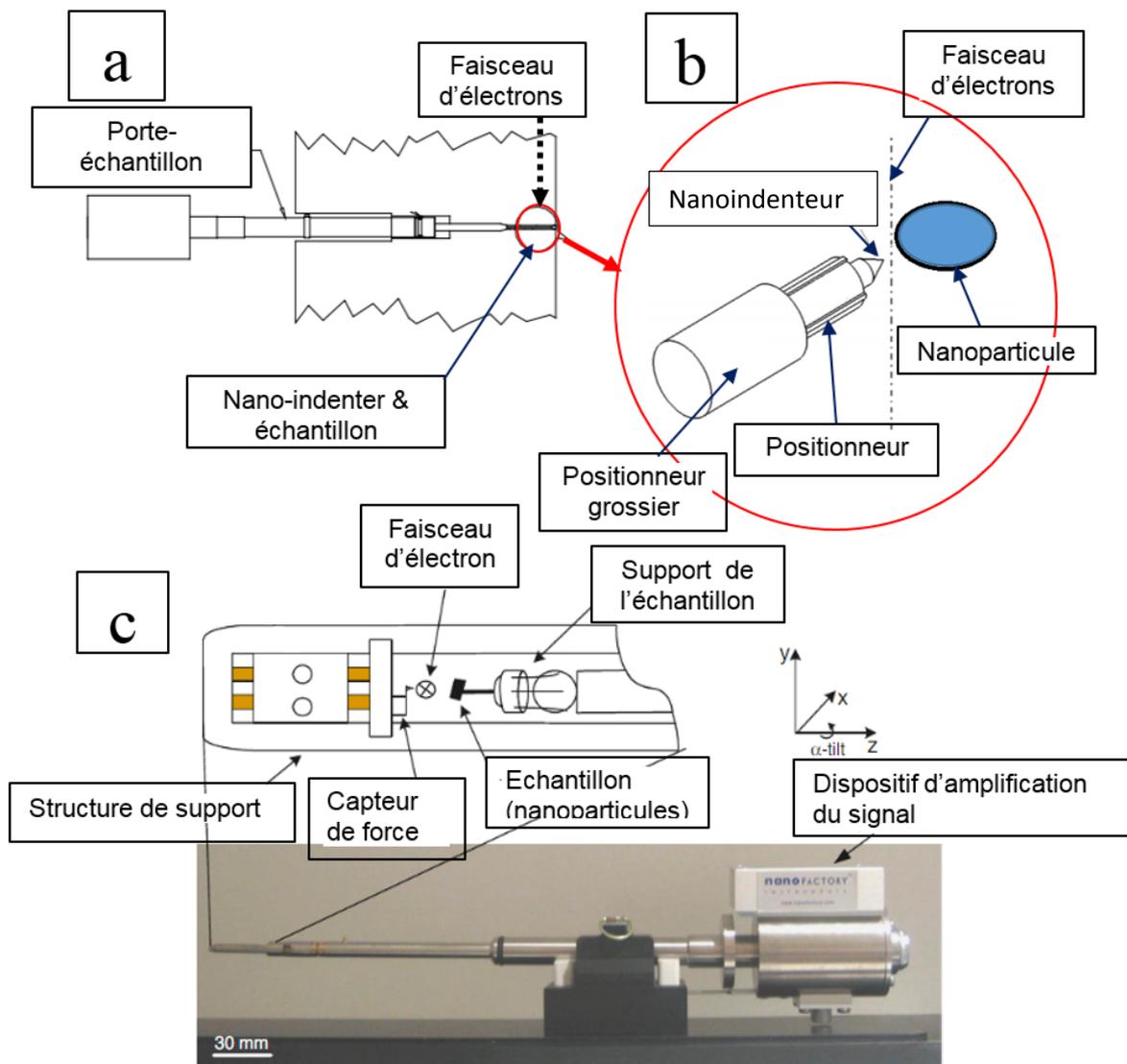


Figure 1.4.1 (a) Schéma du porte-échantillon pour MET équipé de nano-indenteur [22].

(b) Détail du nano-indenteur *in situ* MET et d'une nanoparticule déposée afin d'effectuer les tests tribologiques.

(c) Modèle de porte-échantillon du MET équipé du nano-indenteur Nanofactory Instruments HN200 utilisé pendant les expériences *in situ* de Lahouij et al [15, 22, 23, 24].

Une expérience typique consiste à déposer des nanoparticules sur la tranche d'une lame support mince (lame d'or, lame de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur préparées par FIB, par exemple) fixée sur le porte échantillon du nano-indenteur. Le nano-indenteur introduit dans le MET, permet la visualisation des nanoparticules et de la pointe du nano-indenteur afin de suivre l'approche de la pointe pour la mise en contact de son apex avec la nanoparticule d'intérêt puis l'interface de contact. La pointe est déplacée à l'aide de dispositifs de déplacement « grossier » et « fin ». La force normale appliquée par la pointe sur la nanoparticule peut être modulée par déplacement de la pointe perpendiculairement à la surface de la lame support et mesurée quantitativement (indentation, nano tests de traction / compression). Un mouvement tangentiel à la surface de la lame support peut être appliqué à la pointe afin de solliciter la nanoparticule en cisaillement (expérience de nanotribologie).

Les faibles dimensions (quelques nanomètres), transversales au faisceau d'électrons incidents, de la pointe, de la lame support et des nanoparticules permettent la visualisation de l'interface tribologique par microscopie électronique en transmission et donc de suivre le comportement des particules sous contrainte dans l'interface de glissement.

Une série d'études sur différentes nanoparticules et leurs dérivés (MoS_2 , IF- MoS_2 , IF- MoS_2 -C, WS_2 , IF- WS_2 , suie) sont réalisées par Lahouij et al [15, 21, 22, 23]. Les études montrent le comportement des nanoparticules en contact tribologique avec la surface de la sonde. Ces nanoparticules sont soumises à la charge normale, à des forces de glissement et de cisaillement qui mènent à leur compression et déformation.

La figure 1.4.2 présente l'exfoliation d'une nanoparticule de IF- MoS_2 , obtenue lors d'essais de frottement *in situ* dans le MET de Lahouij et al [22].

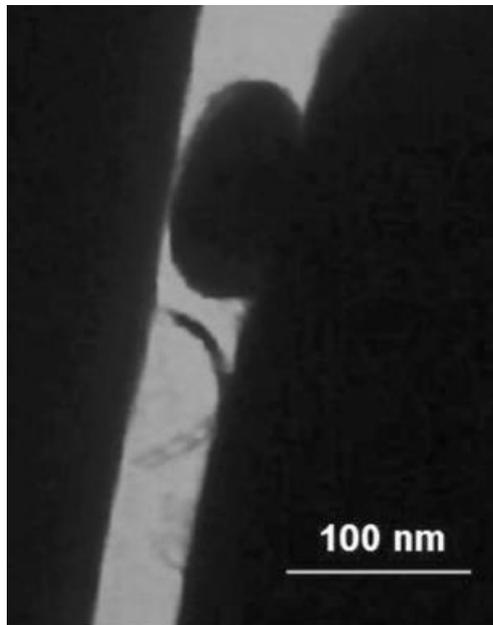


Figure 1.4.2 Image MET : exfoliation d'une nanoparticule d'1T-MoS₂ pendant les tests de frottement [22].

Une première mesure quantitative du coefficient de frottement *in situ* dans le MET a été réalisée sur une nanoparticule de WS₂ par Jenei et Dassenoy [16]. Dans l'expérience est utilisé un dispositif pico-indenteur capable de mesurer des déplacements et des forces normales et latérales appliquées au contact à partir desquelles sont obtenus les coefficients de frottement. Une pointe en diamant est fixée au capteur de force du pico-indenteur. Le contact tribologique a été établi sur une seule nanoparticule WS₂ capturée entre la cale en silicium et la pointe en diamant du capteur de force. Une charge constante est appliquée sur la nanoparticule, et de suite l'extrémité de la pointe a été déplacée latéralement. Le schéma du contact tribologique entre la nanoparticule et la pointe de diamant est représentée en figure 1.4.3.

La figure 1.4.4 présente un schéma du dispositif de mesures des forces normales et latérales ainsi que leur enregistrement au cours de l'expérience de tribologie *in situ*

réalisée sur une nanoparticule de WS₂ [16]. Les coefficients de frottement sont calculés comme le rapport de la force latérale et normale.

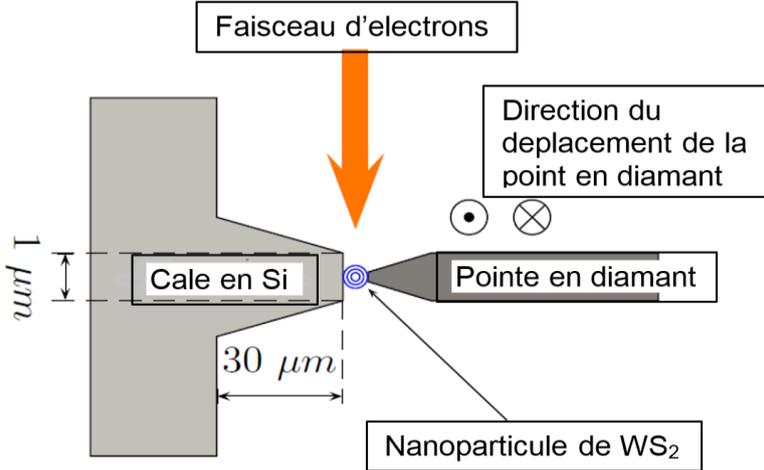


Figure 1.4.3 Schéma du contact tribologique in situ dans le MET pendant l'expérience de mesure des coefficients de frottement de Jenei et Dassenoy [16]. La nanoparticule de WS₂ est capturée entre la cale en Si et l'extrémité libre de la pointe de diamant.

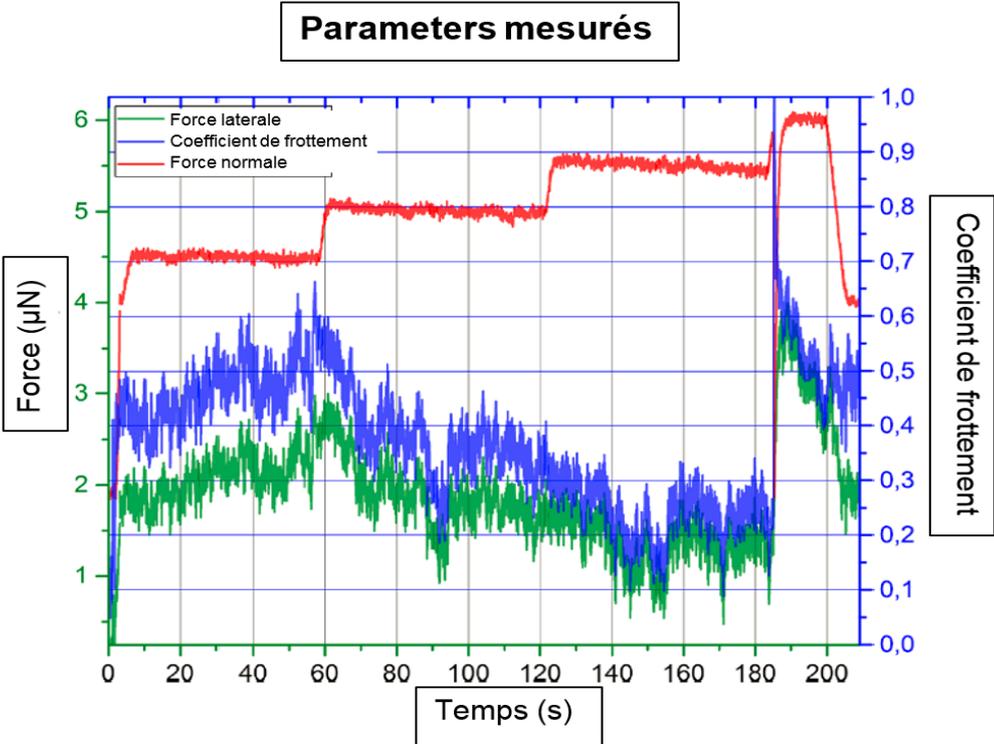


Figure 1.4.4 Représentation graphique des valeurs des forces normales et latérales et des coefficients de frottement enregistrées pendant l'expérience de frottement in situ dans le MET sur la nanoparticule de WS₂ [16].

Les dispositifs à nano-indenteur dans un MET ne permettent pas encore la réalisation d'expérimentations sous atmosphères contrôlées ou en présence de liquide qui, pour les applications les plus nombreuses de la lubrification terrestre, est la phase continue dans laquelle sont dispersés les nanoadditifs. C'est pour atteindre ces objectifs qu'un dispositif spécifique a été développé au sein du Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane (C³MAG).

I.5 Objectifs de la thèse

La nécessité de compléter les études nano tribologiques *in situ* réalisées ou en cours de réalisation sur les nanoparticules sous le vide du microscope en transmission, nous amène à développer, à mettre en œuvre et à caractériser un nouveau dispositif permettant la réalisation de mesures de forces normales et tangentielles et la visualisation de l'interface tribologique au cours d'essais tribologiques à l'échelle nanométrique, sous différentes conditions environnementales contrôlées (pression partielle de gaz de 10⁻⁸ à 2500 Pa, milieu liquide).

Outre ses capacités de réalisation d'expérience de nanotribologie *in situ* avec la visualisation dans le contact, le dispositif doit aussi offrir aux utilisateurs du C³MAG des possibilités :

- de nano-manipulations avec visualisation pour la préparation de nano ou microéchantillons de matériaux minéraux ou biologiques (nano-prélèvement, nano-usinage, nano fragmentation contrôlée...),
- de réalisation d'expériences de traction, compression, flexion, cisaillement aux échelles micrométriques ou nanométriques, sur des particules minérales ou organiques, sur des organismes biologiques...

- de manipuler sous un microscope photonique ou électronique les objets en cours d'examen afin d'en extraire des constituants ou d'éliminer les gangues qui les encapsules par exemple (micro-organismes dans les biofilms, pathogènes encapsulés dans une gangue dure ou gélifiée...)

Cahier des charges du dispositif :

La nécessité de pouvoir visualiser l'interface tribologique avec une résolution nanométrique voire supérieure (atomique) et de réaliser les expériences de nanotribologie sous différentes conditions environnementales contrôlées, de l'ultravide, jusqu'à 2500 Pa, en présence d'un gaz choisi ou en milieu liquide nous a conduit à développer un dispositif qui sera inséré dans un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) équipé d'un détecteur d'électrons transmis permettant la visualisation en mode balayage en transmission (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) de l'interface tribologique.

Ce choix nous impose donc le cahier des charges minimales suivant :

- Les dimensions hors tout du dispositif doivent permettre son insertion et son orientation (rotation, tilt) dans un MEBE ayant une chambre d'observation de 250 mm de diamètre.
- Le dispositif doit être construit en matériau amagnétique et conducteur de l'électricité (alliage 316L, aluminium...) afin de ne pas perturber le faisceau électronique et d'éliminer les effets de charges.
- Les différents composants doivent supporter l'ultravide et résister à la corrosion par l'eau.
- Les bras du dispositif doivent permettre les déplacements de leur extrémité distale dans les trois directions de l'espace.
- Les bras doivent permettre des déplacements millimétriques rapides avec une précision de l'ordre du micromètre et des déplacements nanométriques avec une précision sub-nanométrique.

- L'extrémité distale des bras doit pouvoir être animée d'un mouvement de rotation.
- L'extrémité distale de chaque bras doit recevoir différents supports de nano-outils
- L'interface tribologique doit être placée en position eucentrique
- Le détecteur STEM doit être placé sous le contact tribologique, il doit être rétractable.

Ce cahier des charges nous a conduit à la conception et la réalisation d'un dispositif que nous nommerons nanomanipulateur 9D (9 degrés de liberté) dans la suite du manuscrit.

Idéalement pour des questions de résolution spatiale (résolution atomique) et de haut vide, le MEBE doit être équipé d'un canon à électrons à effet de champ (FEG). Dans ce travail, le nanomanipulateur 9D sera mis en œuvre et testé sur le MEBE quanta 250 FEI du C³MAG équipé d'un canon thermoïonique à filament de tungstène.

I.6 Stratégie de la thèse

Compte tenu des objectifs de la thèse la stratégie développée sera la suivante :

- Conception et construction du nanomanipulateur 9D
- Développement des logiciels de contrôle et d'acquisition des paramètres positions, déplacements, forces
- Installation et test du nanomanipulateur 9D dans le MEBE
- Mise en œuvre de nano outils commerciaux
- Développement et étalonnage de nano-supports et nano-outils peu onéreux et sensibles permettant la mesure des forces normales et latérales
- Développement de différentes méthodes de préparation d'échantillons utilisant les capacités de nanomanipulation du nanomanipulateur 9D

- Mise en œuvre du nanomanipulateur pour la réalisation d'essais de compression, traction et de nanotribologie sur différents types de nanoparticules

II Nanomanipulateur 9D du C³MAG

II.1 Etat de l'art des nanomanipulateurs existants

Les nanomanipulateurs couplés au MEB ont connu une évolution constante ces dernières deux décennies. Plusieurs entreprises à travers le monde sont impliquées dans leur conception et leur développement, telles que Zyvec, Kleindiek, SmarAct, Toronto Nanoinstrumentation et Attocube, ainsi que divers instituts universitaires. Quelques exemples à titre illustratif sont rapportés en figure 2.1 [25,26].

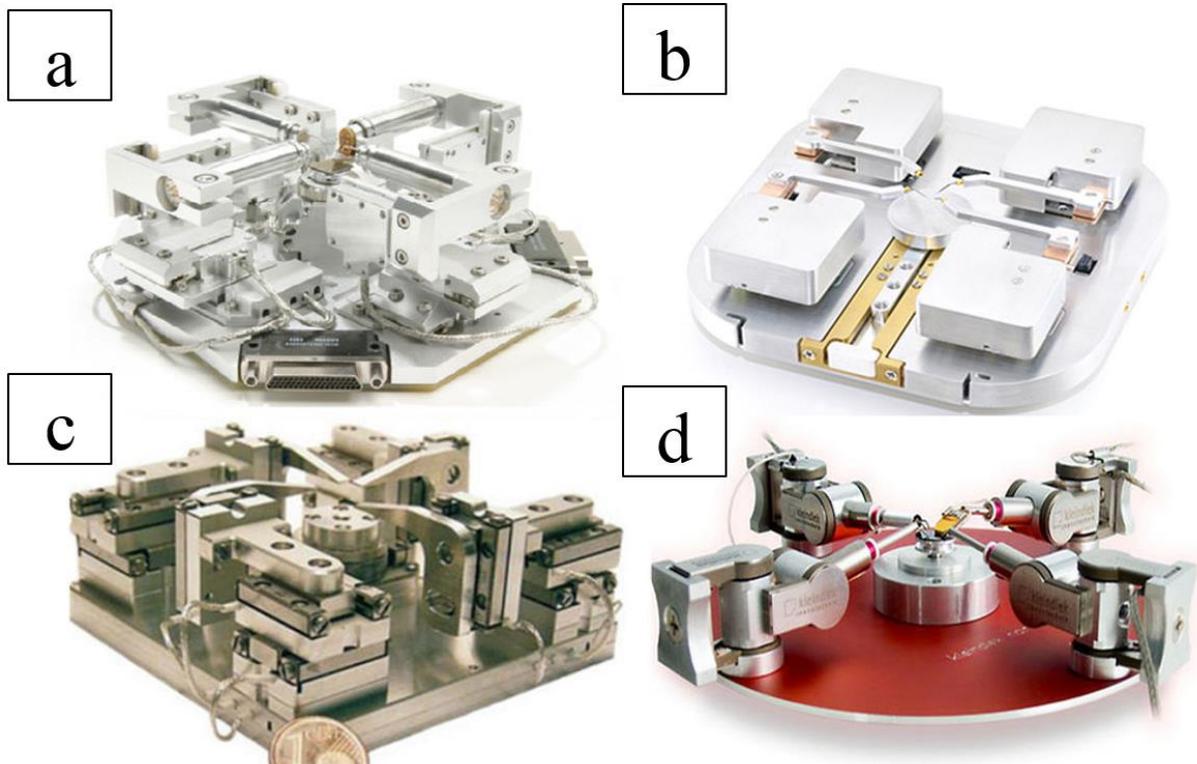


Figure 2.1 Différents types de nanomanipulateurs, in situ dans le MEB développés par Zyvec (a), Lifeforce (b), SmarAct system (c), Kleindiek (d) [25,26].

Afin d'effectuer la nanomanipulation sur l'échantillon, les nanomanipulateurs possèdent un ou plusieurs bras robotiques avec un ou plusieurs degrés de liberté. Leurs bras sont capables d'effectuer des mouvements d'ordre micro ou nanométrique. Chaque degré de liberté de chacun des bras robotiques est contrôlé individuellement.

Le tableau 2.1, Shi et al. [25], présente les principales caractéristiques (vitesse de déplacement, gamme de déplacements, résolution, nombre de degrés de liberté) de différents dispositifs de nanomanipulation de dernière génération disponibles sur le marché.

Dispositif	Vitesse (mm/s)	Gamme de déplacements grossiers (mm)	Gamme de déplacements fins (μm)	Degré de liberté	Résolution depl. grossiers (nm)	Résolution Depl. fins (nm)
Zyvek S100	3	12	50 (X, Y) 10 (Z)	4 unités avec 24 axes	100	5
Xidex Nanobot NX-2000	1	12	5	2 unités avec 6 axes	50	1
Oxford Inst. OmniProbe 400	-	4	-	1 unité avec 4 axes	10	-
TNI LifeForce	>10	10 (X, Y) ; 5 (Z)	30	4 unités avec 12 axes	<100	0.1
Kleindiek MM3A	2	12	-	3	0.5	-
SmarAct SLC	>10	10	1.5	4 unités avec 12 axes	20	1
Imina miBot BT-11	2.5	Illimité (X, Y) 10 (Z)	$4,40 \cdot 10^{-1}$ $7,80 \cdot 10^{-1}$	4	40	0.5

Tableau 2.1 Caractéristiques de différents dispositifs de nanomanipulation de dernière génération, disponibles sur le marché [25].

Les nanomanipulateurs sur le marché permettent de répondre à une série d'exigences requises pour les types d'expériences que nous souhaitons réaliser.

En particulier, ils répondent à toutes les exigences de nanomanipulation des nanoparticules. Ils sont capables d'effectuer des tests de frottement qualitatifs et peuvent mesurer des charges appliquées au contact.

Cependant, ces dispositifs ne permettent pas:

- De mesurer simultanément les forces normales et latérales appliquées au contact

- D'observer l'interface tribologique en cours de glissement en mode électrons transmis.
- De générer en mode contrôlé, à l'échelle nanométrique, des frottements sur des distances nanométriques à la surface de l'échantillon, pour une pluralité de configurations géométriques de contact.

II.2 Design du nanomanipulateur 9D

Le nanomanipulateur 9D, dont une photographie est présentée sur la figure 2.2.1, a été conçu, développé et réalisé au sein du C³MAG par le professeur Jean-Louis Mansot et l'ingénieur Yves Bercion et fait l'objet d'un brevet d'invention déposé en décembre 2017. Il a été assemblé par la société allemande SmarAct, auprès de laquelle ont été achetées les platines de déplacement unidirectionnelles et les platines rotatives animées par des systèmes piézo inertiels qui permettent des déplacements du millimètre au nanomètre avec des précisions de positionnement dans la gamme du micromètre au nanomètre.

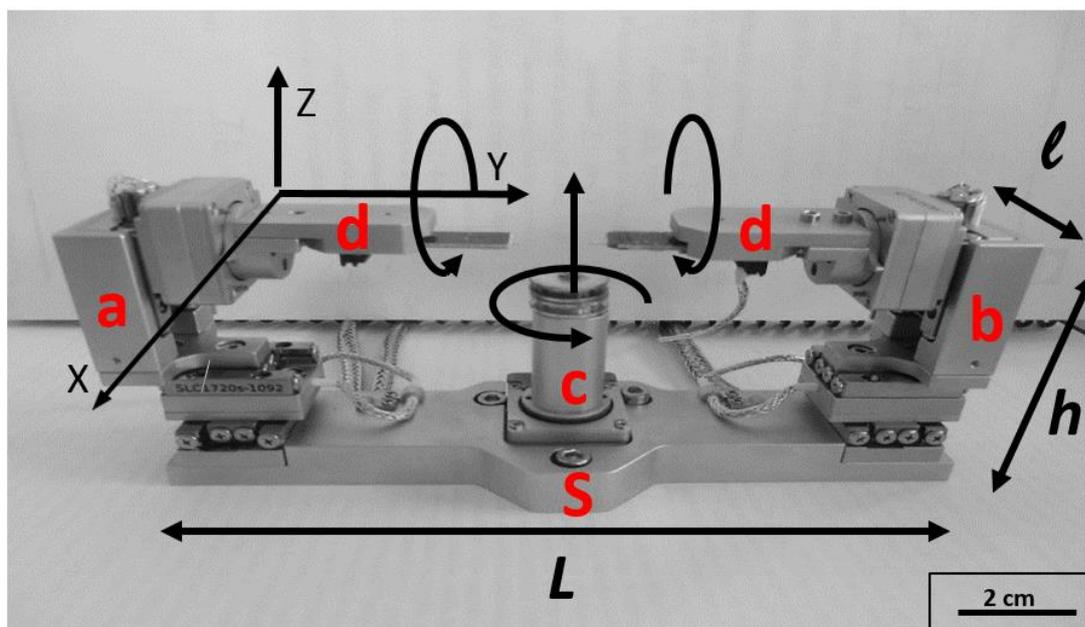


Figure 2.2.1 : Photographie du Nanomanipulateur 9D du C³MAG. Il est constitué de 2 bras articulés a et b et d'un support d'échantillon amovible c placé entre les deux bras fixés sur un socle commun S. L'extrémité libre de chaque bras, qui peut être équipée de différents porte outils d et outils, peut décrire des mouvements selon les 3 directions de l'espace et subir une rotation autour de l'axe horizontale. L'extrémité du support amovible peut être animée d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical. Le dispositif possède ainsi 9 degrés de liberté : quatre sur chacun des bras et un pour le porte-échantillon amovible. Ses dimensions sont (L x l x h) 13,5 cm x 3,6 cm x 6,1 cm.

Le nanomanipulateur est constitué de 2 bras articulés (notés a et b sur la figure 2.2.1) fixés sur un socle commun S et d'un support d'échantillon amovible (noté c), placé à égale distance entre les deux bras, placé sur une platine rotative solidaire de S. L'extrémité libre de chaque bras est équipée d'un porte outil (noté d), lequel peut être équipé de différents outils. L'extrémité libre de chaque bras peut décrire des mouvements selon les 3 directions de l'espace et subir une rotation autour de l'axe horizontale. Le support amovible peut être animé d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical. Le dispositif possède ainsi 9 degrés de liberté : quatre pour chacun des bras et un pour le porte-échantillon amovible.

Le nanomanipulateur a une longueur (notée L) de 13,5 cm, une largeur (notée l) de 3,6 cm et une hauteur (notée h) de 6,1 cm. Dans la suite du mémoire les axes (Ox,

Oy , Oz) de notre repère seront tels que l sera colinéaire à Ox , L sera colinéaire à Oy et h colinéaire à Oz .

Les bras

Chacun des bras est composé de 3 platines de déplacement en translation unidirectionnelle et d'une platine de rotation, animées chacune par des dispositifs piézo-inertiels. Les platines de déplacement unidirectionnel sont assemblées de manière à obtenir des mouvements de l'extrémité libre de chaque bras selon les trois directions de l'espace. La gamme de déplacement de chaque platine s'étend de quelques nanomètres à 5 millimètres avec des vitesses de déplacements respectives comprises entre quelques nanomètres par seconde à quelques centaines de micromètres par seconde et des précisions de positionnement de l'ordre du nanomètre pour les déplacements nanométriques et du micromètre pour les grands déplacements [27].

Les platines de rotation permettent une rotation autour de l'axe Oy d'une amplitude maximale limitée à $\pm 45^\circ$. Les vitesses de rotations sont comprises entre quelques degrés par seconde et quelques millidegrés par seconde avec des précisions de positionnement de $0,1^\circ$ à $0,001^\circ$ [28].

Le support amovible

Le support amovible C, de forme cylindrique, de diamètre 1,2 cm et de longueur 2,2 cm, est placé sur une platine rotative, d'axe de rotation vertical, fixée sur le support commun S à égale distance du point de fixation de chacun des bras S. Le porte échantillon amovible C peut être animée d'un mouvement de rotation continu, sa platine support rotative présente les mêmes gammes de vitesse et de précision de déplacement que les platines rotatives des bras articulés.

Tous les mouvements des platines en rotation ou en translation sont générés par des actuateurs piézoélectriques inertiels permettant deux modes de fonctionnement :

- pour les rotations et les déplacements de grande amplitude à des vitesses élevées, les actuateurs fonctionnent suivant le mode « stick-slip ».

- pour les rotations et les déplacements unidirectionnels de petites amplitudes ils fonctionnent par extension du quartz piézoélectrique sous l'action de la différence de potentiel électrique appliquée. Dans la limite de la gamme utilisée, allant de -100 à +100 V, l'amplitude d'extension du quartz piézoélectrique conduit pour les platines en translation à un déplacement maximum de 1,5 μm et pour les platines rotatives à une rotation maximale de 3 millidegrés.

Les porte-outils

Plusieurs types de porte-outils ont été développés afin de réaliser les différentes expériences de nano-manipulations et nano-caractérisations mécaniques ou tribologiques relatées dans ce mémoire :

- des porte-outils horizontaux (Fig. 2.2.2 a) permettant un positionnement des nano-outils colinéairement à Oy , principalement utilisés pour les expériences de nano-caractérisations.
- des porte-outils permettant une inclinaison des nano-outils selon un angle de 15° par rapport à l'horizontale (Fig. 2.2.2 b) afin de permettre la manipulation de nano-objets déposés sur le porte échantillon central C. Ces nano-outils permettent ainsi de préparer de façon contrôlée les nano-échantillons et de les disposer sur les nano-suppports utilisés pour les nano-caractérisations.
- Des porte-outils complémentaires (Fig. 2.2.3 a) permettent de positionner les nano-outils colinéairement à Ox .

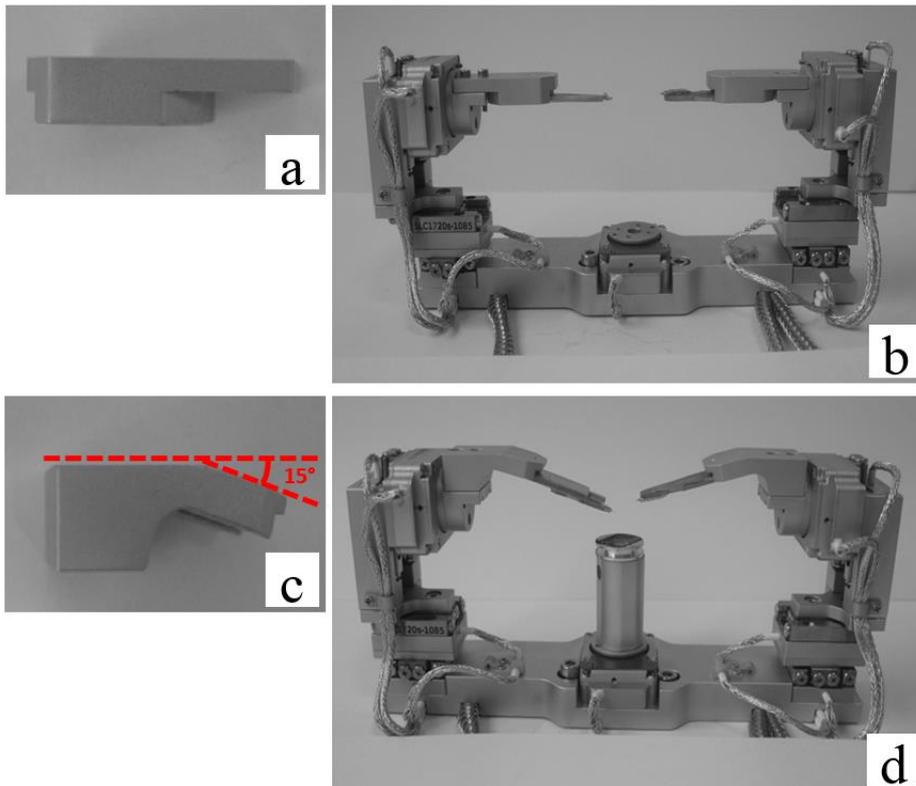


Figure 2.2.2 : (a) et (b) Porte-outils horizontaux permettant un positionnement des nano-outils colinéairement à Oy utilisés pour les expériences de nano-caractérisations.

(c) et (d) Porte-outils présentant une inclinaison des nano-outils selon un angle de 15° par rapport à l'horizontale afin de permettre la manipulation de nano-objets déposés sur le porte échantillon central et ainsi de préparer de façon contrôlée les nano-échantillons et les disposer sur les nano-supports utilisés pour les nano-caractérisations.

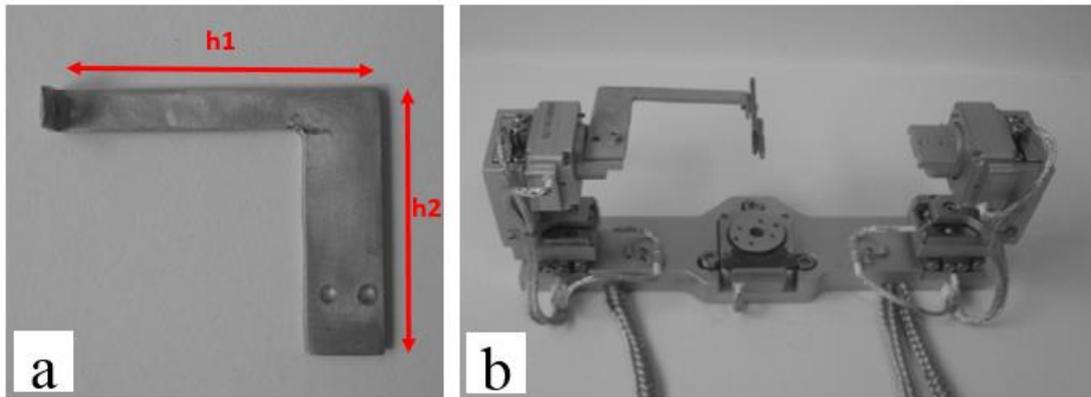


Figure 2.2.3 : (a) Porte-outils complémentaires permettant de positionner les nano-outils colinéairement à Ox (b). Ses dimensions sont ($h1 \times h2$) 3,9 cm x 3,0 cm.

Alimentation des capteurs et platines de translation et de rotation

L'alimentation, les commandes de pilotage, et le système de collecte de mesures du nanotribomètre se trouvent à l'extérieur du MEB. L'alimentation du nanomanipulateur 9D installé à l'intérieur du MEB est réalisée par des passages électriques étanches placés sur une bride en acier dont l'épaisseur permet de stopper les rayonnements X produits à l'intérieur du MEB (Fig. 2.2.4).



Figure 2.2.4 Bride en acier équipée de passages électriques de l'intérieur du MEB à l'extérieur. Son épaisseur permet d'arrêter les rayonnements X issus de l'intérieur de la chambre d'observation.

Le nanomanipulateur 9D installé sur la platine du support du MEBE Quanta 250 FEI est présenté sur la figure 2.2.5.

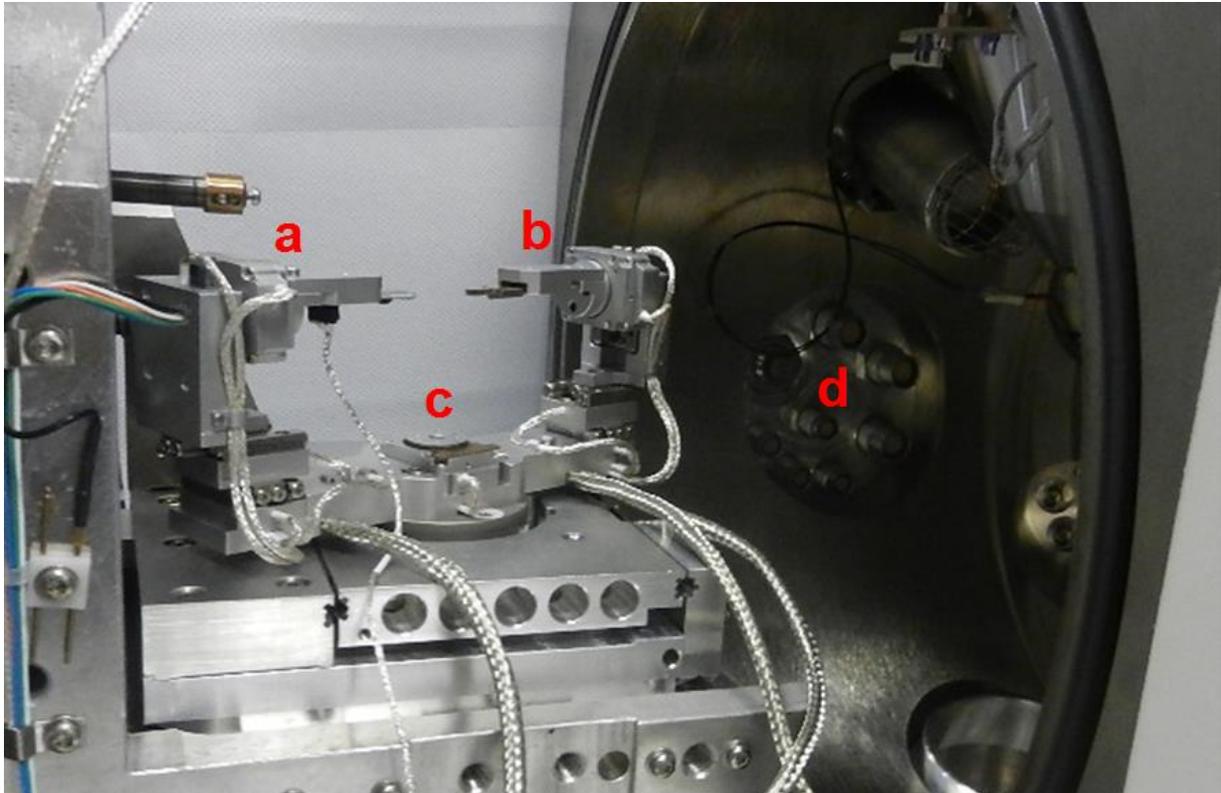


Figure 2.2.5 : Nanomanipulateur 9D inséré dans le MEBE Quanta 250 FEI. On distingue les bras de l'instrument (a et b), la platine rotative du porte échantillon sans le porte échantillon amovible (c) et la bride en acier portant les passages des câbles électriques d'alimentation et de contrôle (d).

Programme de contrôle et d'acquisition

Le programme de contrôle du nanomanipulateur 9D et d'acquisition des données (Annexe 1) ont été élaborés par le Dr. Ph. Bilas, en utilisant la plateforme logicielle LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench), développée par la société américaine National Instruments Corporation.

II.2.1 Les modes d'imagerie en microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage exploite les interactions entre les électrons et la matière. Elle permet de visualiser la morphologie et d'acquérir des signaux caractéristiques de la composition chimique des matériaux étudiés. Les principales interactions électron-matière sont schématiquement représentées en Fig. 2.2.1.1.

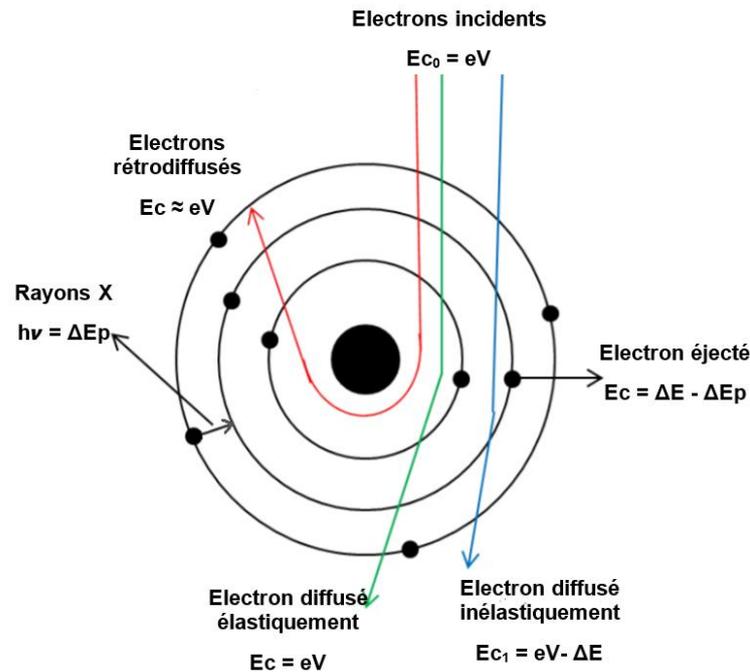


Figure 2.2.1.1 Représentation schématique des processus d'interaction entre des électrons incidents et un atome de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage analytique permet les visualisations utilisant, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis (sans interaction, diffusés élastiquement et inélastiquement) et les rayons X.

Les modes d'imagerie utilisés

Une représentation schématique d'un MEB est présentée sur la Fig. 2.2.1.2. L'acquisition des images en MEB est réalisée de manière séquentielle.

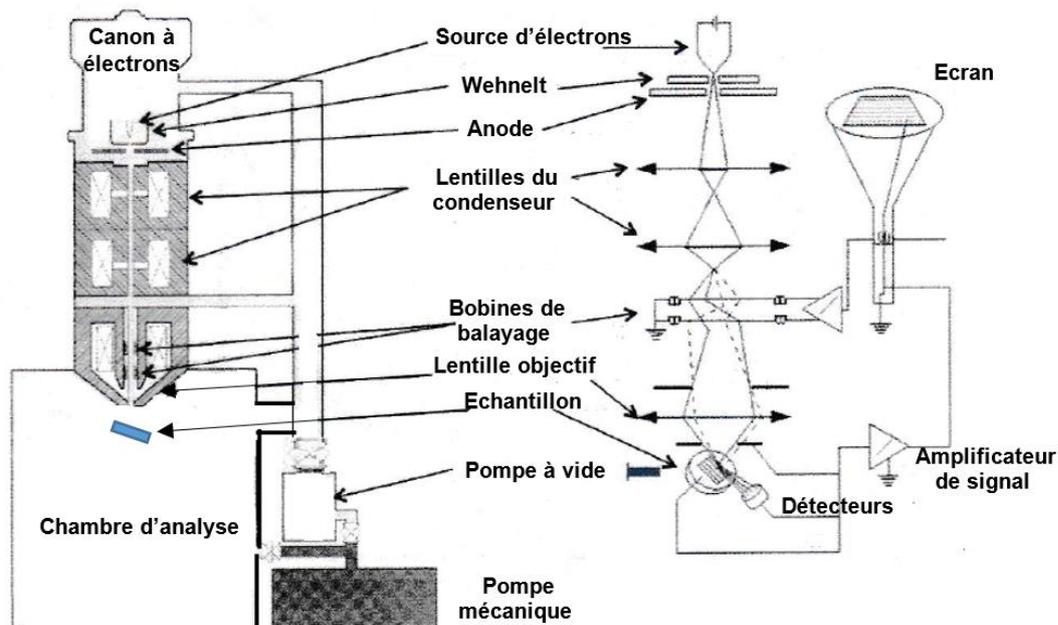


Figure 2.2.1.2 représentation schématique d'un microscope électronique à balayage montrant les différents éléments qui le compose et le principe d'acquisition des images par balayage généré par les bobines de balayage (ou déflectrices) placées avant la lentille objective.

Le faisceau d'électrons incidents émis par le canon est focalisé par la lentille objective, sous forme d'une sonde de petit diamètre (quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) à la surface de l'échantillon, placé dans la chambre d'observation dans le plan focal image de la lentille objective. Les bobines déflectrices (ou de balayage), placées avant la lentille objective, permettent l'inclinaison du faisceau sur la face d'entrée de la lentille objective et donc le déplacement (balayage) de la sonde dans son plan focal image correspondant à la position de la surface de l'échantillon. Les particules émises ou transmises par l'échantillon (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, photons X) sont collectées pour chaque position de la sonde et, après amplification, les signaux correspondants sont affichés sur un écran pour lequel le balayage est synchronisé avec celui de la sonde.

Dans le cas du microscope Quanta 250, les électrons émis par le canon peuvent avoir une énergie cinétique comprise entre 500 électrons volts (eV) et 30 keV dépendant de la différence de potentiel (500 V à 30 kV) appliquée entre le filament et l'anode accélératrice. Cette énergie incidente gouvernera la profondeur de pénétration des

électrons incidents dans l'échantillon. Cette profondeur sera d'autant plus grande que l'énergie cinétique des électrons incidents sera élevée.

Imagerie en électrons secondaires (SE)

Les électrons secondaires (SE pour Secondary Electron) sont le résultat des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique des atomes de l'échantillon (Fig 2.2.1.1). Lors de cette interaction, un électron incident transfère un quantum d'énergie à un électron du cortège pouvant conduire à son éjection quasi orthogonalement à la direction de propagation de l'électron incident avec une énergie cinétique comprise entre 0 et quelques dizaines d'électron-volts d'énergie. Du fait de leur faible énergie cinétique, les SE ont un libre parcours moyen très faible (≈ 10 nm) dans l'échantillon et sont donc émis par la zone proche de la surface de l'échantillon. L'émission des SE est très sensible au relief de la surface de l'échantillon et l'imagerie correspondante permet de visualiser la topographie/ morphologie superficielle de l'échantillon.

Imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE)

Les électrons rétrodiffusés (BSE pour Back Scattered Electron) sont des électrons primaires ayant subi une rétrodiffusion élastique résultant de l'interaction coulombienne attractive entre le noyau d'un atome et un électron incident. Lors de cette interaction, le BSE perd une petite quantité d'énergie correspondant à l'émission d'un rayonnement continu de freinage (Bremsstrahlung) que subissent toutes les particules chargées lorsqu'elles sont accélérées. L'énergie cinétique des BSE est proche de l'énergie cinétique des électrons incidents, leur libre parcours moyen dans l'échantillon est très supérieure à celui des SE et ils sont ainsi émis d'une profondeur plus importante (≈ 500 nm).

La force coulombienne attractive exercée par le noyau sur l'électron incident dépend de la charge Ze du noyau selon la relation:

$$\mathbf{F} = \frac{-Z e^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \quad (2 - 1)$$

avec Z numéro atomique de l'atome, e charge de l'électron, d paramètre d'impact correspondant à la distance séparant électrons primaires et le noyau de l'atome et ϵ_0 permittivité diélectrique du vide. Les contrastes des images acquises en BSE sont associés au numéro atomique des éléments constituant l'échantillon, les zones claires, les plus émettrices de BSE, correspondant aux zones constituées d'éléments de numéro atomique élevé, les zones sombres, les moins émettrices de BSE, sont associées à la présence d'éléments de faible numéro atomique.

Spectrométrie d'émission X et cartographie élémentaire

Les atomes ionisés sous l'impact du faisceau d'électrons incidents vont spontanément revenir à l'état fondamental par des transitions électroniques internes des niveaux périphériques vers le niveau ayant perdu un électron lors de l'interaction inélastique. Chaque transition électronique conduit à l'émission d'un photon dont l'énergie dépend de la différence d'énergie entre le niveau électronique initial et le niveau électronique final (Fig. 2.2.1.1). Les niveaux électroniques de chaque élément étant parfaitement quantifiés, les photons X émis lors du processus de désexcitation sont caractéristiques de l'élément émetteur. Le spectre de rayons X collecté est donc caractéristique de la composition élémentaire de l'échantillon. Les images en rayons X caractéristiques, obtenues en sélectionnant, dans les spectres acquis point par point lors du balayage de la sonde à la surface de l'échantillon, les photons correspondant à une énergie caractéristique, permettent de visualiser les distributions des différents éléments dans les échantillons.

Imagerie en électrons transmis

Un échantillon d'épaisseur suffisamment mince (<500 nm), peut être traversé par les électrons incidents (Fig. 2.2.1.2). Les électrons peuvent être transmis sans interaction, diffusés élastiquement (interaction coulombienne avec les noyaux des atomes) ou inélastiquement (interactions inélastiques avec les électrons des cortèges atomiques). Les angles de diffusion dépendent de la composition (numéro atomique des atomes

présents dans l'échantillon), de la structure de l'échantillon, de son épaisseur et de l'énergie cinétique des électrons incidents.

Les différents électrons transmis et diffusés, collectés point par point lors du balayage via un détecteur STEM placé après l'échantillon, permettent de constituer des images en électrons transmis sans interaction (image STEM en champ clair ou STEM BF pour « Scanning Transmission Electron Microscopy Bright Field »), diffusés à petits angles (image STEM en champ noir ou STEM DF pour « STEM Dark Field ») et diffusés à grands angles (image en fond noir à grand angle ou STEM HAADF pour « High Angle Annular Dark Field ») (Fig. 2.2.1.3).

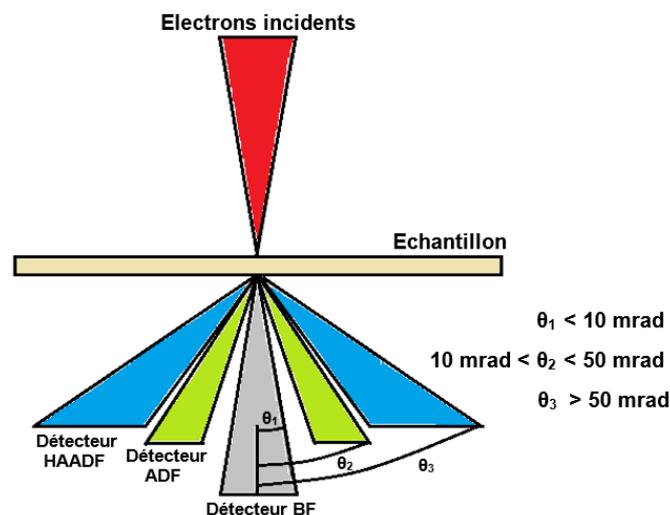


Fig. 2.2.1.3 Détecteurs STEM BF, ADF et HAADF et leurs plages angulaires de diffusion des électrons pour chaque détecteur.

Le signal du détecteur STEM-BF est composé par les électrons transmis sans interaction ou faiblement diffusés (angle de diffusion $< 10 \text{ mrad}$). Les zones composées d'atomes de Z élevés et les zones cristallines apparaissent en sombre les zones composées d'atomes de Z faibles ou de structure amorphe apparaissent en clair.

Le détecteur STEM-ADF collecte les électrons diffusés élastiquement selon un angle compris entre 10 et 50 mrad. Les zones composées d'atomes de Z élevés ou de structure cristalline apparaissent en clair les zones composées d'atomes de Z faibles ou de structure amorphe apparaissent en sombre.

Le détecteur STEM-HAADF collecte les électrons qui sont diffusés avec des grands angles (> 50 milliradians). Ces électrons sont diffusés par les atomes de Z élevés. Le signal du HAADF est directement proportionnel à la densité de l'échantillon, à son épaisseur et à la valeur de $Z^{3/2}$. Les images obtenues présentent un contraste de numéro atomique.

II.2.2 Couplage du nanotribomètre avec le détecteur STEM

Pour les imageries en mode électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE), le contact entre les outils de nano-manipulation / nano-mesures doit être placé dans le plan xOy sur l'axe optique du microscope à une distance comprise entre 2 mm et 30 mm de la pièce polaire de la lentille objectif, et de préférence à 10 mm pour les manipulations nécessitant des analyses et imageries par spectrométrie d'émission X (EDS).

Pour les imageries en électrons transmis (champ clair, champ noir annulaire, HAADF) utilisant le détecteur STEM, la zone étudiée doit être placée sur l'axe optique du microscope entre 2 et 17 mm de la pièce polaire de la lentille objectif (Fig. 2.2.2.1) afin d'introduire sans dommage le détecteur STEM sous l'échantillon ou le contact étudié.

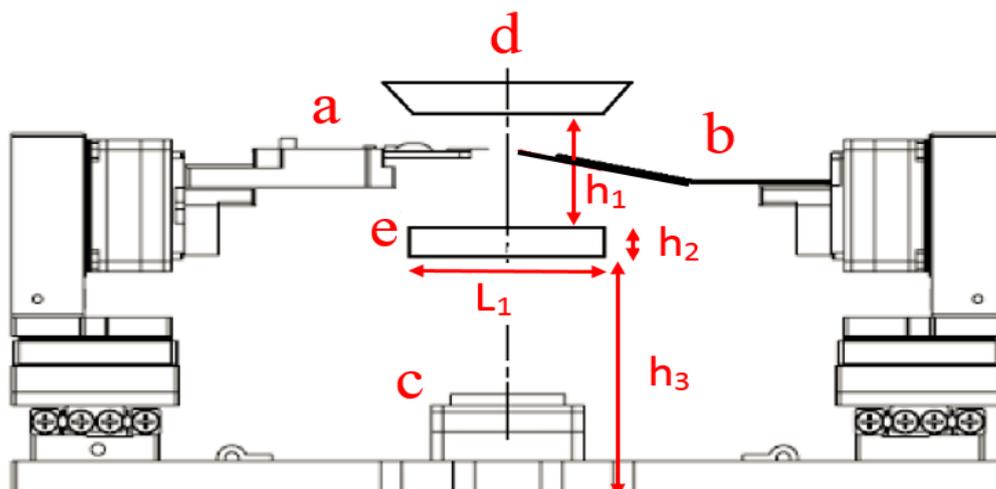


Figure 2.2.2.1 Représentation du nanomanipulateur 9D avec le détecteur STEM est inséré sous les outils de manipulation a et b. Le porte-échantillon amovible initialement solidaire de la platine rotative c a été retiré. Dans la configuration de nanotribomètre,

le contact entre les nano outils sera placé sur l'axe optique du microscope au niveau du plan focal image de la lentille objectif d. Les dimensions imposées par le MEB : $h_1 = 17 \text{ mm}$; $h_2 = 5 \text{ mm}$; $h_3 = 36 \text{ mm}$; $L_1 = 26 \text{ mm}$.

II.3 Nanoparticules étudiées

Quatre types de nanoparticules ont fait l'objet d'expérimentations en utilisant le nanomanipulateur 9D :

- des nanoparticules de graphite exfolié préparées à partir de graphite expansé distribué par la société TIMCAL
- un mélange de nano-disques (CND-A), de nano-cônes (CNC-A) et de carbon blacks (CBA) de carbone « amorphes » dans les proportions CND-A 70%, CNC-A 20% et CB-A 10% distribué par la société N-Tec
- un mélange de nano-disques (CND-G) et des nano-cônes (CNC-G) de carbone « graphitisé » dans les proportions CND-G 70%, CNC-G 20% et CB-G 10%, distribué par la société N-Tec
- des nano-billes de noirs de carbone graphitisé et partiellement fluoré synthétisés par l'ICCF de Clermont-Ferrand.

Les nanoparticules de graphite exfoliées sont obtenues par dispersion de graphite expansé dans de l'éthanol sous ultrason. Le graphite expansé délivré par TIMCAL est obtenu par intercalation de particules de graphite naturel de Madagascar par de l'acide sulfurique puis expansion par chauffage rapide à haute température (1000°C pendant 1 mn) sous argon.

Le mélange de CND-A, CNC-A et CB-A fourni par N-Tec est produit par pyrolyse d'huiles lourdes selon le procédé « Carbon Black & Hydrogen » développé par Kvaerner.

Le mélange de CND-G, CNC-G et CB-G est obtenu par traitement thermique du mélange de CND-A, CNC-A et CB-A à 2700°C sous argon pendant deux heures.

Les noirs de carbone graphitisé partiellement fluorés (rapport F/C=0,08) sont synthétisés à l'ICCF de Clermont-Ferrand par fluoration directe de noirs de carbone graphitisé par du fluor gazeux à température de 420°C.

II.3.1 Structure et morphologie des nanoparticules

Comme nous allons le voir par étude des nanoparticules de carbone en MET, leur structure de base est graphitique, cristallisée ou nanocristallisée. Nous donnons ci-dessous les principaux éléments de la structure du graphite.

Le graphite est un matériau carboné à structure lamellaire composé de feuillets au sein desquels les atomes de carbone sont liés de façon covalente, aussi appelés feuillets de graphène, séparés par un espace appelé gap de van der Waals au travers duquel les interactions entre feuillets sont faibles. La distance d_G entre deux feuillets adjacents est de 0,335 nm. La distance entre deux atomes voisins dans un feuillet est de 0,142 nm. Le graphite existe sous 2 formes. L'une d'elle est hexagonale, nommée graphite α , elle fut affinée avec certitude par Bernal en 1924 [29]

La maille élémentaire contient 4 atomes et les paramètres de maille sont réunis dans le tableau 2.3.1. La séquence d'empilement des feuillets est notée ABAB, le feuillet B étant construit à partir d'une translation de vecteur $\vec{r} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b}$ du feuillet A \vec{a} et \vec{b} étant les vecteurs de la maille hexagonale du graphite.

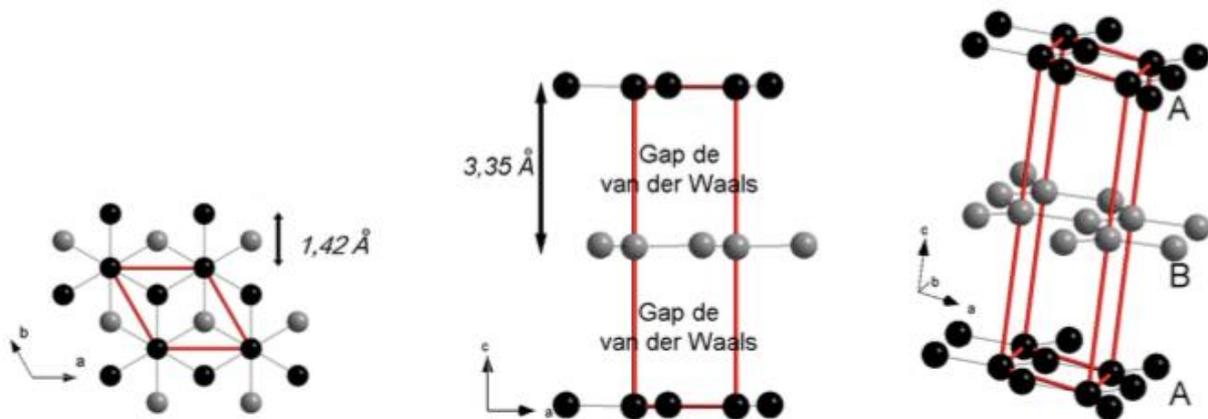


Fig. 2.3.1 Graphite hexagonal avec la séquence d'empilement ABAB des feuillets de graphène. Les atomes de carbone du plan A sont en noir, ceux du plan B en gris. L'espace entre les feuillets est nommé gap de van der Waals. Les traits rouges délimitent la maille hexagonale.

Maille hexagonale		
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$n^\circ 194$
Paramètres de maille	$a_0 = a = b = 0,2464 \text{ nm}$	$c = 0,6711 \text{ nm}$
Positions atomiques	(2b) 0 ; 0 ; 0,25	(2c) 1/3 ; 2/3 ; 0,25
Longueurs des liaisons C-C	0,142 nm dans le plan (a,b) 0,335 nm suivant l'axe c	

Tableau 2.3.1 Paramètres de la structure du graphite hexagonal [30].

La seconde forme du graphite notée β , présente une maille rhomboédrique. Les feuillets sont empilés selon une séquence ABC où la position du feuillet B est déduite de celle de A par translation de vecteur \vec{r} identique au cas du graphite α , la position du feuillet C étant déduite de celle de B par translation du même vecteur \vec{r} . Les paramètres de maille de cette phase α , sont reportés dans le tableau 2.3.2.

Maille rhomboédrique		
Groupe d'espace	$R - 3m$	$n^\circ 166$
Paramètres de maille	$a = 3,6350 \text{ \AA}$	$\beta = 36,82^\circ$
Positions atomiques	C (2c) 0,1667 ; 0,1667 ; 0,1667	
Longueurs des liaisons C-C	0,142 nm dans le plan (a,b) 0,335 nm suivant l'axe c	

Tableau 2.3.2 Paramètres de la structure du graphite rhomboédrique [31].

Particules de graphite exfolié :

La figure 2.3.2 présente un cliché de microscopie électronique en champ clair réalisé en microscopie électronique en transmission. On peut noter à partir des différences de contraste la faible épaisseur de la particule ($\approx 10 \text{ nm}$) et la présence de plusieurs feuillets superposés. Les dimensions des particules exfoliées, selon les plans des feuillets, sont comprises entre 0,5 et 20 μm , leur épaisseur, mesurée par spectrométrie de pertes d'énergie, est comprise entre 5 et 50 nm. La diffraction électronique en mode aire sélectionnée présente des anneaux de Debye-Scherrer

fins caractéristiques du caractère polycristallin des nano particules, associé à la désorientation des paquets de feuillets superposés les uns par rapport aux autres et aux replis de la particule sur elle-même. L'indexation superposée en jaune confirme la structure graphite de la nanoparticule.

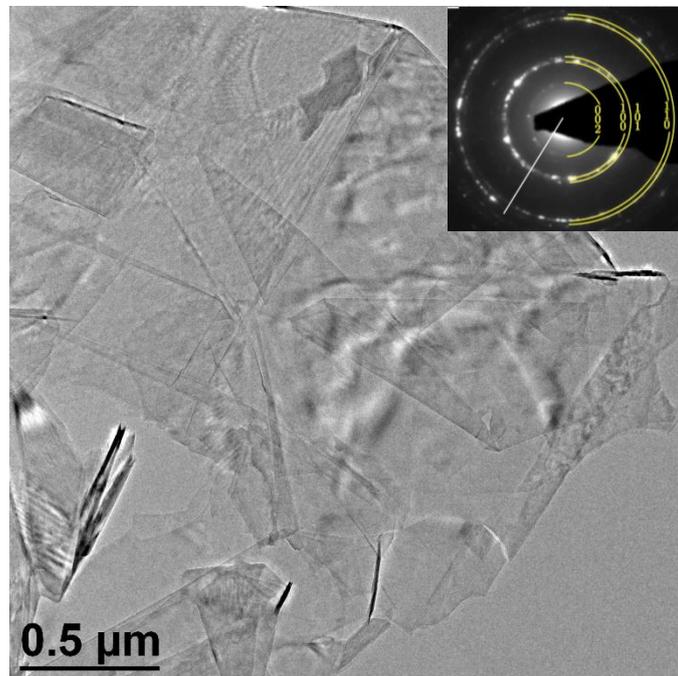


Figure 2.3.2 Image en MET champ clair d'une particule typique de graphite exfoliée. Le faible contraste enregistré montre la faible épaisseur de la particule. On note la présence de plusieurs replis de la particule sur elle-même et la désorientation des feuillets les uns par rapport aux autres à l'origine de la diffraction électronique en aire sélectionnée, placée en encart. Celle-ci révèle, par la présence d'anneaux de Debye-Scherrer discontinus, le caractère polycristallin de la particule. En ligne jaune sont superposés les anneaux correspondant à la structure graphite en parfaite coïncidence avec les anneaux expérimentaux.

Nano-disques de carbone « amorphe » :

La figure 2.3.3 présente des clichés réalisés en MET champ clair sur un ensemble de nano-disques de carbone « amorphe » (a) et sur un nano-cône de carbone « amorphe » (c). On peut noter aussi la présence de carbon blacks avec les CND-A et CNC-A. Les dimensions typiques de ces CND-A et CNC-A sont de 0,5 à 2 μm

selon les plans des feuillets de graphène et une épaisseur de 5 à 30 nm d'épaisseur mesurées par spectroscopie de pertes d'énergie en électrons transmis. L'absence de contraste de diffraction révèle le caractère mal organisé de la structure confirmé par la diffraction électronique réalisée en aire sélectionnée sur un disque montrant la présence de deux anneaux de Debye-Scherrer élargis et continus caractéristique d'une structure nanocristalline.

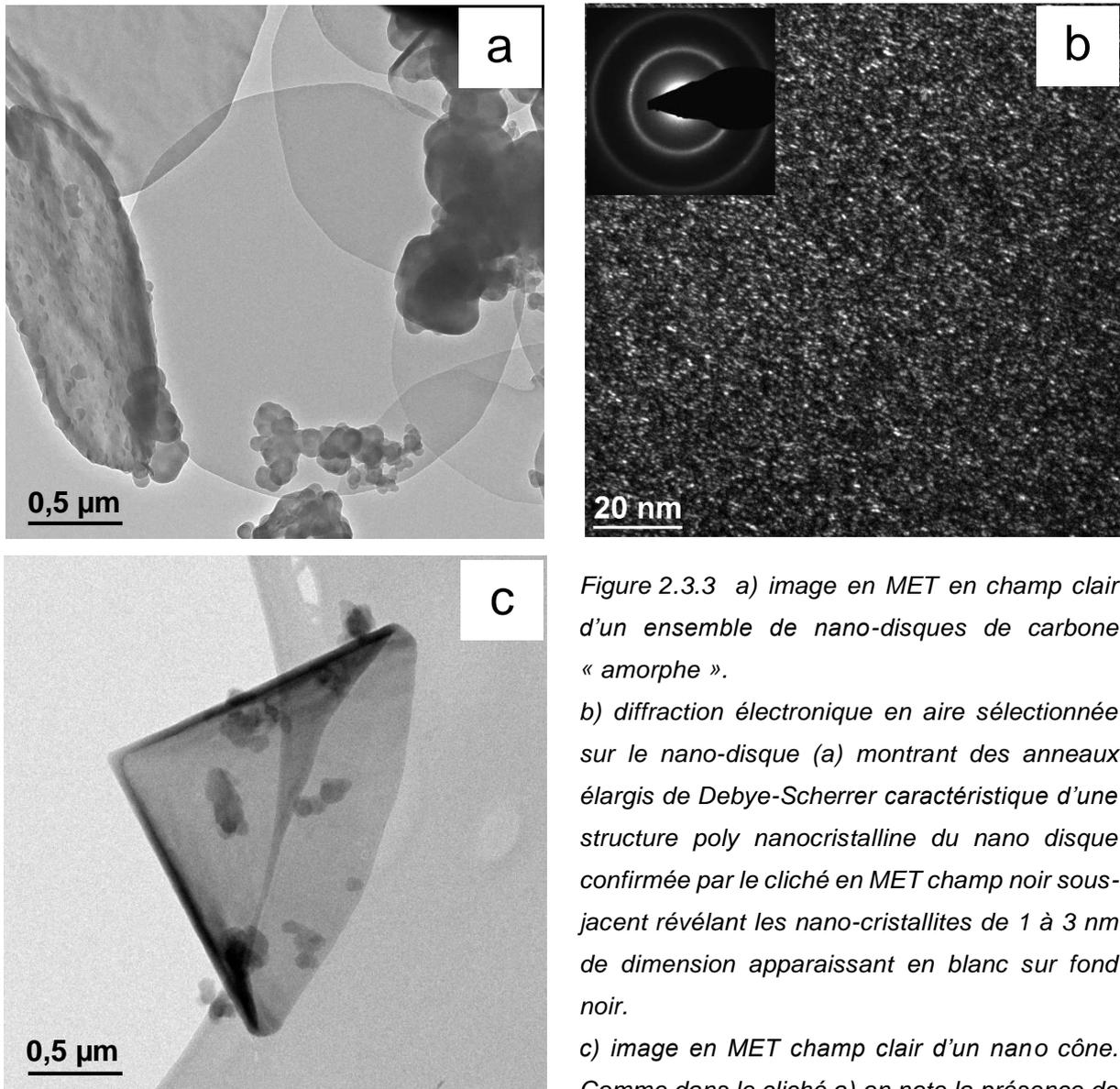


Figure 2.3.3 a) image en MET en champ clair d'un ensemble de nano-disques de carbone « amorphe ».

b) diffraction électronique en aire sélectionnée sur le nano-disque (a) montrant des anneaux élargis de Debye-Scherrer caractéristique d'une structure poly nanocristalline du nano disque confirmée par le cliché en MET champ noir sous-jacent révélant les nano-cristallites de 1 à 3 nm de dimension apparaissant en blanc sur fond noir.

c) image en MET champ clair d'un nano cône. Comme dans le cliché a) on note la présence de quelques noirs de carbone.

L'indexation des deux anneaux indique que le premier correspond aux réflexions (100) et (101) et le second aux réflexions (110) et (112) du graphite. Le cliché champ noir statique (b) acquis avec le diaphragme objectif de 20 μm sélectionnant une

portion du premier anneau révèle la présence des nanocristallites de matériaux graphitiques (apparaissant en clair sur le fond noir) de dimensions typiques comprises entre 1 et 3 nm confirmant la structure polynanocristalline, celles nano-disques et nano-cônes de carbone.

Nano-disques de carbone graphitisé :

La figure 2.3.4 présente des clichés réalisés en MET champ clair sur un ensemble de nano-disques de carbone graphitisé (a). On peut noter aussi la présence de noirs de carbone avec le CND-G. Les dimensions typiques des CND-G et CNC-G sont identiques à celles des CND-A et CNC-A. La diffraction électronique réalisée en aire sélectionnée sur le disque montre la présence d'anneaux de Debye-Scherrer fins et discontinus caractéristiques d'une structure polycristalline. L'indexation des anneaux confirme la structure graphitique de la particule les feuillets étant orientés parallèlement aux surfaces du disque (absence de la réflexion (002)). Le cliché en champ noir réalisé en sélectionnant une fraction des réflexions (100) et (101) avec un diaphragme objectif de 20 μm révèle les domaines cristallins présents dans le nano-disque. Leurs dimensions moyennes selon les directions des feuillets de graphène sont de l'ordre de 300 à 400 nm, leurs épaisseurs correspondent à celles des disques.

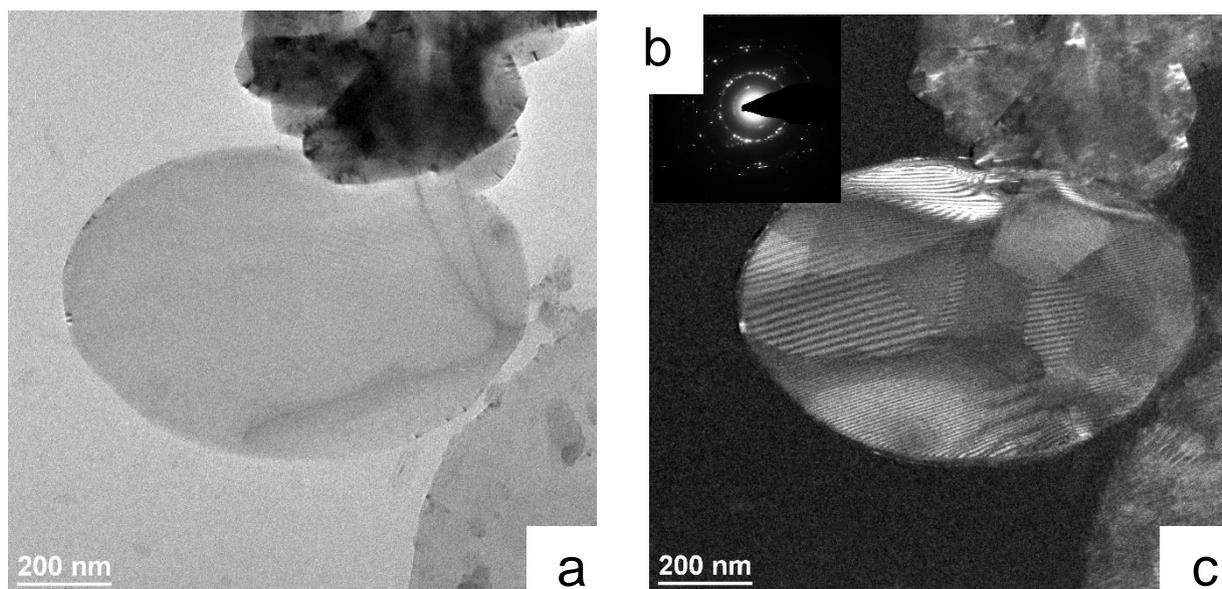


Figure 2.3.4 a) image en MET en champ clair d'un nano-disque de carbone graphitisé.

b) diffraction électronique en aire sélectionnée sur le nano-disque (a) révélant, par la présence d'anneaux de Debye-Scherrer fins et discontinus, la nature polycristalline du nano-disque confirmée par le cliché en MET champ noir (c) révélant les domaines cristallins de 300 à 400 nm de dimension selon les directions des feuillets (en clair).

Noirs de carbone graphitisé partiellement fluorés :

La structure des noirs de carbone graphitisé partiellement fluorés étudiés est présentée figure 2.3.5 (b) et comparée à la structure des noirs de carbone graphitisé utilisés pour la synthèse (Figure 2.3.5 a). Comme le montre les images à fort grandissement acquises en MET champ clair, le cœur des nanoparticules partiellement fluorées est composé de nano cristaux graphitiques, caractérisés par une distance entre plans réticulaires de 0,34 nm. La couche périphérique, d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm est composée d'une phase graphitique fluorée (CF_x) caractérisée par une distance inter réticulaire de 0,48 nm.

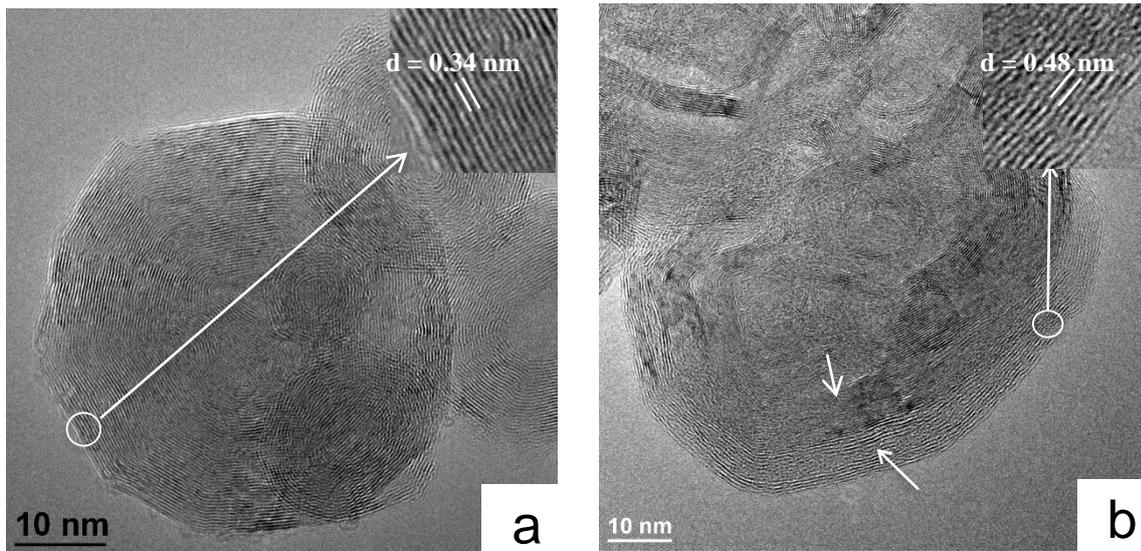


Figure 2.3.5 Images en MET champ clair acquises sur :

- a) un noir de carbone graphitisé utilisé pour la synthèse avec en encart une image haute résolution montrant la présence des plans de graphène séparés d'une distance de 0,34 nm,
- b) un noir de carbone graphitisé partiellement fluoré ($F/C=0,08$) montrant le cœur graphitique de la nanoparticule et sa couche périphérique composée d'une phase graphitique fluorée (CF_x), les plans de carbone étant distants de 0,48 nm (encart haute résolution).

III Les différents outils de nanomanipulation et leur étalonnage

III.1 Les outils de manipulation

L'un des objectifs de ce travail de thèse est de développer une série d'expériences permettant de manipuler et d'étudier les propriétés physiques de nanoparticules. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir des outils spécifiques. Ceux-ci doivent présenter une taille leur permettant d'être fixés sur le nanomanipulateur. Leur extrémité libre doit être de dimension micrométrique ou plus faible afin de permettre de manipuler et de supporter des nanoparticules ou d'établir avec les nanoparticules un contact nanométrique. Leur surface doit être conductrice pour éviter l'accumulation de charges superficielles sous irradiation électronique qui peut perturber l'acquisition des images en MEB. Ces micro-outils doivent permettre de mesurer les forces appliquées sur leur surface. Ils doivent pouvoir être facilement nettoyés/décontaminés entre deux expérimentations ou bien être jetables. Plusieurs types de nano outils ont été utilisés dont un certain nombre sont commercialisés.

III.1.1 Les outils de manipulation fabriqués par la société FemtoTools

Une première série d'outils utilisés sont fabriqués et commercialisés par la société FemtoTools, une société suisse de haute technologie pour instruments de haute précision [32].

Deux types d'outils ont été utilisés. Des nano-pinces et des nano-capteurs unidirectionnels de forces (Fig. 3.1.1.1).

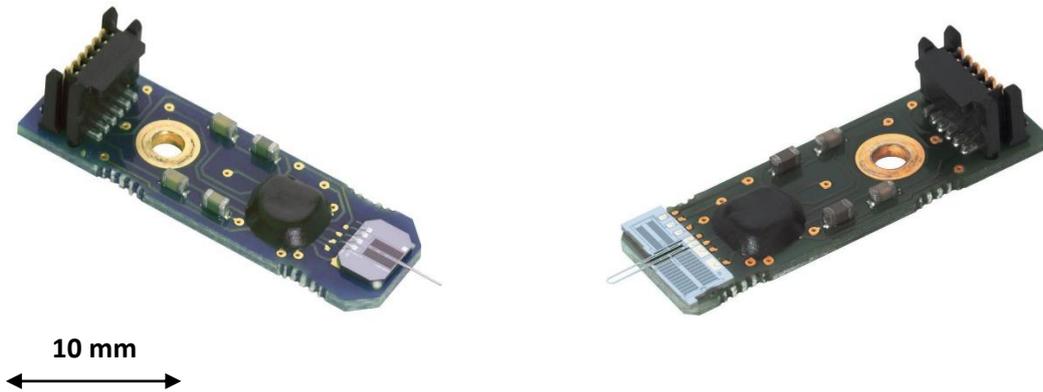


Figure 3.1.1.1 Les outils de manipulation produits par FemtoTools. A gauche le modèle nano-capteur de force FT-S100 et à droite le modèle de nano-pinces FT-G102 [21].

En ce qui concerne les pinces, deux types de nano-pinces ont été utilisées. Les premières sont des nano-pinces simples, qui permettent de prendre et déplacer des micro/nano objets, de les redresser, de les fixer sur des supports ou de les maintenir en position choisie. C'est le modèle FT-G62 avec les dimensions des mâchoires indiquées en figure 3.1.1.2.

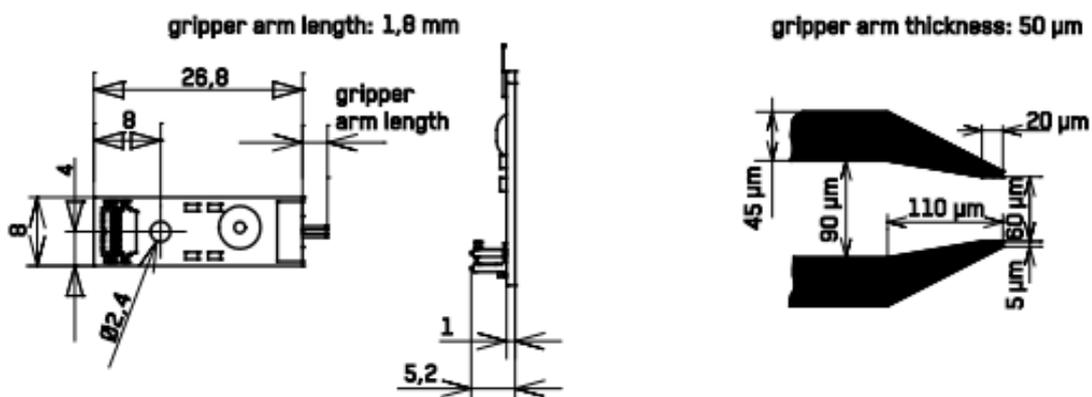


Figure 3.1.1.2 Nano-pinces simples modèle FT-G62 (FemtoTools) avec ouverture maximale des mâchoires de $60 \mu\text{m}$ [32].

Le deuxième type de pince, permet de mesurer la force de pincement appliquée au nano objet maintenu par les mâchoires. La force maximale mesurable est de $100 \mu\text{N}$ la précision des mesures est de $\pm 5 \text{ nN}$ (Fig. 3.1.1.3).

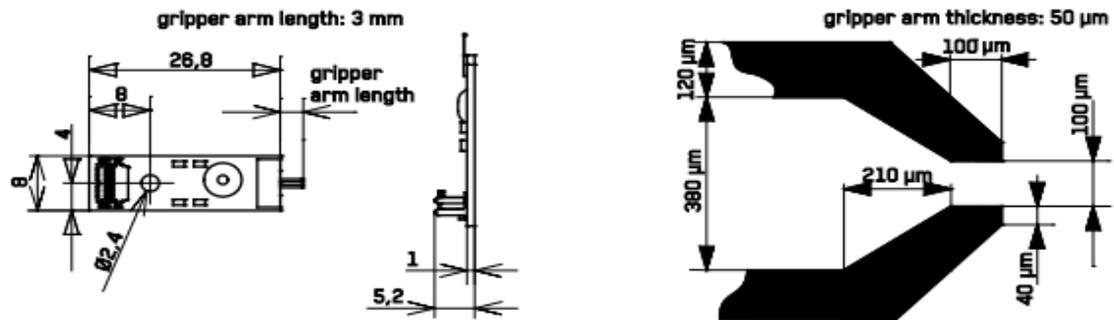


Figure 3.1.1.3 Nano-pince avec capteur de force, modèle FT-G102 (FemtoTools) avec ouverture maximale des mâchoires de 100 µm et une mesure de force maximale de 100 µN [32].

Le deuxième type d'outil utilisé est un nano-capteur unidirectionnel de force avec une surface sensible de 2500 µm² et une force maximale mesurée de 100 µN avec précision de ± 5 nN (Fig. 3.1.1.4).

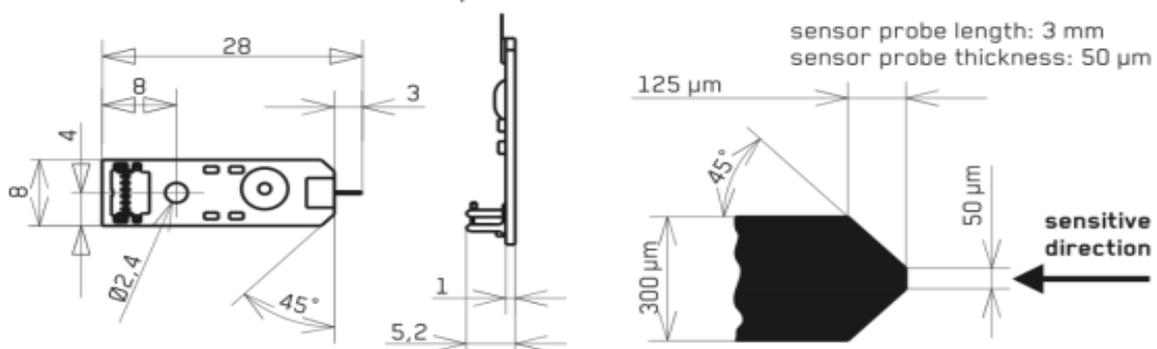


Figure 3.1.1.4 Nano-capteur unidirectionnel de force, modèle FT-S100 (FemtoTools) avec force maximale mesurée de 100 µN [32].

Les tests de calibration des nanopinces et des nanocapteurs de forces unidirectionnelles ont permis de confirmer la précision des mesures sur l'ensemble de la gamme 0-100 µN et de vérifier que ces outils ne subissent pas de déformations élastiques significatives, qui auraient pu affecter les mesures de forces.

Aucun de ces outils achetés n'a été directement utilisé sur les nanoparticules, pour trois raisons :

- les dimensions importantes de leur extrémité libre sont mal adaptées aux dimensions des nanoparticules ;
- leur prix élevé ;
- une fois contaminés par des nanoparticules, ces outils sont difficilement nettoyés sans endommagement;

III.1.2 Choix des micro-outils

Pour nos expériences tribologiques, nous avons besoin d'avoir des outils capables de réaliser des mesures de forces ; des outils qui soient de dimensions réduites pour nous permettre de faire des dépôts ou prélèvements de nanoparticules.

Pour répondre à nos besoins, différents autres outils ont été testés, couplés au nanomanipulateur. Les plus performants sont :

- Les aiguilles de tungstène dont la pointe présente un rayon de courbure compris entre 5 et 20 μm (Fig. 3.1.2.1 a).
- Les cantilevers AFM Ultrasharp CSC 12/50 (Fig. 3.1.2.1 b), qui sont classiquement utilisés comme capteur de force en microscopie à force atomique. Connaissant leurs raideurs il est possible de mesurer très précisément les forces normales et latérales appliquées.
- Les micro-aiguilles en verre (Fig. 3.1.2.1 c) fabriquées par fusion étirement au C³MAG et présentant un rayon de courbure de quelques centaines de nanomètres.

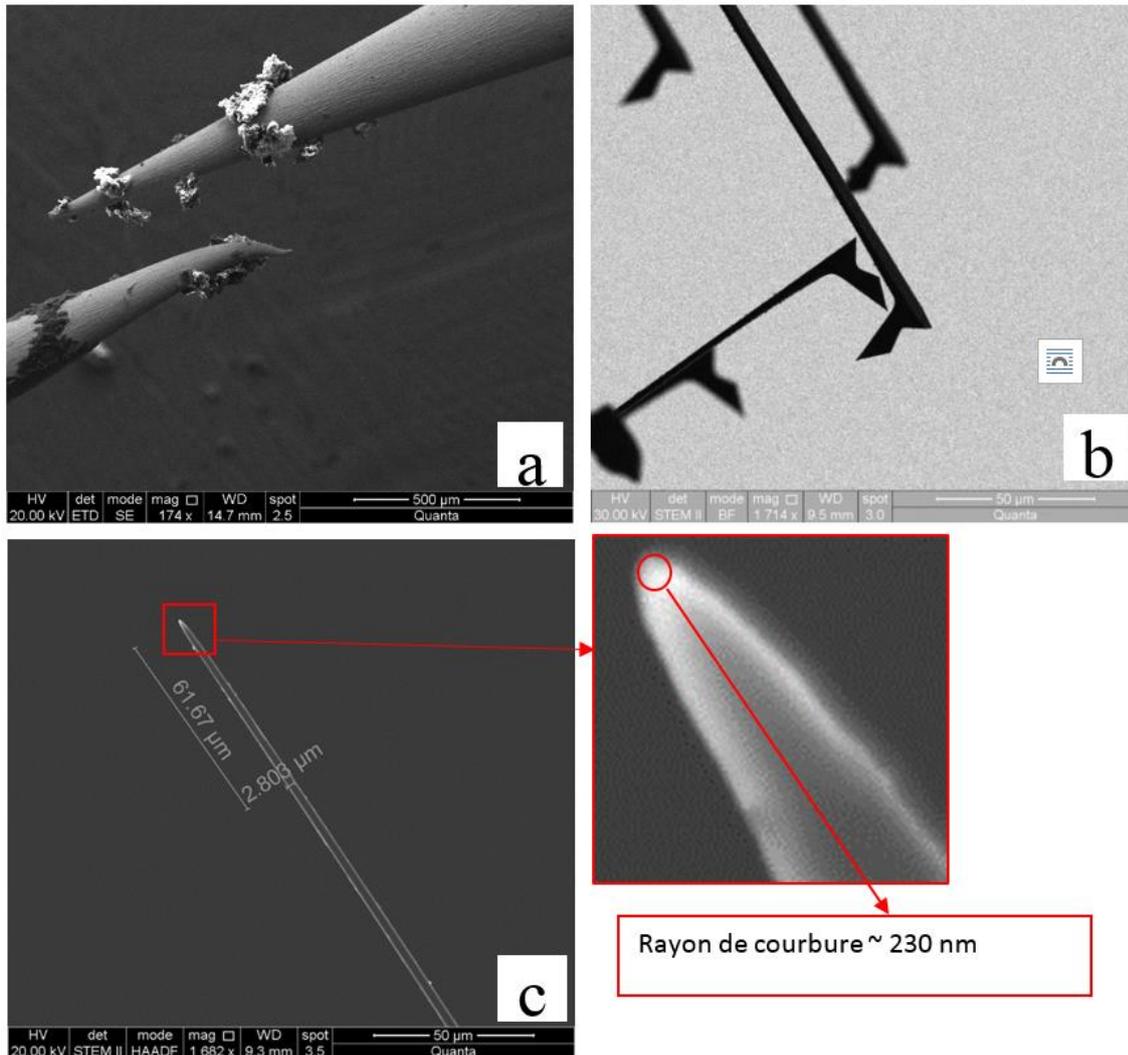


Figure 3.1.2.1 a) Pointe de tungstène observée en MEB en mode électrons secondaires.

b) Pointes AFM observées en STEM champ clair.

c) Micro-aiguilles en verre observée en STEM mode HAADF. Un agrandissement de l'extrémité libre de la micro-aiguille montre une extrémité sphérique avec un rayon de courbure d'environ 230 nm.

Les micro-aiguilles en verre fabriquées au laboratoire ont montré les meilleures performances et sont bien adaptées à toutes nos exigences. Plusieurs éléments ont conforté leur utilisation : elles permettent des mesures de forces allant du nanonewton au micronewton, elles permettent une manipulation facile des nanoparticules sur le porte échantillon et elles réagissent à l'application de forces, de manière totalement élastique jusqu'à leur point de rupture.

Les mesures sont reproductibles, en effet la réponse à l'application de la même force sur un même point génère la même déformation élastique de la pointe de verre. Ainsi, il est possible, une fois que la micro-aiguille de verre a été étalonnée, de mesurer sa déformation pour en déduire la force qui lui est appliquée.

Afin de les manipuler aisément et de les fixer sur les portes outils du nanomanipulateur 9D, les micro-aiguilles sont collées sur de petites plaquettes support en aluminium (Fig. 3.1.2.2) puis recouvertes d'une fine couche d'or (4 nm) par pulvérisation cathodique sous vide à l'aide d'un dispositif Cressington SC108. Ainsi préparées les micro-aiguilles peuvent facilement être fixées aux portes outils du nanomanipulateur 9D.

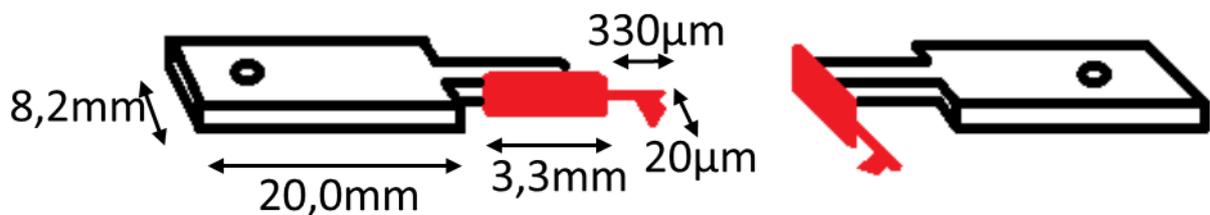


Figure 3.1.2.2 Pointes AFM (en rouge) fixées de deux manières différentes sur les supports en aluminium fabriqués au C³MAG.

III.1.3 Les micro-aiguilles en verre fabriquées au C3MAG

Les micro-aiguilles en verre sont fabriquées à partir de tiges de verre ordinaire, par fusion et étirage dans la flamme d'un chalumeau butane air. L'objectif est de produire de fines aiguilles de verre, de longueur comprise entre 0,5 et 3 mm, de diamètre, inférieur ou égal à 10 µm dans la partie exploitable dont la pointe présente un rayon de courbure compris entre 0,05 à 0,3 µm. La technique de fusion étirage qui a donné les résultats les plus satisfaisants est représentée en figure 3.1.3.1.

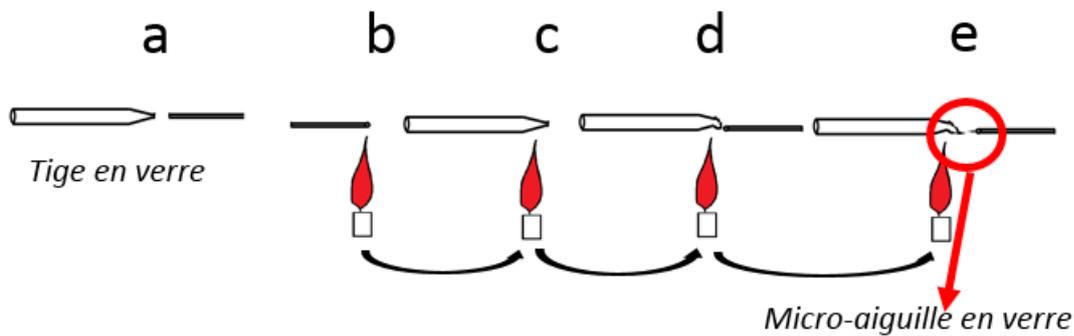


Figure 3.1.3.1 La technique de fabrication de pointes fines.

Le processus de fabrication est simple, il permet d'obtenir des micro-aiguilles fines de façon reproductible. Les images de la figure 3.1.3.2 présentent deux des micro-aiguilles obtenues.

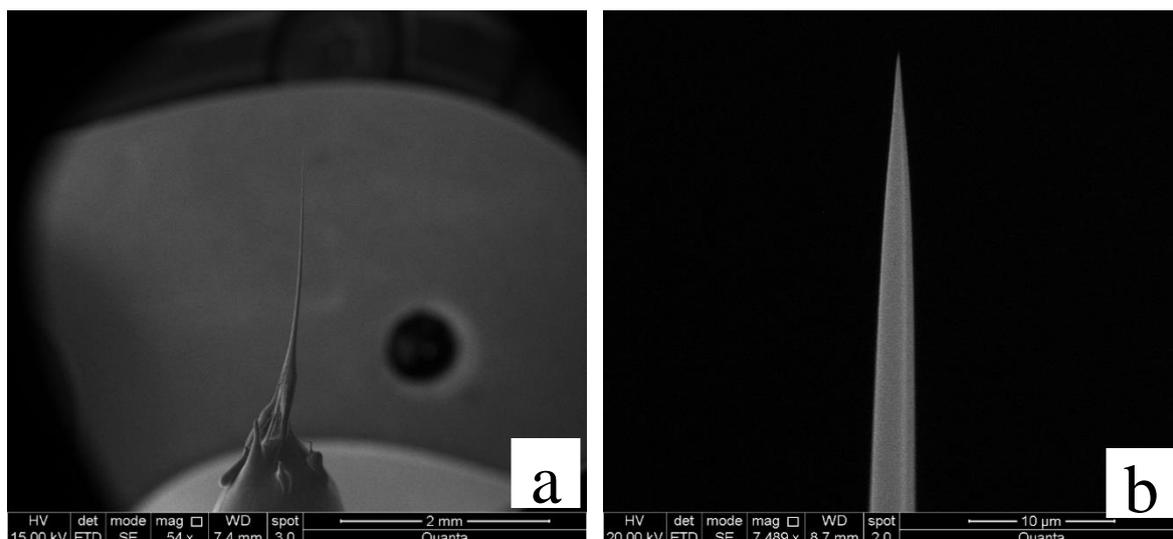


Figure 3.1.3.2 Images en électrons secondaires de deux micro-aiguilles en verre obtenues par le procédé de fusion-étirage et recouvertes d'une couche de 4 nm d'or pour rendre la surface conductrice.

(a) image globale d'une première micro-aiguille de longueur totale de 2,8 mm.

(b) image de l'extrémité de la micro-aiguille (a). Le diamètre est de 2 μm à une distance de 10 μm de l'extrémité dont le rayon de courbure est de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

La même méthode de fabrication suivie d'un léger chauffage d'une zone après étirage, permet d'obtenir des micro-aiguilles coudées selon différents angles (jusqu'à 90°) (Fig. 3.1.3.3) ainsi que des crochets et des boucles fermées utilisés pour les manipulations des nanoparticules ou la réalisation d'expériences quantitatives de nano-tribologie.

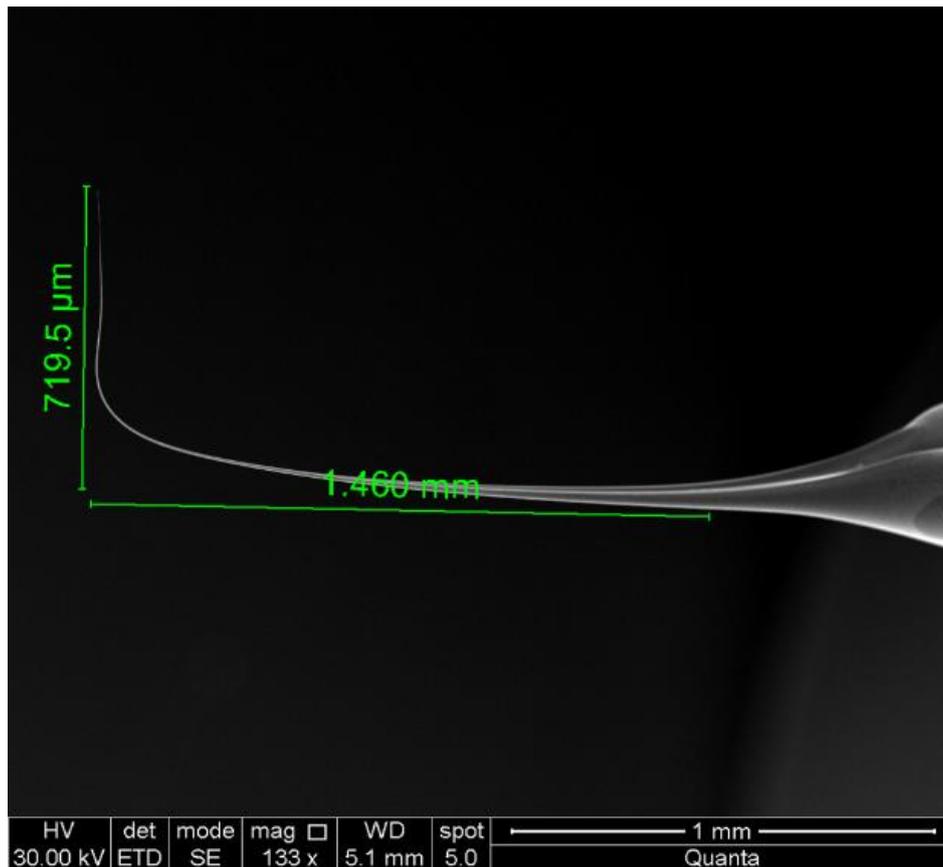


Figure 3.1.3.3 Image en électrons secondaires d'une micro-aiguille en verre coudée avec un angle de 90°.

III.1.4 La calibration pour la mesure de force des micro-aiguilles en verres

Le choix des micro-aiguilles de verre comme nano-outils, a été fait principalement pour exploiter les propriétés élastiques du verre, afin d'effectuer des mesures de forces. Nous avons vérifié que les micro-aiguilles de verre sont élastiques sur l'ensemble de leur longueur dans la gamme de forces utilisées pour nos expériences. L'application d'une force transversale à la longueur (série d'images Fig. 3.1.4.1) cause une

déformation en flexion de la micro-aiguille de verre qui reprend sa forme initiale lorsque la force est annulée. Les micro-aiguilles de verre ont d'ailleurs été utilisées depuis les années 80 dans le domaine de la physiologie, différentes méthodes d'étalonnage ayant été développées pour les utiliser comme capteurs de forces [33 - 37].

Afin d'utiliser une micro-aiguille en verre dorée comme capteur de force, celle-ci doit être étalonnées. L'étalonnage est réalisé à partir de la mesure de la force nécessaire au déplacement de la micro-aiguille en différents points.

Pour ce faire la micro-aiguille et son support sont fixés sur le porte outil du premier bras du nano manipulateur, le second bras et son porte outil recevant le capteur FT-S100 placé de sorte que son déplacement contrôlé par le nanomanipulateur soit perpendiculaire à l'axe de la micro-aiguille (Fig. 3.1.4.1).

Une fois le contact établi entre la surface de la micro-aiguille et le capteur FT-S100 l'évolution de la force appliquée est enregistrée en fonction du déplacement imposé par le nanomanipulateur. Des images en électrons secondaires, rétrodiffusées et/ou STEM sont enregistrées sur l'ensemble de la procédure de calibration.

Des cycles « aller-retour » ou encore notés « charge-décharge » sont ainsi réalisés, (Fig. 3.1.4.2).

Ces cycles de charge-décharge sont réalisés pour plusieurs points de contact sur la micro-aiguille, en effectuant cinq cycles pour chaque point d'application. L'objectif est de déterminer l'évolution de la raideur de l'aiguille en fonction de la distance entre son extrémité libre et le point d'application de la force.

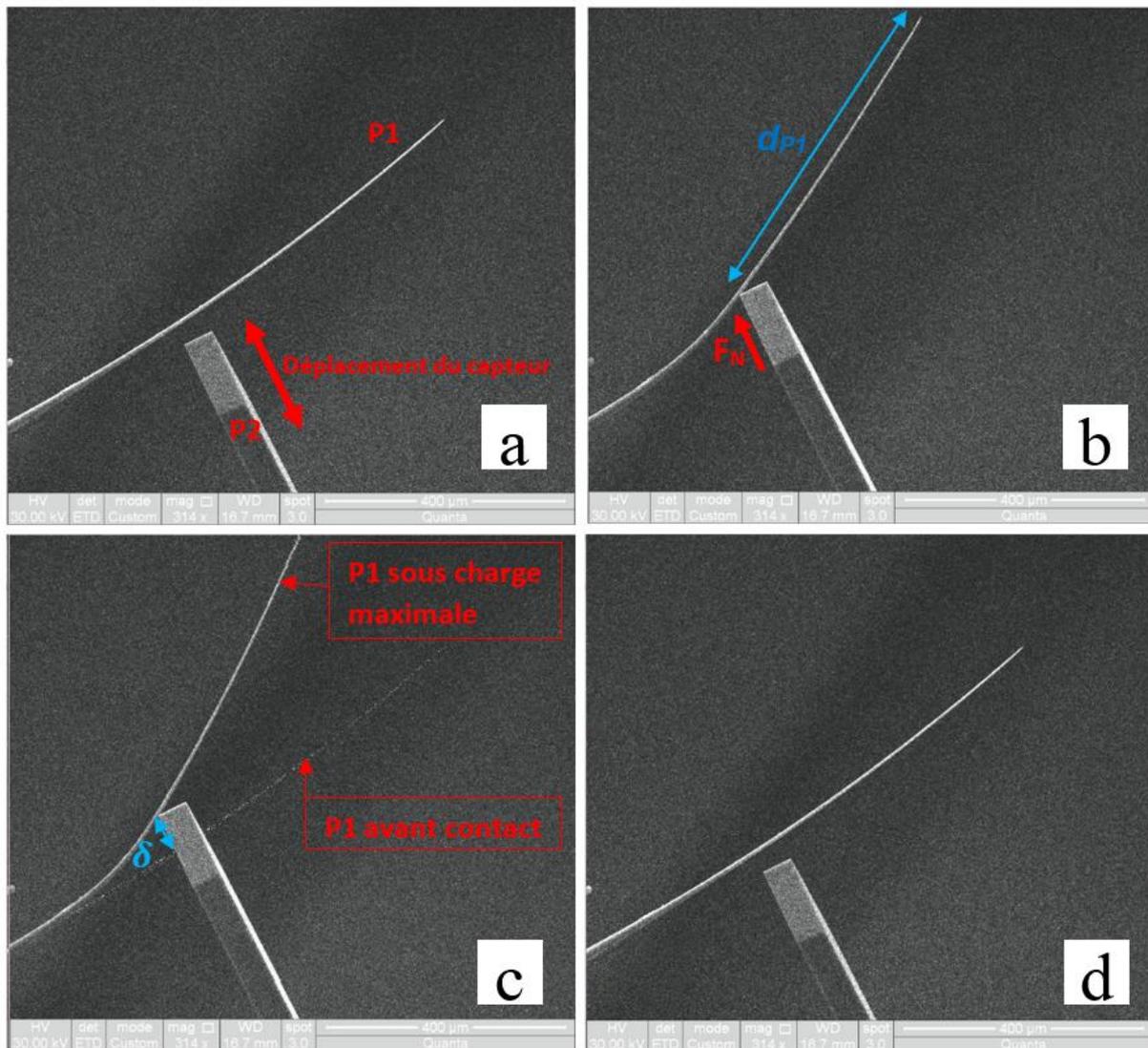


Figure 3.1.4.1 Images en électrons secondaires acquises lors d'un cycle « charge-décharge » appliqué à une micro-aiguille (P1) en verre de 700 μm de longueur.

a) nano-capteur de force FT-S100 (P2), avant le contact avec la micro-aiguille.

b) déformation de la micro-aiguille sous une force F_N appliquée de 73 μN à une distance d_{P1} de 550 μm de l'extrémité libre de la micro-aiguille.

c) superposition de l'image avant le contact et l'image de la déformation δ de la micro-aiguille pour un déplacement équivalent du capteur.

d) image acquise juste à la fin du cycle de décharge au moment de la séparation de la micro-aiguille et du nano-capteur. La comparaison de la forme de la micro-aiguille après déformation (d) et de sa forme initiale (a) montre sa parfaite élasticité sur la gamme de force utilisée.

Le diagramme correspondant à cinq cycles de charge-décharge mesurés à 550 μm de l'extrémité libre de la micro-aiguille dans l'exemple de figure 3.1.4.1, est présenté sur la figure 3.1.4.2. On note une parfaite superposition des 5 cycles montrant la très bonne reproductibilité de l'expérience et la parfaite réversibilité de la déformation démontrant que le processus est purement élastique. Les diagrammes mettent en évidence une relation linéaire entre la force mesurée F et le déplacement imposé équivalent à la déformation δ de la micro-aiguille pour le point de contact considéré. Ainsi :

$$F = k * \delta \quad (3 - 1)$$

La valeur de k est la moyenne entre les pentes maximales et minimales mesurées sur le graphique. L'erreur absolue sur cette valeur est prise comme la moitié de la différence entre les deux valeurs, maximale et minimale.

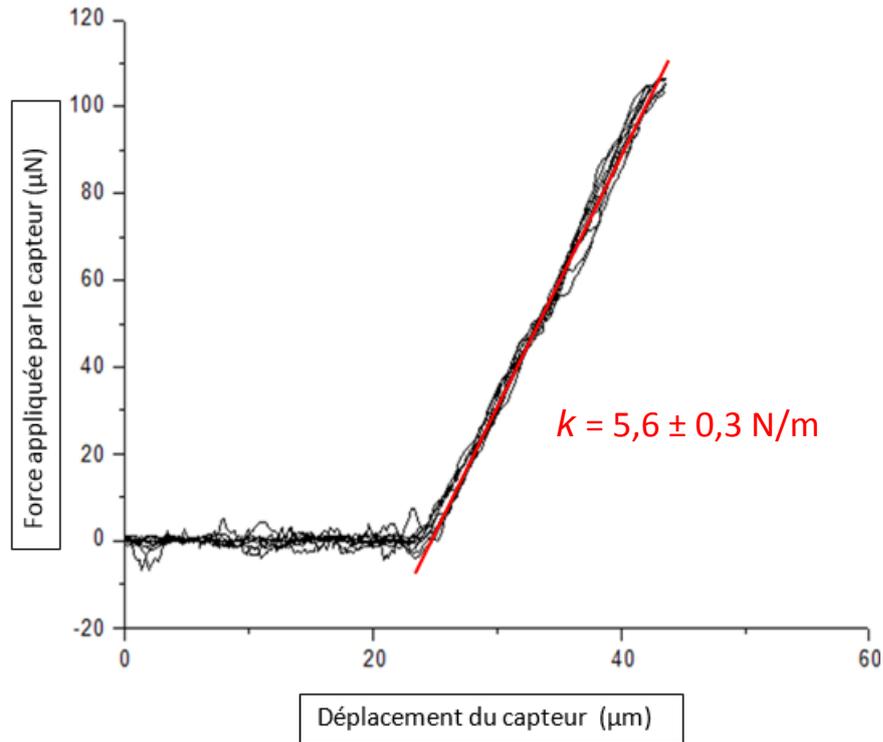


Figure 3.1.4.2 Diagramme représentant la force appliquée en fonction du déplacement du nano-capteur dans la calibration d'une micro-aiguille en verre. Le plateau initial à force nulle correspond à la phase d'approche du capteur de force. Dans les phases de charge puis de décharge on note une croissance puis une décroissance linéaire de la force en fonction du déplacement du nano-capteur, équivalent à la déformation δ de la micro-aiguille au point d'application de la force F . La raideur de la pointe, pour le point d'application choisi, correspond à la pente de la droite rouge superposée au diagramme.

Cette procédure permet d'obtenir les différentes raideurs k correspondant à différents points d'application de la force F pour chacune des micro-aiguilles qui seront utilisées dans ce travail.

Afin de déterminer quantitativement la raideur d'une micro-aiguille pour un point d'application de charge quelconque, les évolutions de la raideur k sont reportées en fonction de la distance d du point d'application à l'extrémité libre de la micro-aiguille. Cette distance peut facilement et précisément être mesurée sur un cliché de microscopie électronique acquis lors des cycles de charge-décharge. Une telle courbe

typique, que l'on appellera courbe d'étalonnage ou de calibration dans la suite du mémoire, est présentée sur la figure 3.1.4.3. Les données reportées en coordonnées log/lin en figure 3.1.4.4 montrent une relation linéaire entre le logarithme de la raideur et la distance d . Il est alors possible de déduire une forme analytique du type $k = A \cdot e^{Bd}$ où A et B , qui dépendent de la forme de la micro-aiguille, sont déduits de l'ajustement de la courbe de la figure 3.1.4.4 par régression linéaire. On obtient ainsi pour la courbe de la figure 3.1.4.4 la forme analytique suivante :

$$k = 0,021 e^{0,011d} \quad \text{avec } A = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$$

$$\text{et } B = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$$

Toutes les **courbes d'étalonnage/calibration** obtenues ont pu être mises sous une forme analytique de la forme:

$$k = A \cdot e^{Bd} \quad (3 - 2)$$

Graphique Raideur - Position micro-aiguille N°3

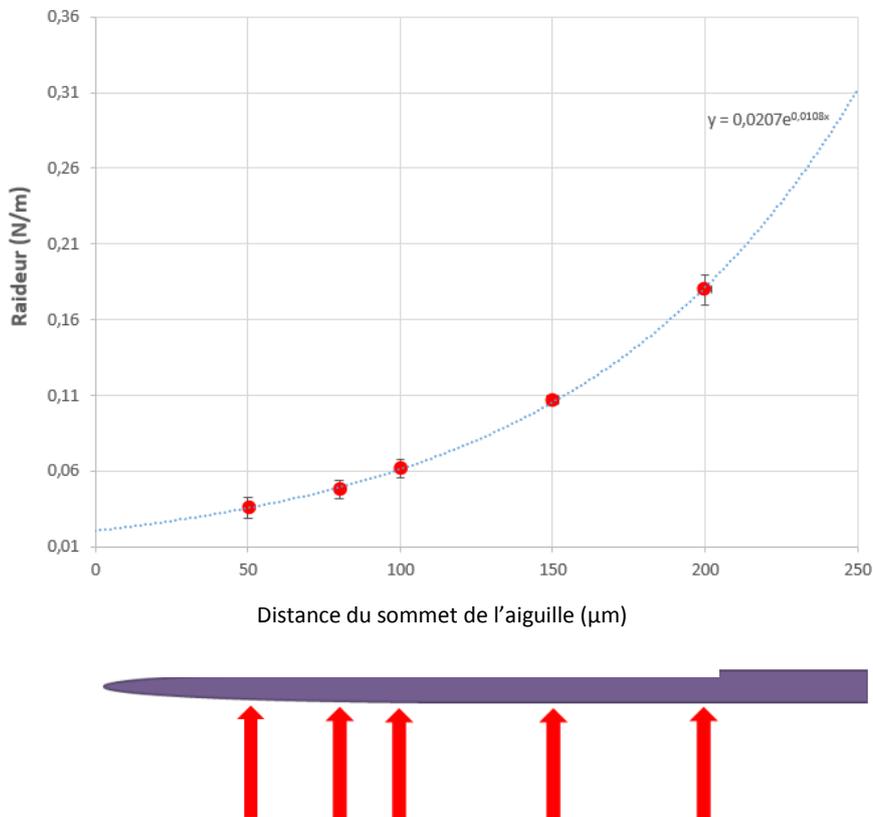


Figure 3.1.4.3 Graphique représentant les différentes raideurs k obtenues pour une micro-aiguille en verre en fonction de la distance d du point d'application des forces par rapport à l'extrémité libre de la micro-aiguille. Un schéma de la micro-aiguille de verre (en violet) et des différents points d'application des forces pour les cycles de charge – décharge, correspondants aux raideurs mesurées, est présenté sous le graphique. Ce type de courbe sera appelé **courbe d'étalonnage dans la suite du mémoire** et nous permettra, pour chacune des pointes étalonnées, de déterminer quantitativement la force appliquée correspondant à une déformation élastique de la micro-aiguille de verre pour un point de contact situé à une distance d de l'extrémité libre de la micro-aiguille.

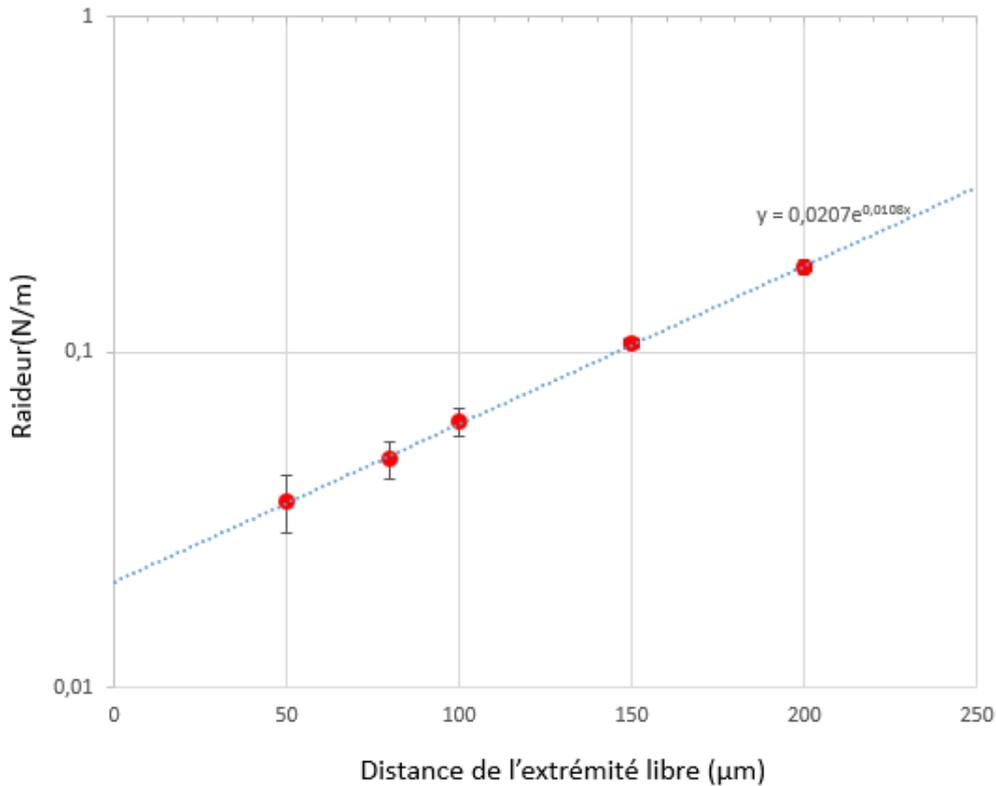


Figure 3.1.4.4 Graphique en coordonnées log-lin des valeurs des raideurs en fonction de la distance d de la figure 3.1.4.4. La relation linéaire entre $\log k$ et d permet de déduire que la forme analytique de la variation de k en fonction de d est de la forme $k=Ae^{Bd}$.

Les incertitudes absolues sur les valeurs de force, obtenues à partir de la courbe d'étalonnage, sont calculées selon les règles de répartition des erreurs, à partir des incertitudes absolues des raideurs mesurées et les incertitudes absolues sur les mesures des distances de l'extrémité libre de la micro-aiguille.

Chacune des micro-aiguilles fabriquées et calibrées, permet de mesurer des forces dans la direction perpendiculaire à son axe de symétrie.

Les micro-aiguilles coudées à 90° (Fig. 3.1.3.3) peuvent mesurer des forces dans les trois directions Ox , Oy , Oz (Fig. 3.2.4.5). Elles sont étalonnées en Oz sur l'extrémité

libre, en Oy sur la partie après le coude (indiquée L_1 en Fig. 3.2.4.5) et sont étalonnées en Ox sur la partie avant le coude (indiquée L_2).

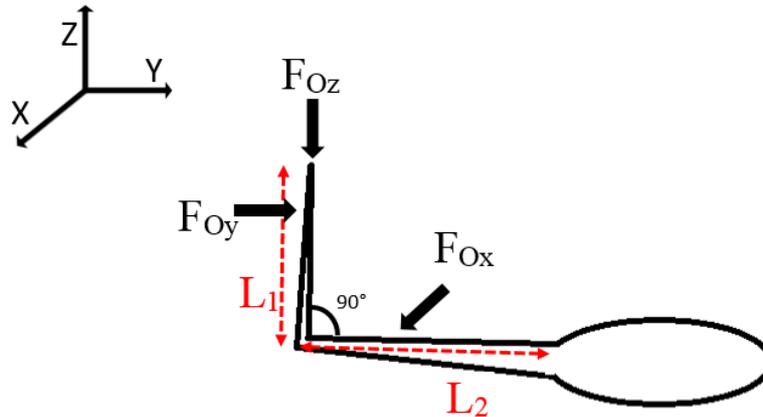


Figure 3.1.4.5 Micro-aiguille coudée à 90° .

Les directions d'étalonnage, et par conséquent de mesure des forces appliquées, sont indiquées par les flèches noires.

La micro-aiguille est étalonnée en Oz sur l'extrémité libre, en Oy sur la partie après le coude (L_1) et en Ox sur la partie avant le coude (L_2).

Les micro-aiguilles munies de leurs courbes d'étalonnage représentent un outil peu couteux, performant et sensible pour effectuer les caractérisations mécaniques et tribométriques à l'échelle nanométrique sur les nanoparticules utilisées dans ce travail.

Compte tenu du faible coût de revient d'une micro-aiguille, chaque expérimentation peut être réalisée avec des micro-aiguilles neuves.

III.2 Vérification des mesures et des effets prévus et imprévus du couplage nanomanipulateur-MEB

Le sujet de cette section est la combinaison opérationnelle entre le nanomanipulateur et le microscope à balayage.

III.2.1 Évaluations des incertitudes expérimentales sur les déplacements imposés et mesurés au MEB

Durant les différentes expériences réalisées, l'expérimentateur doit imposer les déplacements au nanomanipulateur grâce au programme de contrôle. Les incidences de ces déplacements sont par suite mesurées sur les images acquises par le MEB. Dans ce paragraphe nous évaluerons l'incertitude absolue expérimentale sur les mesures réalisées.

L'incertitude absolue expérimentale est calculée à partir d'une série de mesures de distances effectuées sur des images MEB. La mesure est alors la valeur moyenne de ces mesures et la différence, la plus importante, entre la valeur moyenne et les autres valeurs, sera notre incertitude absolue expérimentale.

L'incertitude expérimentale inclus : l'incertitude instrumentale du MEB, l'incertitude due à des facteurs dépendants du nanomanipulateur (par exemple la contractions et les expansions de l'instrument dues aux changements de température) et l'incertitude humaine (celle introduite par l'opérateur dans la réalisation des mesures).

Une série de mesures de distances sont effectuées entre deux bords d'une nanoparticule positionnée sur le porte-échantillon à un grossissement sur le MEB de 30000 fois. Après la réalisation de chaque mesure, le grossissement est modifié pendant quelques instants puis ramené à la même valeur (x30000) dans laquelle une nouvelle mesure de distance est effectuée. Vingt mesures de distance sont ainsi réalisées et l'incertitude absolue expérimentale de ces mesures est calculée.

L'incertitude expérimentale absolue sera exprimée en pixels équivalents, qui relieront l'incertitude à la taille de l'image sur l'écran et ne changeront pas avec la variation du grossissement utilisé sur le MEB. Les tailles d'images utilisées sont de 1024x884 pixels. Pour passer de l'incertitude absolue en pixels à celle en distance, il suffira de multiplier les pixels en question par la taille d'un pixel au grossissement donné.

Les résultats des calculs pour trouver l'incertitude absolue en pixels équivalents sont présentés au tableau 3.2.1.

<i>x30000</i>	<i>Dimensions du pixel sur l'image MEB</i>	<i>Valeur moyenne sur les mesures effectuées</i>	<i>Incertitude absolue expérimentale</i>
Valeurs en nanomètres	9,7	1026	24
Valeurs en pixels	1	105,8	2,5

Tableau 3.2.1 Valeurs exprimées en nanomètres et pixels pour les mesures de distances faites à grandissement de 30000 fois.

Deuxième colonne : la taille d'un pixel sur l'écran MEB à 30000x.

Troisième colonne : distance moyenne calculée à partir des mesures effectuées.

Quatrième colonne : incertitude absolue expérimentale donnée par la différence maximale entre la valeur moyenne de distance et les autres valeurs.

L'incertitude absolue expérimentale en pixels équivalents est de 2,5 pixels. Dans la suite de ce manuscrit nous garderons cette dernière valeur pour les incertitudes sur les mesures réalisées au MEB.

III.2.2 Mesure de la dérive

Les déplacements du nano manipulateur se font par « stick-slip » pour les grandes amplitudes et par dilatation/rétractation d'un quartz piézoélectrique sous l'action de la différence de potentiel électrique de -100 à +100 V. Ces deux méthodes de déplacement provoquent un échauffement du nanomanipulateur imperceptible quand il est utilisé sous air mais dont il faut tenir compte quand il fonctionne sous vide.

En effet, la dissipation de la chaleur est difficile dans un environnement sous vide : Il n'y a pas d'échange de chaleur par convection et peu d'échange thermique par irradiation vues les températures concernées. La plus grande partie de la chaleur est dissipée par conduction et se produit sur la surface où le nanomanipulateur est fixé à la platine de positionnement du MEB.

Malgré les systèmes de refroidissement et d'isolation des parties soumises au chauffage, il y a des dilatations et des contractions des différents composants du nanomanipulateur (dérive thermique), qui peuvent perturber les expériences. Il est donc essentiel de comprendre l'amplitude de ce phénomène.

Un exemple de mesure de dérive est présenté en figure 3.2.2.1. La position de deux outils est capturée au temps t_0 (a), après 15 minutes de dérive (b), après 35 minutes (c) et après 45 minutes de dérive (d). Les déplacements subis par chacun des deux micro-outils sur les axes Ox et Oy sont présentés dans le graphique de figure 3.2.2.2. Dans l'exemple proposé l'amplitude maximale de dérive suivant l'axe Ox (courbes rouge et grise) est comprise entre $1\ \mu\text{m}$ et $1,5\ \mu\text{m}$ en 45 min. Suivant l'axe Oy (courbes rouge et jaune) l'amplitude de la dérive est comprise entre $2,5\ \mu\text{m}$ et $4\ \mu\text{m}$ sur la même période.

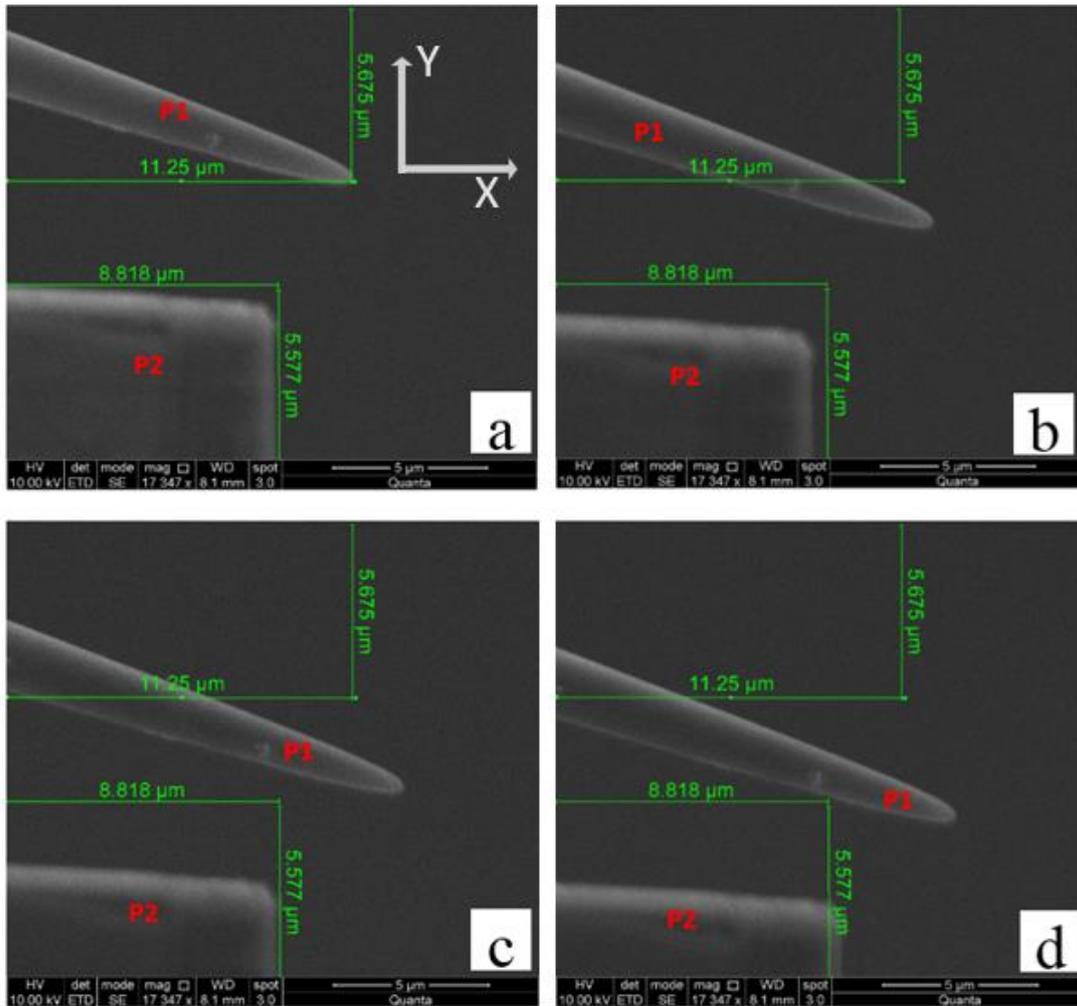


Figure 3.2.2.1 Mesures des déplacements dus à la dérive thermique, de deux outils couplés au nanomanipulateur.

Dans l'image (a) la phase de début de l'étude de la dérive (t_0). Deux outils (P1 et P2), couplés au bras du nanomanipulateur. Les mesures en vert indiquent les distances des extrémités des outils des bords de l'image au temps t_0 . La position des outils est enregistrée après 15 minutes de dérive (b), après 35 minutes (c) et après 45 minutes (d).

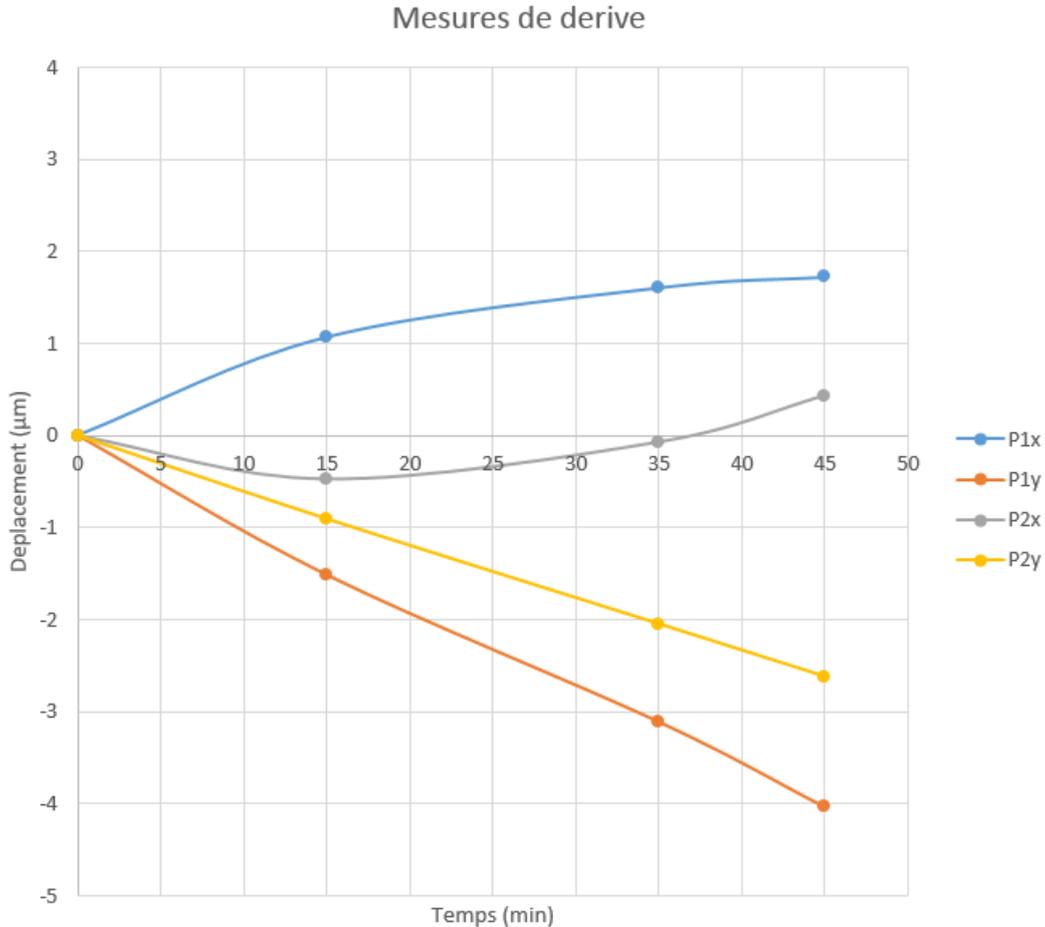


Figure 3.2.2.2 Suivi de la dérive (exemple de la figure 3.1.2.1) en fonction du temps. Le déplacement de la micro-aiguille de verre, en X (P1x) et en Y (P1y), et du nano-capteur de force en X (P2x) et en Y (P2y).

Au regard des mesures effectuées, nous avons adopté la méthode de travail suivante:

- attendre la stabilisation thermique du dispositif
- réduire le plus possible la durée d'une expérience pour diminuer l'action de la dérive.

La dérive thermique dans notre contexte expérimental est mesurable grâce aux enregistrements d'images et de films au MEB. Il est possible d'exploiter le phénomène pour effectuer des expériences de nano déplacements des micro-outils et mesurer les forces ainsi générées.

Pour diminuer la dérive trois modifications du dispositif sont envisageables :

- adapter un système de refroidissement à régulation précise (platine Peltier) qui permet de contrôler la température de l'ensemble de la structure du nanomanipulateur à l'intérieur du MEB
- diminuer les dimensions du nanomanipulateur (platines de déplacement et rotatives, et pièces d'assemblages)
- construire les différents éléments en matériaux non magnétiques présentant de plus faibles coefficients de dilatation.

III.2.3 Effet du temps d'acquisition des images

Les images du MEB sont acquises par balayages successifs de l'échantillon par la sonde électronique. Une image MEB est constituée de n lignes, de m pixels chacune. Son acquisition est effectuée par balayages successifs ligne après ligne. Connaissant le temps de l'acquisition d'un pixel, on peut remonter au temps d'acquisition d'une image ou calculer le temps précis auquel une certaine ligne de l'image a été acquise. Chaque partie de l'image est donc acquise à un instant différent, ce qui rend l'acquisition des images sensible à des phénomènes dont l'échelle de temps est du même ordre de grandeur que l'acquisition d'une ligne.

Mise en évidence des effets de vibration

Les déplacements de grandes amplitudes et rapides de la micro-aiguille, conduisent à l'acquisition d'une image où les bords normalement rectilignes de la micro-aiguille apparaissent ondulés (Fig. 3.2.3.1). Il s'agit en fait, d'une image des vibrations de la micro-aiguille. Ce processus, qui peut être gênant pour les images à très haute résolution, peut néanmoins être mis à profit par exemple pour mesurer la fréquence propre d'une micro-aiguille et donc sa raideur.

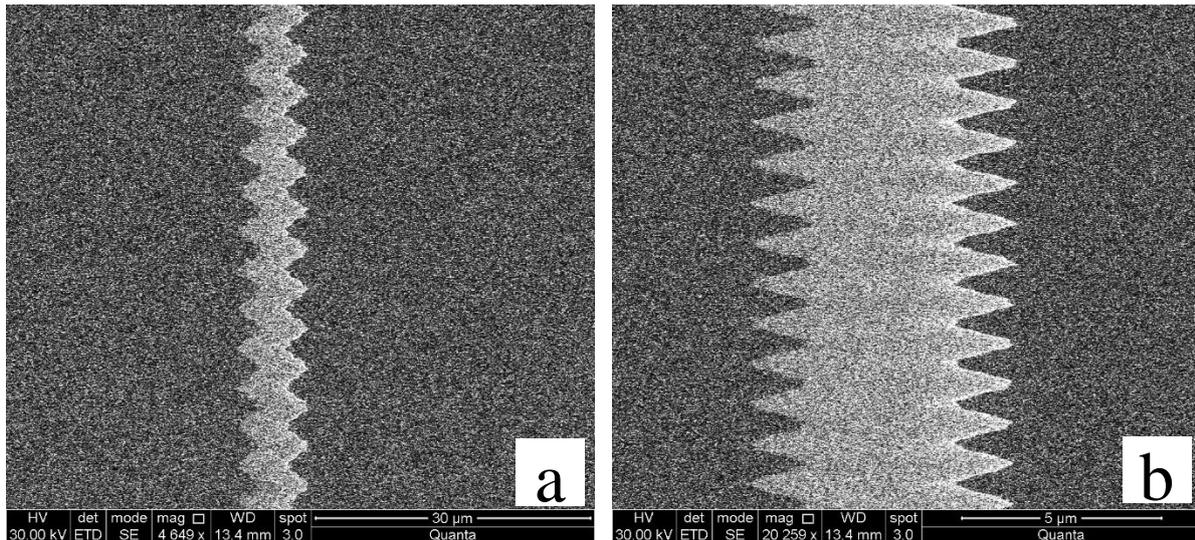


Figure 3.2.3.1 Images en électrons secondaires acquises sur une micro aiguille en vibration avec un temps d'acquisition de 100 ns/pixel et pour deux grossissements respectivement 4650 (a) et 20260 (b). Les ondulations apparaissant sur les bords de la micro aiguille présentent le même nombre maxima et de minima sur les deux images.

Pour calculer la période d'oscillation (T), quel que soit le grossissement, il suffit de connaître,

- le temps total (t) d'acquisition d'une image MEB, obtenu en multipliant le nombre de pixels constituant l'image par le temps d'acquisition par pixel,
- la hauteur totale de l'image h (mm)
- la longueur d'onde λ (mm) de l'ondulation mesurée sur l'image.

La période (T) est alors simplement calculé à partir de:

$$T = t \cdot \frac{\lambda}{h} \quad (3 - 3)$$

A titre d'exemple le tableau 3.2.2 regroupe les éléments qui permettent de calculer la fréquence de vibration de la pointe présentée sur l'image 3.2.3.1.

	Nombre de pixels	Temps par pixel <i>t</i> (ns)	λ (mm)	<i>h</i> (mm)	<i>T</i>(s) $= t \frac{\lambda}{\ell}$	<i>F</i> (Hz)
Image (a)	905.216	100	$6,67 \pm 0,08$	85 ± 1	0,0071	141 ± 3
Image (b)	905.216	100	$1,01 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,1$	0,0072	139 ± 2

Tableau 3.2.2 Résultats de mesures de la fréquence de vibration de la micro-aiguille à partir des images de la figure 3.2.3.1.

On sait par ailleurs que la valeur de la fréquence avec laquelle l'extrémité de la micro-aiguille libre, assimilée à un oscillateur harmonique, oscille, est fonction du rapport entre la raideur (k) et la masse apparente (M) du système, selon la formule :

$$F(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/M} \quad (3 - 4)$$

Mesures de phénomènes transitoires : plusieurs images dans la même image

Comme nous venons de le voir, l'acquisition séquentielle des images en balayage nous permet d'enregistrer des phénomènes dynamiques ou transitoires présentant des échelles de temps caractéristiques de l'ordre du temps d'acquisition d'une ligne de l'image. Un exemple de mise à profit de cet avantage concerne l'étude du processus de stick slip observé lors de contact tribologiques nanométriques entre deux microaiguilles.

La figure (Fig. 3.2.3.2 a et b) présente deux micro-aiguilles en verre (indiquées P1 et P2) disposées perpendiculairement dans le plan xOy , en contact entre elles par l'intermédiaire du point de contact nommé (C). Sur l'image (a) les micro-aiguilles sont au repos.

L'image (b) acquise lors du déplacement de la micro-aiguille P1 suivant la direction $Oy(-)$ (indiqué d), qui tend à déformer élastiquement P2 selon $Oy(-)$, montre une image de P2 discontinue mettant en évidence un phénomène de glissement rapide (indiqué dans l'image avec un cercle rouge) caractéristique d'un processus de stick slip de P2

à la surface de P1. La distance de glissement de P2 selon $Oy(+)$, mesurée sur l'image (b), est de $0,40 \pm 0,05 \mu\text{m}$ et le processus se produit sur la durée d'acquisition de 8 à 10 lignes c'est à dire 5 à 6 ms (614 μs /ligne). Durant cette période P1 s'est déplacée selon $Oy(-)$ que de 0,012 et 0,015 μm .

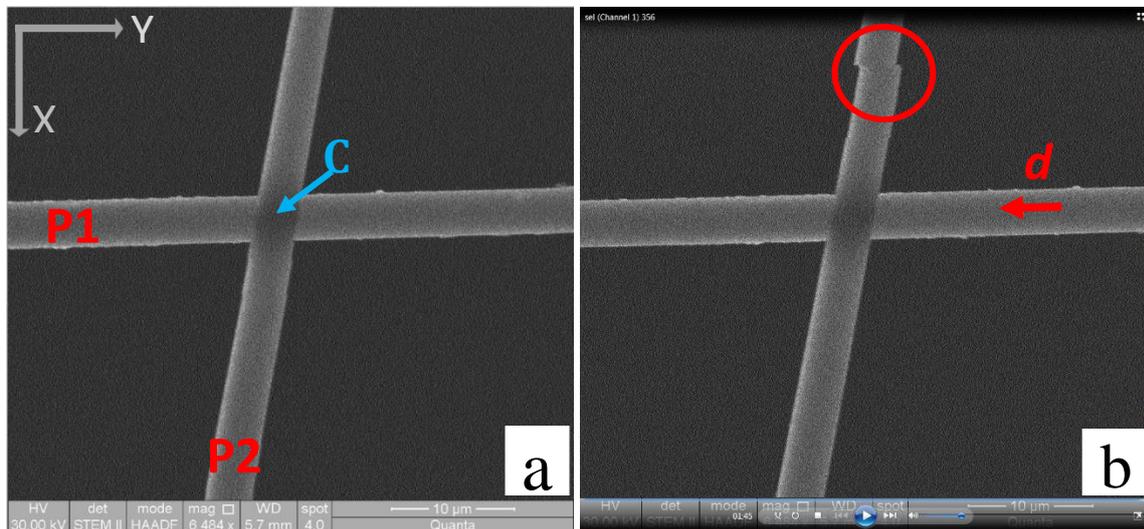


Figure 3.2.3.2 (a) Image en STEM HAADF acquises sur un contact entre deux microaiguilles P1 et P2 en configuration cylindres croisés. La microaiguille P1 est déplacée à la vitesse de $2,4 \mu\text{m/s}$ selon $Oy(-)$. Le temps d'acquisition est de $614 \mu\text{s}$ /ligne.

(a) Image acquise lorsque P2 est en position collée sur P1 (phase de collage d'un processus de stick-slip).

(b) Image acquise lors du glissement rapide de P2 sur P1 (phase de glissement du processus de stick-slip). La rupture de l'image de P2, encadrée en rouge, correspond à l'enregistrement du processus de glissement qui s'étend sur une durée d'acquisition de 8 à 10 lignes soit 5 à 6 ms dans nos conditions d'acquisition.

Comme nous venons de le voir sur deux exemples, le couplage du nanomanipulateur au microscope électronique à balayage, permet, grâce à l'acquisition séquentielle des images d'enregistrer et de quantifier des processus transitoires dont la durée est de l'ordre du temps d'acquisition d'une ligne.

IV Premiers résultats

Ce chapitre est consacré aux premiers résultats de caractérisations physiques effectuées *in situ* dans le MEB sur différents types de nanoparticules de carbone qui ont déjà révélé des propriétés tribologiques intéressantes :

- noir de carbone partiellement fluorés (NCF) [9],
- graphite exfolié,
- nano-disques et nano-cônes de carbone amorphe (CND-A et CNC-A)
- nano-disques et nano-cônes de carbone graphitisé (CND-G et CNC-G).

Trois types de caractérisation à l'échelle nanométrique *in situ* sont illustrés :

- la caractérisation des propriétés élastiques en flexion d'un CND-A
- la mesure de la force et de l'énergie d'adhésion pour des contacts or / NCF, or / graphite exfolié, or / CND-G et CND-G / CND-G.
- la caractérisation des propriétés de frottement statique et dynamique or / graphite exfolié, or / CND-A, CND-A / CND-A et or / CND-G

Au cours des essais *in situ* dans le MEB, des séries d'images et des films seront enregistrés en fonction du temps ou en fonction des nano déplacements imposés aux microaiguilles permettant de visualiser les principales étapes des processus de caractérisation mis en œuvre. Les assemblages de ces images seront appelées chronophotographies dans la suite du texte.

IV.1 Méthodes de dépôt de nanoparticules sur les micro-aiguilles

Trois méthodes ont été développées afin de réaliser le dépôt de nanoparticules de carbone sur les micro-aiguilles:

a) Sélection, prélèvement et dépôt de nanoparticules en utilisant les micro-aiguilles couplées au nanomanipulateur *in situ* dans le MEB :

Les nanoparticules à étudier sont déposées sous forme d'un petit amas (quelques microgrammes) sur le porte-échantillon rotatif (voir paragraphe 2.4 et Fig. 2.4.1). Deux micro-aiguilles sont fixées sur les porte-outils à 15° d'inclinaison par rapport à

l'horizontal. L'une des aiguilles est utilisée pour prélever les nanoparticules d'intérêt puis les déposer sur la seconde aiguille. Chacune des deux micro-aiguilles peut être utilisée pour déposer les nanoparticules sur la surface de l'autre micro-aiguille (Fig. 4.1.1).

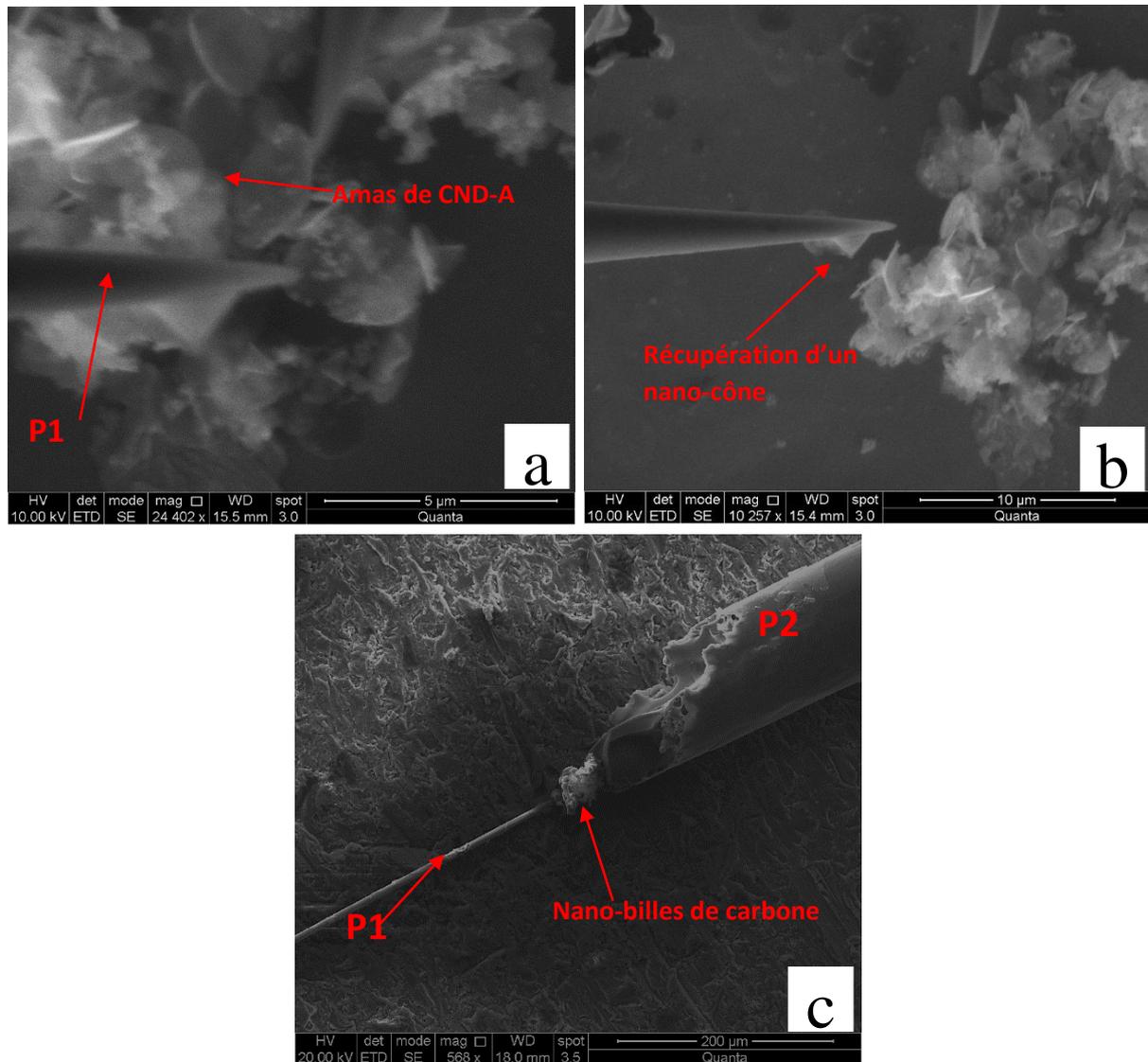


Figure 4.1.1 Images en mode SE, présentant deux des expériences de prélèvement, avec les micro-aiguilles en verre, de nanoparticules de carbone déposées en amas sur le porte échantillon rotatif.

(a) Mise en contact de l'extrémité libre (\varnothing à l'extrémité ~ 200 nm) de la micro-aiguille P1 sur un amas de carbone amorphe déposé sur le porte-échantillon.

(b) Prélèvement par P1 d'un nano-cône de carbone amorphe (CNC-A).

(c) Deux micro-aiguilles, P1 (\emptyset à l'extrémité libre $\sim 5 \mu\text{m}$) et P2 (\emptyset à l'extrémité libre $\sim 50 \mu\text{m}$) sur un amas de nano-billes de carbone. P2 est utilisée pour déposer les nanoparticules sur P1.

b) Dépôt par trempage – rétraction d'un film mince de nano particules sur une micro aiguille.

Pour cette méthode inspirée de la méthode de préparation des films de Langmuir Blodgett, [38]. Les nanoparticules à étudier sont mises en dispersion à faible concentration ($<1 \text{ mg/cm}^3$), sous ultrason, dans un solvant volatil (cyclohexane, acétone, éthanol, toluène ou éther de pétrole selon la nature des particules). Une microgoutte de dispersion est déposée à la surface libre et propre de l'eau distillée contenue dans un cristalliseur. Après évaporation du solvant, le film superficiel compact, d'épaisseur quasi mono-particulaire, est déposé sur la microaiguille par immersion de l'extrémité libre de cette dernière dans l'eau, sous le film, puis retrait (Fig. 4.1.2).

La figure 4.1.3, présente des clichés MEB en mode électrons secondaires de deux dépôts par trempage-rétraction de CND-A et CNC-A sur la surface de deux micro-aiguilles utilisant des dispersions dans l'acétone (a) et dans l'éther de pétrole (b). On peut noter la meilleure homogénéité du dépôt à partir de la dispersion dans l'éther de pétrole.

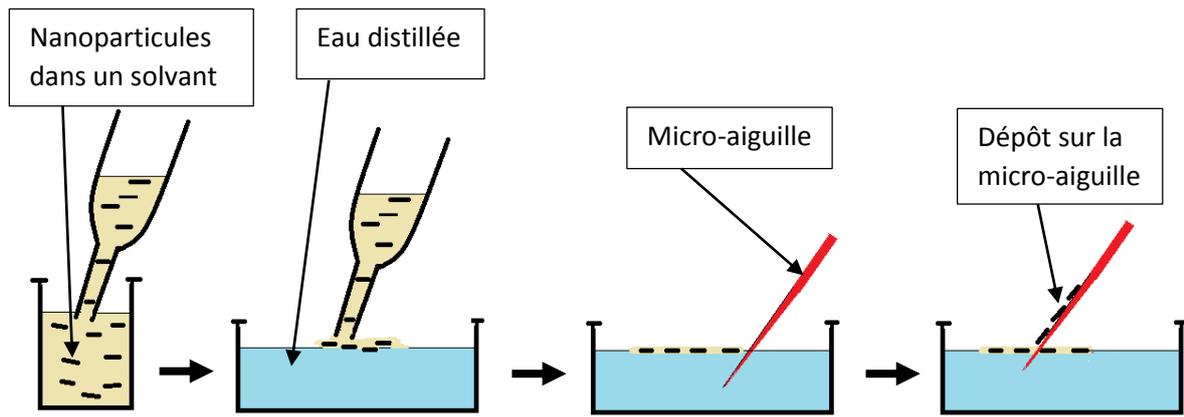


Figure 4.1.2 Schéma présentant les principales étapes du dépôt par la méthode de trempage – rétraction.

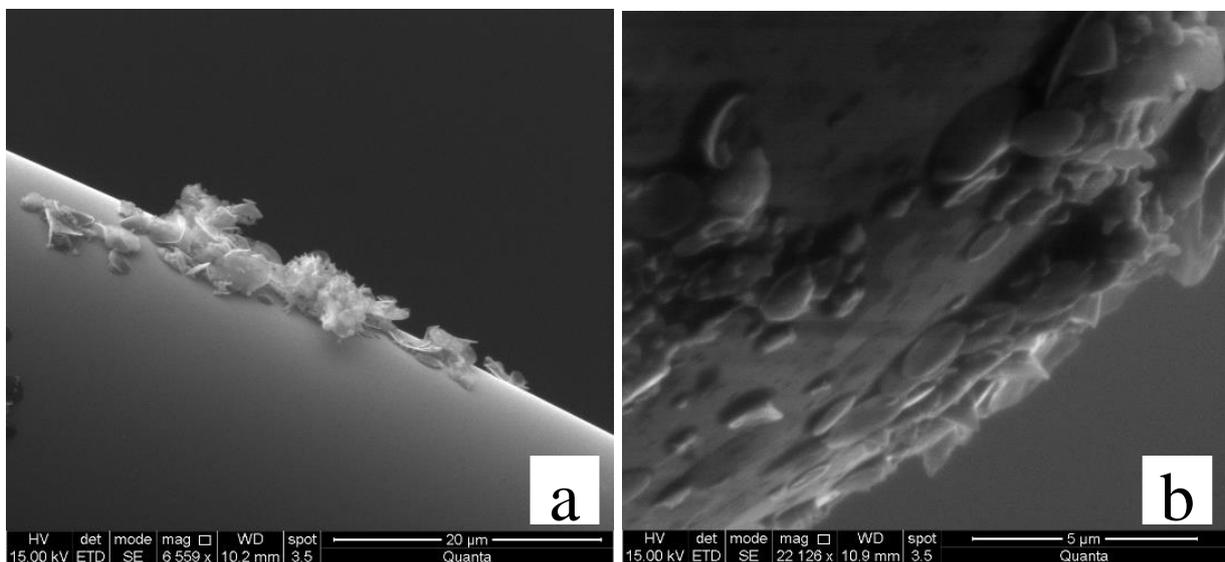


Figure 4.1.3 Images MEB en SE, présentant les nanoparticules de CND-A et CNC-A déposées à la surface de microaiguilles par la méthode de trempage – rétraction.

(a) Dépôt à partir d'une dispersion en acétone.

(b) Dépôt à partir d'une dispersion en éther de pétrole.

c) Dépôt de nanoparticules de graphite exfoliées par brumisation :

Quelques milligramme (≈ 5 mg) de nanoparticules sont introduits dans 100 ml d'éthanol et soumis aux ultrasons pendant 10 mn. La dispersion obtenue est

centrifugée à 8000 tour/min pendant 5 min pour sédimenter les agrégats de particules et les particules les plus grosses. 50 cm³ du surnageant sont collectés et transférés dans un petit cristalliseur. Une sonde ultrason de forte puissance (fréquence 20 kHz, puissance 750 watts) introduite dans la dispersion et activée, produit une fine brumisation de la dispersion à laquelle sont exposées des micro-aiguilles placées à 1 cm au-dessus de la surface de la dispersion. Le dépôt des nanoparticules est vérifié au MEB (Fig. 4.1.4).

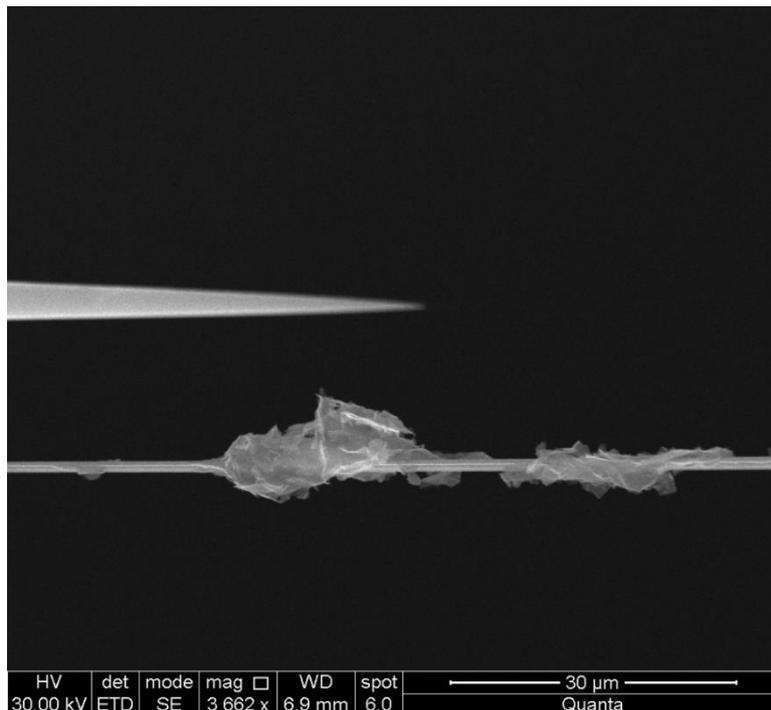


Figure 4.1.4 Images en mode SE, présentant deux micro-aiguilles en verre, sur l'une desquelles des nanoparticules de graphite exfolié ont été déposées par la méthode de brumisation.

d) Méthode de dépôt utilisée par chaque type de nanoparticule

En ce qui concerne les nanoparticules de NCF, le dépôt par trempage-rétraction dans une dispersion en éthanol s'est avéré la méthode la mieux adaptée.

Pour le dépôt de feuillets de graphite exfolié, la brumisation a été la technique la plus efficace qui a permis d'obtenir des dépôts de particules déployées sur la surface des microaiguilles.

Le dépôt par trempage - rétraction de nanoparticules de CND-A et CNC-D a donné de bons résultats par dispersion en toluène ou éther de pétrole. Cependant la méthode de dépôt la plus adaptée dans ce cas, s'est avérée être celle de sélection - prélèvement dans un petit amas de nanoparticules disposé sur le porte-échantillon amovible en utilisant les micro-aiguilles couplées au nanomanipulateur.

IV.2 Les configurations des contacts établis entre les micro-aiguilles

Deux micro-aiguilles calibrées peuvent être couplées aux bras du nanomanipulateur grâce aux porte-outils (Fig. 4.2.1).

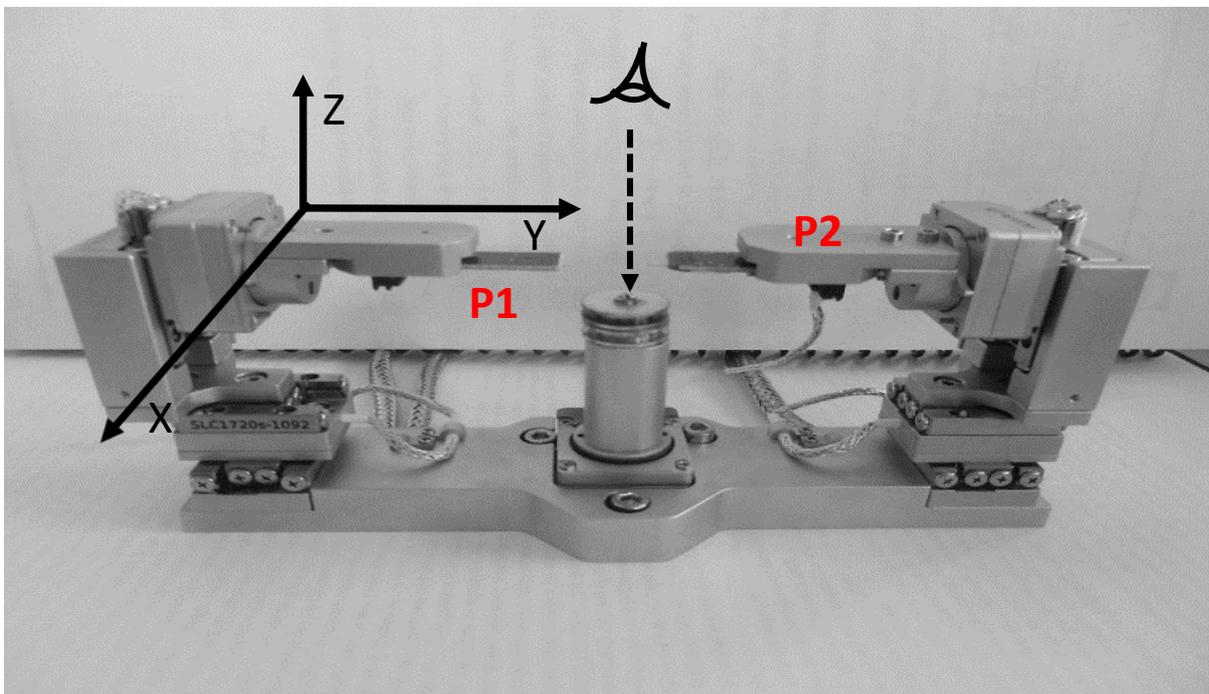


Figure 4.2.1 Disposition sur les porte-outils du nanotribomètre des micro-aiguilles en verre fixées aux supports (P1 et P2). L'œil indique la direction d'observation au MEB.

Deux configurations géométriques différentes des micro-aiguilles sont utilisées afin de réaliser les types de contact que nous recherchons pour nos mesures tribologiques.

- **Première configuration** (Fig. 4.2.2 a) :

- les deux micro-aiguilles sont positionnées dans deux plans parallèles yOz .
- leurs axes de symétrie font un angle compris entre 5° et 10° .
- le contact s'établit entre les surfaces en vis-à-vis des deux micro-aiguilles (Fig. 4.2.2 b).
- le contact est aisément visualisé au MEB en imagerie d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et en mode d'électrons transmis.

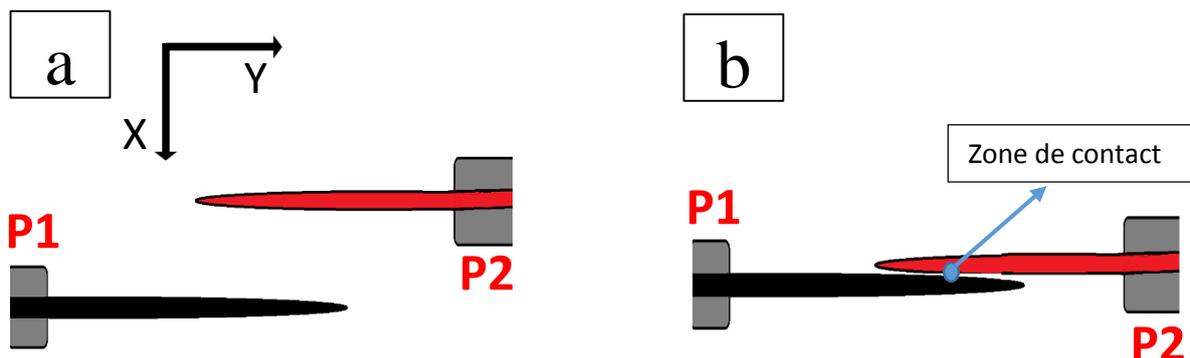


Figure 4.2.2 Première configuration : représentation schématique du contact tel qu'il sera observé au MEB :

(a) Les deux micro-aiguilles sont disposées dans deux plans parallèles yOz .

(b) Le contact s'établit en déplaçant une des deux micro-aiguilles selon Ox , Oy et Oz .

- **Deuxième configuration** (Fig. 4.2.3 a):

- les deux micro-aiguilles sont positionnées dans le même plan xOy .

- leurs axes de symétrie font un angle compris entre 80° et 100°.
- le contact ponctuel de type sphère/cylindre, s'établit entre l'extrémité libre de la première micro-aiguille (notée P1 sur la figure) et la deuxième micro-aiguille (notée P2) en déplaçant une des deux micro-aiguilles selon xOy (Fig. 4.2.3 b).
- le contact est aisément visualisé au MEB en imagerie en modes électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons transmis.

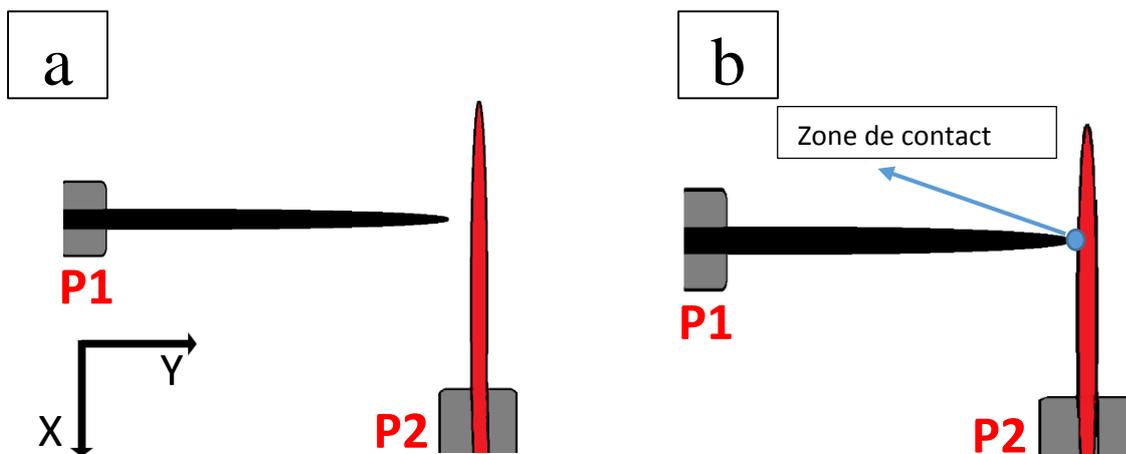


Figure 4.2.3 Deuxième configuration: représentation schématique du contact tel qu'il sera observé au MEB :

(a) Les deux micro-aiguilles (P1 et P2) sont disposées dans le même plan xOy .
Leurs axes de symétrie font un angle compris entre 80° et 100°.

(c) Le contact s'établit en déplaçant une des deux micro-aiguilles selon xOy .

Ces configurations permettent de :

- réaliser des contacts ponctuels cylindre/cylindre ou sphère/cylindre.
- mesurer à tout moment la distance du contact par rapport à l'extrémité libre de chaque micro-aiguille.
- mesurer à chaque instant la flexion élastique subie par chacune des deux micro-aiguilles.
- mesurer les forces impliquées.

IV.3 Mesures de raideur d'un nano disque CND-A

Le CND-A sélectionné est prélevé, parmi l'amas de nanoparticules déposé sur le porte échantillon amovible, à l'aide d'une première micro-aiguille dorée notée P1. Le nano-disque est alors positionné et fixé par une partie de sa surface à la surface de la micro-aiguille P2 (Fig. 4.3.1.1 a).

Le porte échantillon amovible est alors retiré afin de pouvoir introduire le détecteur STEM.

La figure 4.3.1.1 présente le CND-A déposé sur P2, dans sa position initiale (a), incliné d'un angle $\theta_0 = 50^\circ \pm 2^\circ$ par rapport au plan xOy . Cet angle est déduit du rapport de sa dimension apparente d_A mesurée sur l'image 4.3.1.1 (a) et de sa dimension réelle d_R mesurée sur l'image 4.3.1.1 (b) lorsque le CND-A est en position parallèle à xOy .

$$\theta_0 = \arccos \frac{d_A}{d_R} \quad (4 - 1)$$

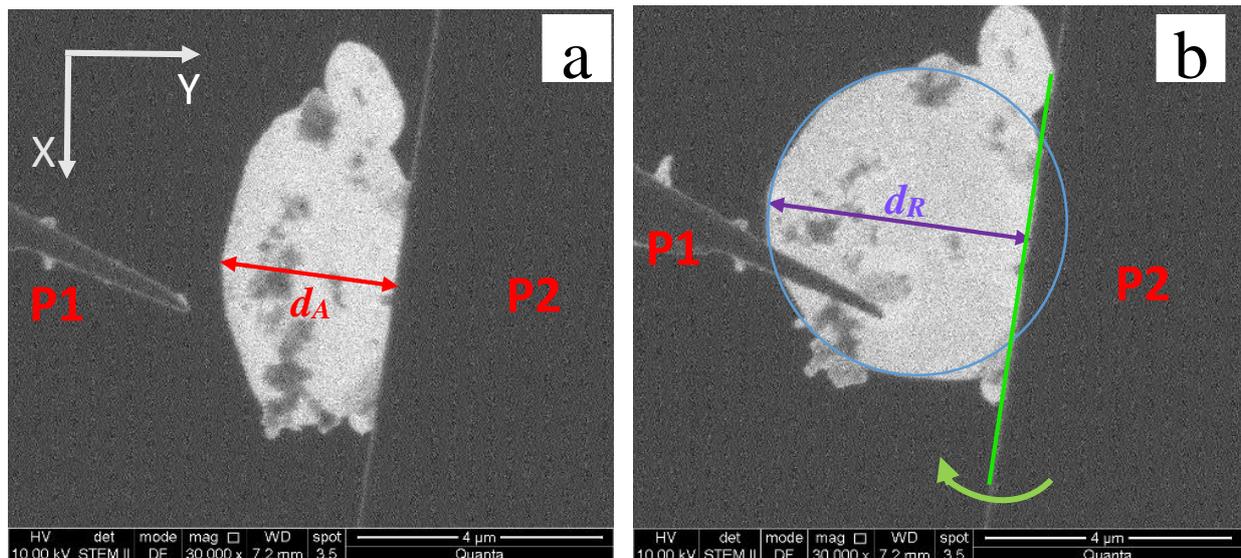


Figure 4.3.1.1 : images en STEM acquises sur le CND-A soudé par son bord sur la micro-aiguille P2.

(a) CND-A au repos dans sa position initiale, de dimension apparente d_A .

(b) CND-A amené en position parallèle à xOy par la force exercée par la micro-aiguille P1 permettant la mesure de la dimension réelle d_R .

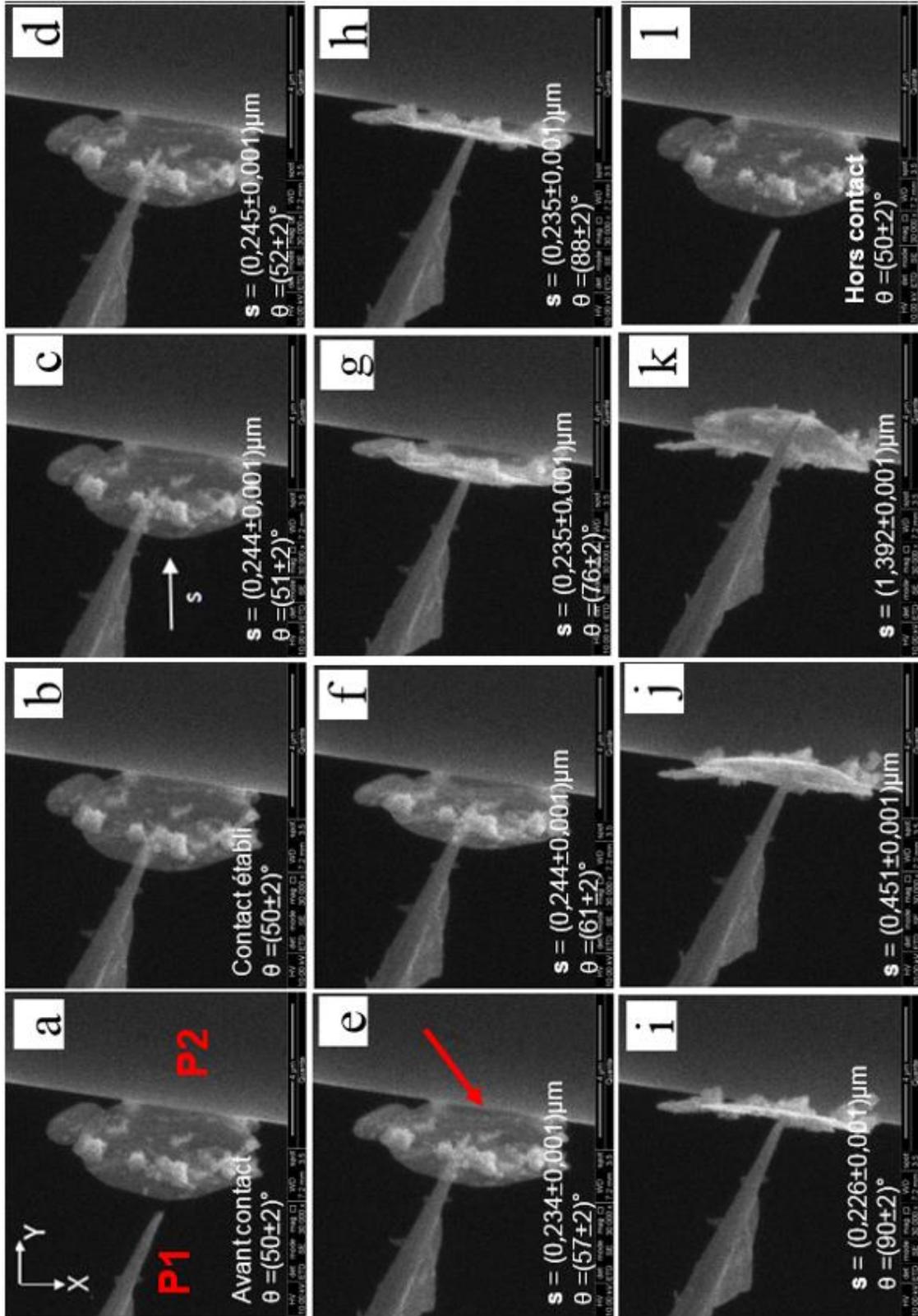


Figure 4.3.1.2 Chronophotographie acquise en mode en SE au cours de la déformation du CND-A de la figure 4.3.1.1 sous l'action de la force croissante exercée par l'extrémité libre de la micro-aiguille P1 selon la direction $Oy(+)$

(a) approche de la micro-aiguille P1,

(b) mise en contact de l'extrémité libre de P1 avec la surface du CND-A,

(c) à (k) déformations successives du CND-A sous l'effet de l'augmentation de la force exercée par P1 soumis à des nano-déplacements imposés selon $Oy(+)$ par le nanomanipulateur. L'image (i) montre la parfaite planéité de la partie du CND-A soumise à la force exercée par P1, l'ensemble de la déformation élastique est concentré au niveau de la zone indiquée par la flèche rouge sur l'image (e).

(l) retrait de la force exercée par P1 sur le CND-A.

La comparaison entre les images initiales (a) et finales (l) confirme la parfaite réversibilité des déformations.

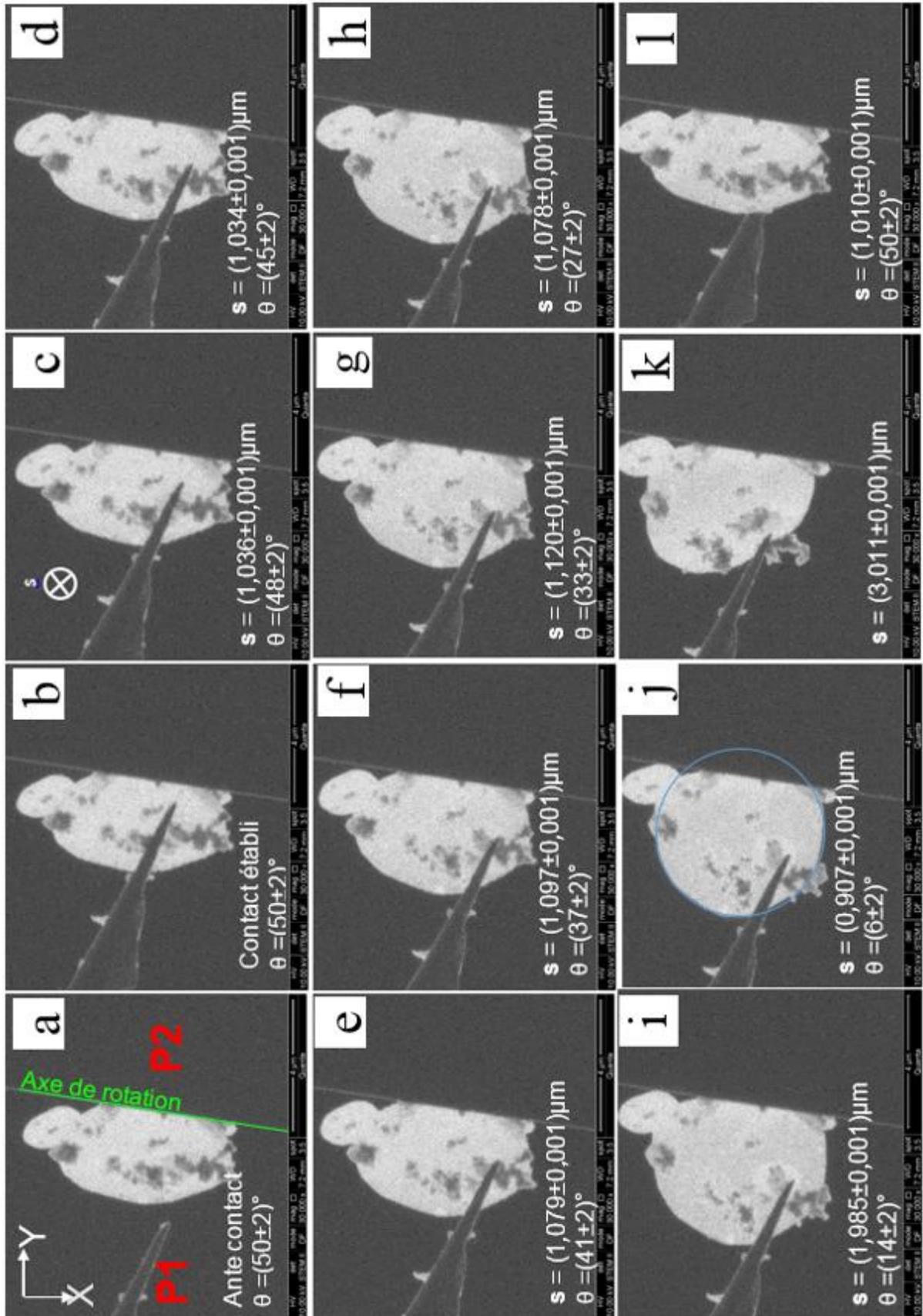


Figure 4.3.1.3 Chronophotographie constituée d'une série de 12 clichés, extraits d'une succession de 113 clichés acquis en mode STEM DF au cours de la déformation du CND-A de la figure 4.3.1.1 sous l'action de la force croissante exercée par la micro-aiguille P1.

(a) approche de la micro-aiguille P1. La ligne verte représente l'axe de rotation virtuel autour duquel le CND-A va se déformer.

(b) établissement du contact entre P1 et la surface du CND-A

(c) à (j) accroissement de la force exercée par P1, selon l'axe Oz, et déformations successives en flexion par rapport à l'axe de rotation (bord de la micro aiguille P1) du CND-A,

(k) glissement de l'extrémité de la micro-aiguille sur la surface du CND-A

(l) relâchement soudain du CND-A consécutif au passage de P1 de l'autre côté du CND-A.

Les déplacements s indiqués sur chacune des images correspondent aux déplacements imposés par le nanomanipulateur à la micro aiguille P1 entre chaque image. Les déplacements effectivement effectués par l'extrémité libre de P1, mesurés sur les images, sont inférieurs, ce qui nous permet de remonter à la déformation élastique de P1.

Les déplacements s indiqués sur chacune des images correspondent aux déplacements imposés par le nanomanipulateur à la micro aiguille P1 entre chaque image. Les angles θ indiqués sont déduits par la formule $\theta = \arccos(d_A/d_R)$

La comparaison des images initiales (a) et finales (l) permet de montrer que la déformation du CND-A est réversible (élastique).

La chronophotographie, réalisée en mode SE, présentée figure 4.3.1.2 montre la déformation du CND-A sous l'effet de la force exercée par l'extrémité libre de la micro-aiguille P1. On peut noter, sur les clichés 4.3.1.2 (b) à (i), que la zone de flexion du disque est de faible largeur (0,17 μm) et conserve la même localisation sur l'ensemble

des étapes de déformation. Les images 4.3.1.2 (h) et (i), révèlent que la partie du disque subissant la force exercée par P1 reste plane (\parallel à xOz). Cette dernière observation nous a conduit à assimiler la zone localisée, qui concentre la déformation élastique, à un axe de rotation virtuel fixe comme hypothèse simplificatrice pour l'approche quantitative des propriétés mécaniques du CND-A.

Les clichés 4.3.1.2 (j) et (k) montrent que, pour les forces maximales exercées au cours de l'essai, qui amènent le disque au-delà du plan xOz , l'ensemble du disque se déforme en flexion, l'hypothèse simplificatrice d'un axe de rotation localisé n'est alors plus valable.

La chronophotographie 4.3.1.3 présente les déformations successives du CND-A sous l'action de la force exercée, selon la direction Oz, par la micro-aiguille P1 sur le bord du CND-A. Comme cela a été montré sur la chronophotographie 4.3.1.2 les déformations en rotation observées peuvent être considérées par rapport à un axe de rotation virtuel représenté par le segment vert sur le cliché 4.3.1.3 (a).

La comparaison quantitative des images initiale 4.3.1.3 (a) et finale 4.3.1.3 (l) montrent la parfaite réversibilité de la déformation mettant en évidence l'élasticité de la nanoparticule sur l'ensemble de la gamme de déformations appliquées.

Le principe de la méthode utilisée pour déduire la force F_{P1} exercée par P1 sur le CND-A et l'angle de déformation $\Delta\theta$ par rapport à la position initiale du CND-A, à partir des différentes mesures effectuées sur les images et des déplacements imposés par le nanomanipulateur à P1, est schématiquement présenté figure 4.3.1.4.

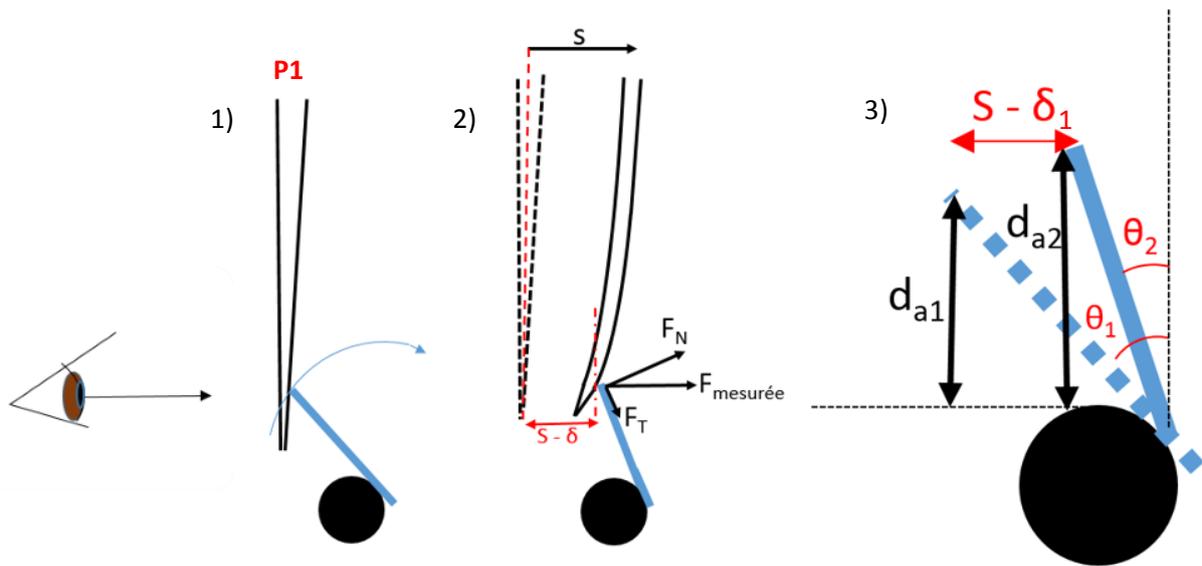


Figure 4.3.1.4 Représentation schématique du principe d'extraction de l'angle de déformation du CND-A et de la force normale appliquée au bord du disque par P1 selon Oz, à partir d'images extraites de la chronophotographie 4.3.1.3 et des déplacements s , selon Oz, imposés par le nanomanipulateur à P1. Le contact est vu selon la direction Ox et l'œil représente la direction sous laquelle est vue le CND-A (Oz) sur la chronophotographie 4.3.1.3.

1) image initiale du contact établi entre P1 et le bord du CND-A sans force appliquée (cf. image 4.3.1.3 b).

2) un déplacement « s » selon Oy(+) est imposé à P1 par le nanomanipulateur conduisant à déformer simultanément la microaiguille et le CND-A (cf. image 4.3.1.3 c). Le déplacement du point de contact de P1 avec le CND-A est donc inférieur à s .

3) schéma agrandi regroupant les positions initiale du CND-A (en pointillés) et finale après le déplacement s imposé à P1.

d_{a1} , d_{a2} étant les dimensions apparentes du CND-A mesurées sur les images initiale et finale, d_r étant la dimension réelle mesurée lorsque le CND-A est parallèle à xOy ,

$$\theta_1 = \arccos(d_{a1}/d_r) \quad ; \quad \theta_2 = \arccos(d_{a2}/d_r) \quad ; \quad \Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 \quad (4 - 2)$$

La distance effective de déplacement du contact $s - \delta = d_r(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$ permet de d'obtenir la déformation δ_1 de P1 et de déduire F_{P1} à partir de la courbe d'étalonnage de P1.

$$F_{P1} = A \cdot e^{B \cdot d} \cdot \delta_1 \quad (4 - 3)$$

avec $A = (5,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$, $B = (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ et $d = 2,14 \pm 0,02 \mu\text{m}$

La composante F_{NP1} normale à la surface du disque appliquée par P1 pour calculer le moment M_1 est quant à elle égale à : $F_{NP1} = F_{P1} \cos \theta_2$ (4 - 4)

L' évolution du moment M_1 de F_{P1} exercée par P1 sur le CND-A par rapport à l'axe de rotation défini par la ligne verte sur l'image 4.3.1.3 (a) en fonction de son angle de déformation $\delta\theta$ sont présentée figure 4.3.1.5.

$$M_1 = F_{NP1} \cdot d \quad (4 - 5)$$

Où d est la distance entre le point d'application de F_{P1} et l'axe de rotation et F_{NP1} la composante de F_{P1} normale à la surface du disque.

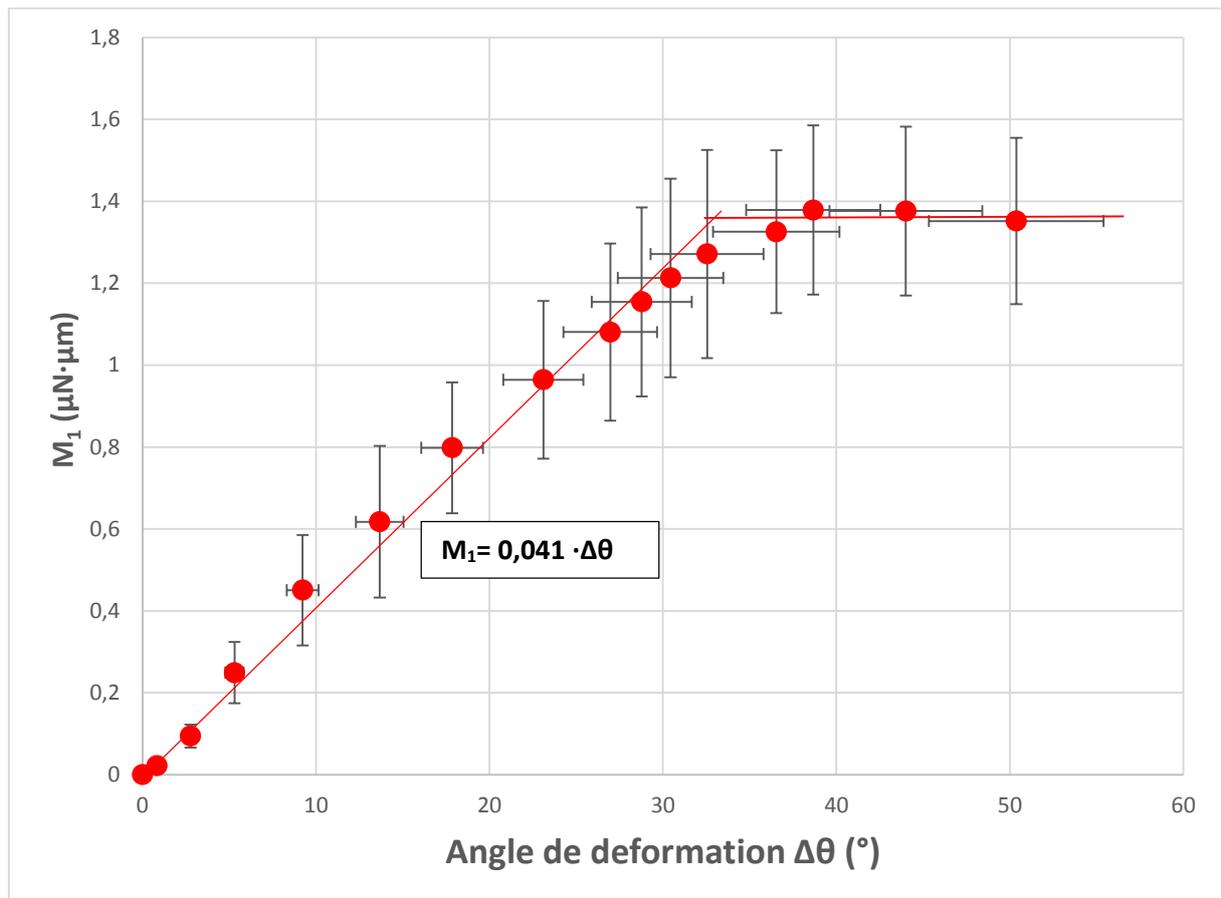


Fig. 4.3.1.5 Evolution du moment de la force exercée par P1 sur le CND-A par rapport à l'angle de déformation $\Delta\theta$ de la nanoparticule pour l'expérience correspondant à la chronophotographie 4.3.1.3.

Sur le graphique on peut noter, sur une plage de déformation angulaire de 30°, la relation linéaire existant entre M_1 et la déformation angulaire $\Delta\theta$ du CND-A. confirmant le comportement élastique de la particule qui peut être formulé par l'équation suivante :

$$M_1 = C \cdot \Delta\theta \quad (4 - 6)$$

où C représente la raideur angulaire en torsion du nano-disque et $\Delta\theta$ la variation de déformation angulaire.

$$C = 0,041 \pm 0,009 \mu\text{N}\cdot\mu\text{m}/^\circ = (4,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-8} \mu\text{N}\cdot\text{m} \text{ par degré.}$$

IV.4 Mesure de la force d'adhérence dans un nano-contact contenant une nanoparticule

Dans cette partie nous présentons une étude quantitative des phénomènes d'adhérence qui se produisent entre la surface dorée d'une micro-aiguille et la surface d'une nanoparticule ou entre les surfaces de deux nanoparticules. La méthodologie expérimentale est la suivante :

- Les nanoparticules étudiées sont déposées sur la micro-aiguille dorée notée P2. P2 est maintenue immobile durant les essais.
- La seconde micro-aiguille P1 dorée peut être utilisée nue ou porter aussi des nanoparticules. P1 est mobile, des nano-déplacements, d'amplitude s , lui sont imposés par le nanomanipulateur permettant d'établir ou de rompre le contact avec les nanoparticules portées par P2.

IV.4.1 Mesure de la force d'adhérence dans le cas d'un contact or/noir de carbone partiellement fluoré (NCF)

Les particules de NCF sont déposées sur la microaiguille P2 par la méthode de trempage-rétraction dans une dispersion d'éthanol. La figure Fig. 4.4.1.1 présente une image MEB, acquise en mode électrons secondaires, montrant les deux microaiguilles P1 et P2 et l'amas de NCF sélectionné pour la réalisation de trois essais de mesures

d'adhérence entre la surface de P1 et la nanoparticule de NCF située au sommet de l'amas.

Les phases successives de l'essai sont présentées sur la chronophotographie de la figure 4.4.1.2 acquise par MEB en mode STEM BF au cours de la première expérience de mesure de l'adhérence entre la surface dorée de P1 et la nanoparticule située au sommet de l'amas de NCF.

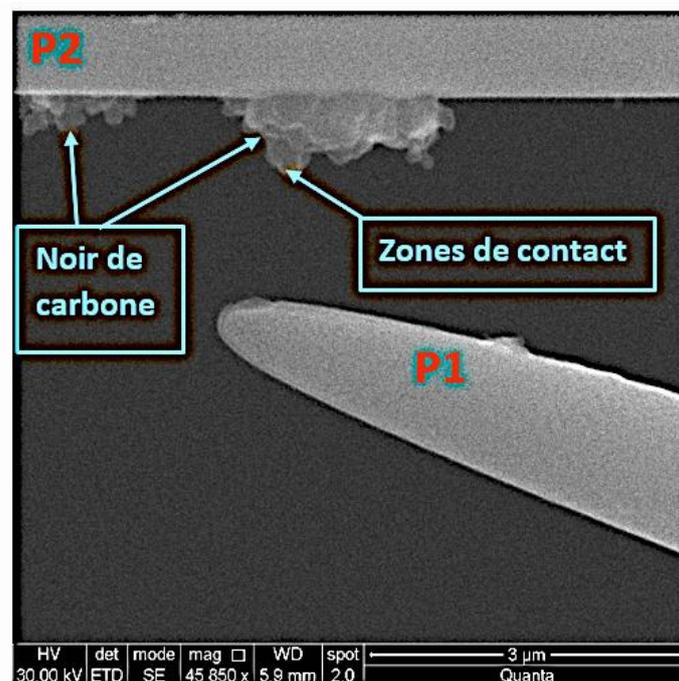


Figure 4.4.1.1 Image MEB acquise en mode SE montrant les microaiguilles P1 et P2 et l'amas de nanoparticules de NCF. Le contact sera établi entre P1 et la nano particule protubérante au sommet de l'amas.

L'approche de P1 (image a), la mise en contact de P1 avec la nanoparticule de NCF (image b) et l'application d'une force normale au contact (image c) sont réalisées par nano déplacements successifs imposés à P1 selon $Oy(-)$ par le nanomanipulateur. Le sens des nano déplacements imposés à P1 est alors inversé afin de décharger puis mettre le contact en tension [images (d) à (k)]. Le dernier nano-déplacement imposé à P1 après l'enregistrement de l'image (k) conduit à l'ouverture du contact (l). Il est important de noter que la séparation de P1 et de la nanoparticule se produit au cours du dernier nano déplacement sans que l'on puisse, *a priori*, préciser l'instant.

Sur la chronophotographie :

- la ligne bleue sur chaque image permet de repérer la position de P1 après chaque déplacement imposé \mathbf{s} .

- la ligne rouge indique la position initiale de P2.

Les nano déplacements imposés par le nanomanipulateur à P1 sont notés \mathbf{s} et les déformations élastiques de P2 sont notés δ_{P2} .

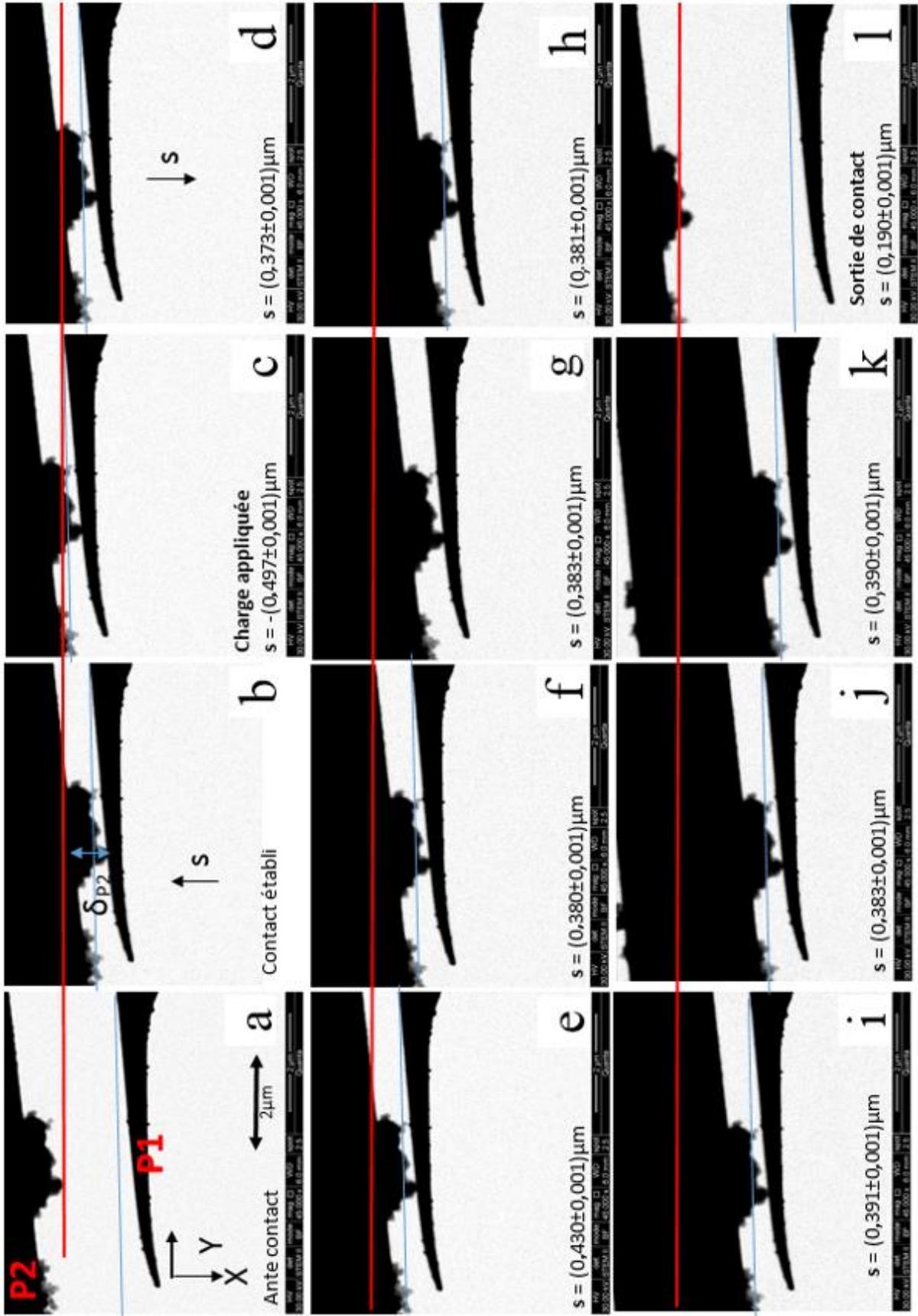


Figure 4.4.1.2 Chronophotographie MEB acquise en mode STEM BF au cours d'une expérience de mesure de force d'adhérence or/carbone sur des noirs de carbone fluoré (NCF), déposés sur la micro-aiguille P2.

- (a) cliché enregistré au cours de l'approche de P1,
- (b) contact établi avec la nanoparticule de NCF sans charge
- (c) application d'une charge par déplacement de P1 selon Oy(-)
- (d) à (k) décharge puis mise en tension progressive du contact par nano-déplacements successifs s , selon Oy(+), imposés à P1 par le nanomanipulateur. On peut noter l'action de la force d'adhérence qui conduit à la déformation élastique progressive de P2.
- (l) Le dernier déplacement selon Oy(+) imposé à P1 après le cliché (k) produit la séparation de P1 et P2.

Les lignes rouges reportées sur chaque image indiquent la position initiale de P2, les lignes bleues les positions successives de P1. On peut noter un déplacement de P2 sur l'image (l) par rapport à l'image (a), de l'ordre de $0,26 \mu\text{m}$, attribué à la dérive thermique du nanomanipulateur (§3.2.2).

Courbe « force-déplacement »

Les modules des forces appliquées par P1 au niveau du contact sur la nanoparticule de CNF, sont déduits des mesures, sur les images de la chronophotographie, des déformations élastiques successives δ_{P2} de la micro-aiguille P2. Comme précédemment l'insertion des valeurs de δ_{P2} dans l'expression analytique de la courbe d'étalonnage de P2 nous permet d'obtenir F_{P2} qui est égale à chaque instant à F_{P1}

$$F_{P1} = F_{P2} = \delta_{P2} A e^{Bd} \quad (4 - 7)$$

Dans le cas de l'expérience proposée $A = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$,

$B = (7,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ et

$d = 28,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (d est la distance séparant les nanoparticules de l'extrémité libre de la micro-aiguille P2).

La variation de la force appliquée à la particule en fonction des déplacements imposés à P1 durant l'expérience est reportée dans la « courbe force-déplacement » de la figure 4.4.1.3. La partie de courbe en bleu correspond aux déplacements de P1 en direction de P2 (courbe d'approche et de charge) et la partie en rouge correspond au déplacement de P1 dans le sens opposé (courbe de décharge).

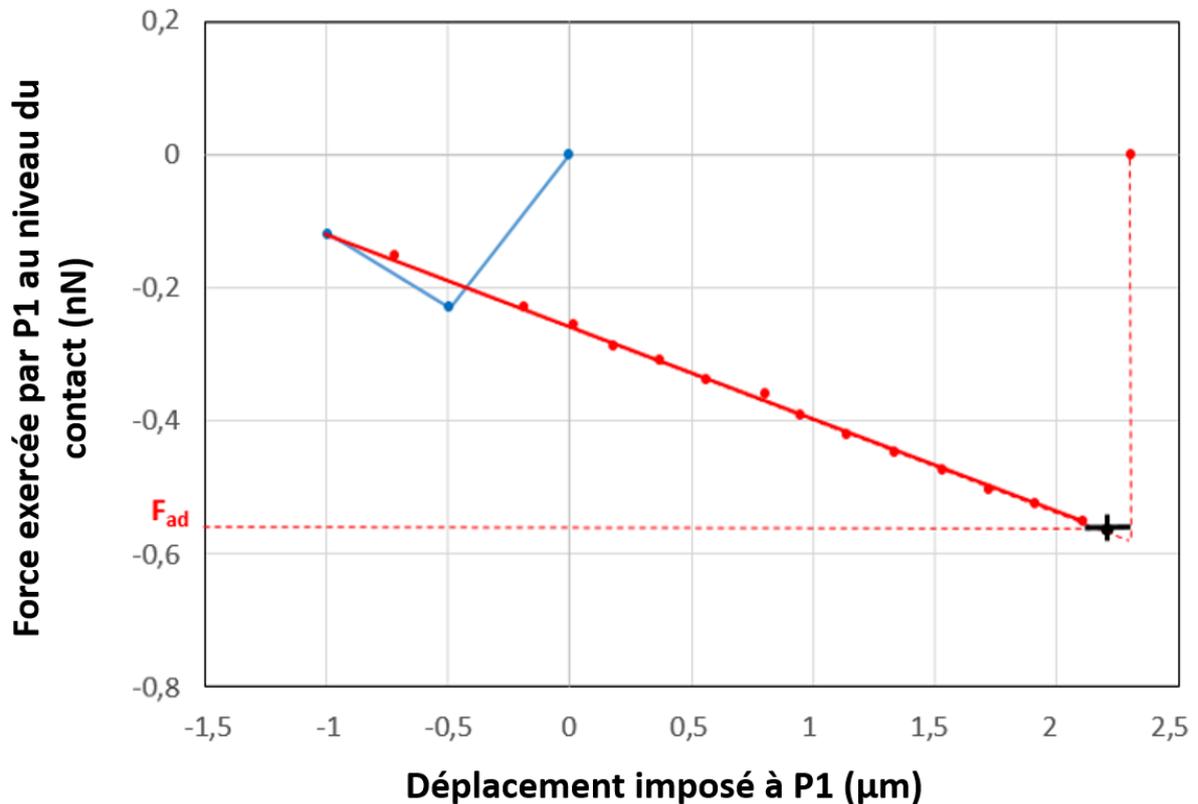


Fig. 4.4.1.3. Variation de la force exercée par P1 au niveau du contact sur la nanoparticule de NCF, en fonction des déplacements imposés à P1 durant l'expérience présentée sur la chronophotographie de la Fig. 4.4.1.2. La partie de courbe en bleu correspond aux déplacements de P1 en direction de P2 la partie de courbe en rouge correspond aux déplacements de P1 dans le sens opposé. Le point noir extrapolé à partir de la courbe permet d'obtenir la valeur approchée de la force ayant provoquée l'ouverture du contact correspondant à la force d'adhérence F_{AD} .

Durant la phase d'approche, P1 se déplace selon $Ox(-)$, les micro-aiguilles P1 et P2 étant séparées par une distance importante (quelques μm), les forces F_{P1} et F_{P2} sont nulles. Lorsque la distance de séparation n'est plus que de quelques dizaines de nanomètres des interactions attractives de moyenne portée, conduisent à l'établissement soudain du contact entre P1 et l'amas de NCF conduisant à la mesure d'une force négative (attractive). La poursuite du déplacement de P1 selon $Ox(-)$ fait décroître le module de la force attractive jusqu'à la valeur choisie. Le sens de déplacement de P1 est alors inversé. Les nano déplacements successifs imposés par le nanomanipulateur à P1 selon $Ox(+)$ conduisent à l'accroissement progressif du module de la force (tension) exercée par P1 sur la nanoparticule de NCF jusqu'à la séparation des surfaces en contact.

Estimation de la force d'adhérence

La force d'adhérence, qui correspond à la force exercée par P1 nécessaire à la séparation des surfaces en contact, ne peut pas être mesurée directement expérimentalement car il n'est pas possible de connaître avec précision le moment où les micro-aiguilles se séparent au cours du dernier nano déplacement de P1.

Cependant le module de cette force peut être estimé de deux manières :

- Par extrapolation à partir la courbe « force-déplacement » jusqu'à la moitié du dernier déplacement imposé à P1 (point noir sur la figure 4.4.1.3). La valeur obtenue est alors entachée d'une incertitude correspondant à la moitié de la variation de force attendue lors du dernier déplacement s'il n'y avait pas eu rupture du contact.

On obtient ainsi, sur la courbe présentée, la valeur de $F_{AD} = 6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4} \mu N$

- Par résolution du système d'équation à l'équilibre immédiatement avant la rupture.
 - o Immédiatement avant la rupture on sait que $F_{P1} = F_{P2}$ ce qui conduit à l'équation suivante sur les déformations respectives de P1 et P2, de raideurs k_1 et k_2 :

$$k_1 \delta_{P1} = k_2 \delta_{P2} \quad (4 - 8) \text{ avec}$$

$$\delta_{P1} + \delta_{P2} = \delta \quad (4 - 9)$$

où δ représente la distance séparant P1 et P2 mesurée à l'aplomb du contact sur le cliché après séparation [figures 4.4.1.2 (l) et 4.4.1.4 (l)].

k_1 et k_2 sont connus et δ est mesurée sur l'image 4.4.1.4 l. Les inconnues δ_{p1} et δ_{p2} sont obtenues par résolution du système de Cramer de 2 équations à 2 inconnues :

$$\begin{cases} k_1 \delta_{p1} - k_2 \delta_{p2} = 0 & (4 - 10) \\ \delta_{p1} + \delta_{p2} = \delta & (4 - 11) \end{cases}$$

Les solutions s'écrivent :

$$\delta_{p1} = \frac{k_2}{k_1+k_2} \delta \quad (4 -12); \quad \delta_{p2} = \frac{k_1}{k_1+k_2} \delta \quad (4 -13)$$

$$k_1 = 2.5 \cdot 10^{-4} \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \mu\text{N}/\mu\text{m} ; k_2 = 0.19 \pm 0.01 \mu\text{N}/\mu\text{m} ; \delta = 2.30 \pm 0.04 \mu\text{m}$$

- au moment de l'ouverture du contact :

$$F_{AD} = F_{P1} = F_{P2} = k_1 \delta_{p1} = \frac{k_1 k_2}{k_1+k_2} \delta \quad (4 -14)$$

On trouve ainsi $F_{AD} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-4} \mu\text{N}$

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont équivalentes compte tenu des incertitudes dont elles sont affectées.

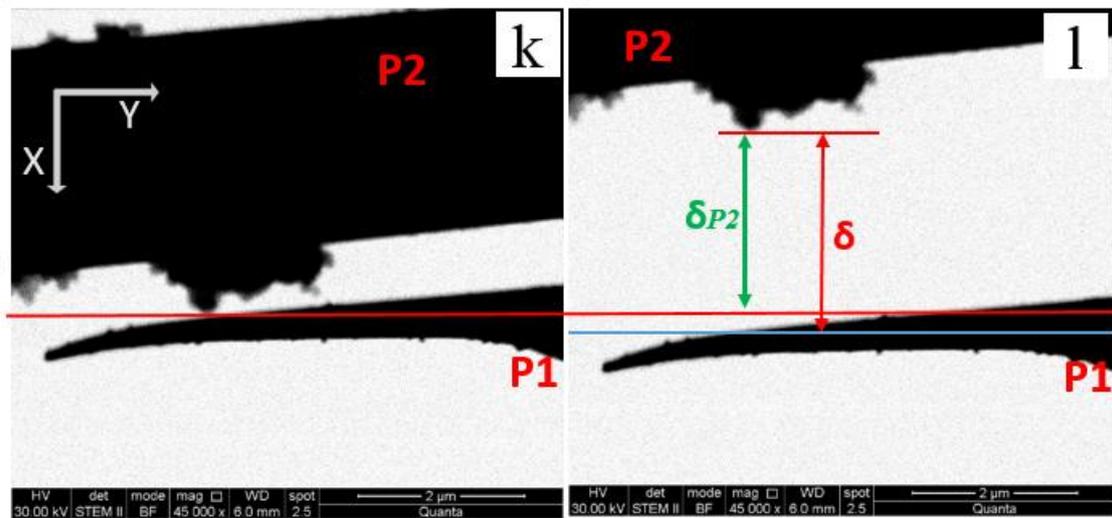


Figure 4.4.1.4 Images (k) et (l) agrandies extraites de la chronophotographie 4.4.1.2 précisant les mesures des déformations δ_{P2} et δ .

La mesure d'adhérence sur la nanoparticule de NCF sélectionnée ayant été reproduite trois fois dans des conditions identiques, les courbes force/déplacement et les forces d'adhérences obtenues au cours des trois essais sont présentées sur les figures 4.4.1.5 et 4.4.1.6

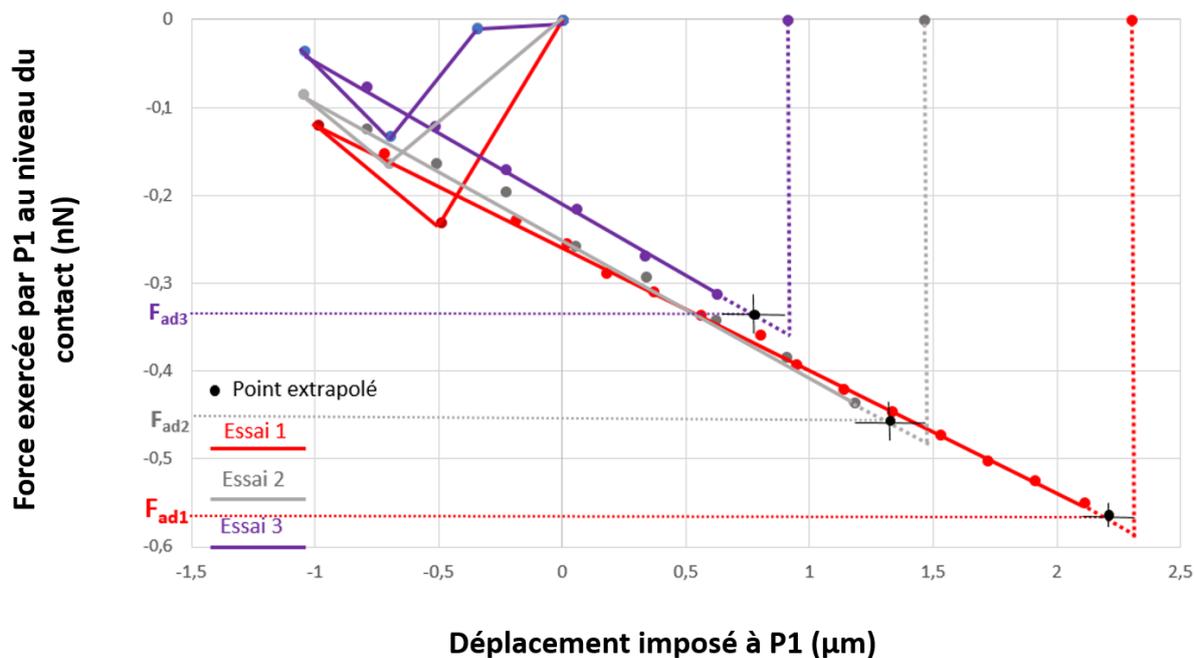


Fig. 4.4.1.5 Courbes force-déplacement obtenues lors des trois essais successifs de mesure de la force d'adhérence entre la microaiguille dorée P1 et la même nanoparticule de NCF sélectionnée. Les courbes sont notées 1,2,3 dans l'ordre de leur chronologie. On note ainsi une diminution significative des forces et des énergies d'adhérence (aire sous les courbes) en fonction de la succession des essais.

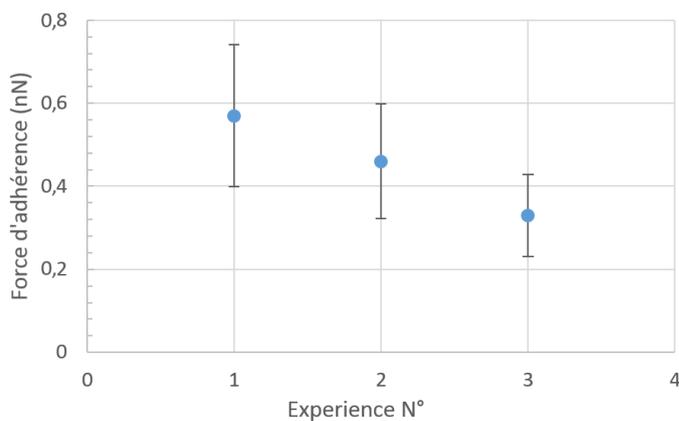


Fig. 4.4.1.6 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de la force d'adhérence or/carbone sur l'amas de NCF.

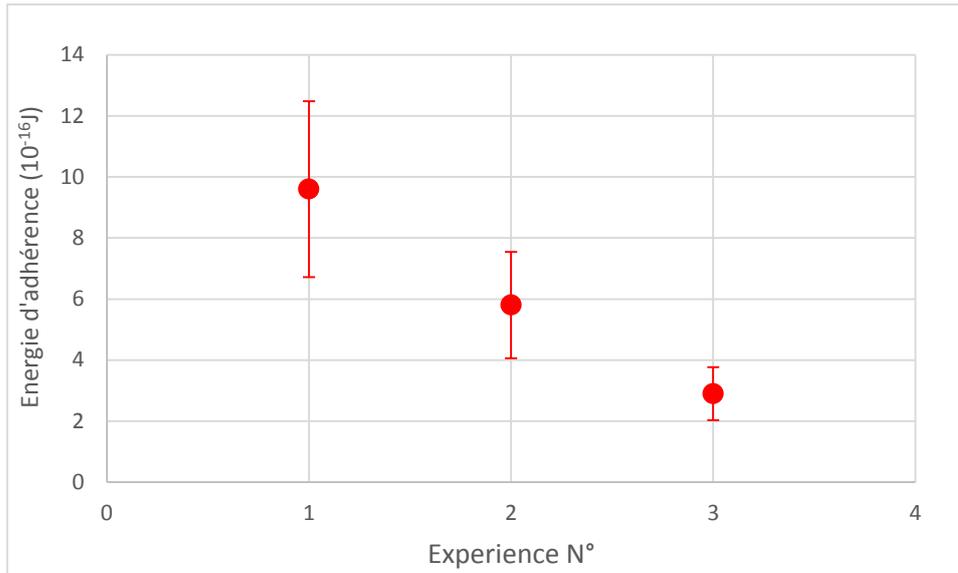


Fig. 4.4.1.7 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de l'énergie d'adhérence or/carbone sur l'amas de NCF.

Discussion :

On peut noter une décroissance significative des forces et des énergies d'adhérences en fonction de la succession chronologique des essais.

Les NCF sont constitués d'un cœur de carbone graphitisé entouré par une couche périphérique de graphite fluoré d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur (cf. § 2.3.1). Des expériences de traction / compression réalisées in situ dans un TEM à l'aide d'un porte échantillon MET équipé d'un nanoindenteur [39, 40] ont permis la mise en évidence d'un processus de délaminage de la couche de graphite fluoré. La décroissance de la force et de l'énergie d'adhérence en fonction de la chronologie des essais peut ainsi être attribuée au transfert, par délaminage, d'une fraction croissante de la couche de carbone fluorée de la surface de la nanoparticule de NCF sur la surface dorée de la microaiguille P1 au cours des différents essais, le premier essai étant réalisé avec la surface vierge de P1.

IV.4.2 Mesure de la force d'adhérence dans le cas d'un contact or / graphite exfolié.

Les nanoparticules de graphite exfolié sont déposées sur la microaiguille P2 par la méthode de brumisation.

La Fig. 4.4.2.1 présente deux images MEB acquises en mode SE (a) et en STEM BF (b) sur la nanoparticule sélectionnée pour la réalisation de trois expériences successives. On peut noter que la zone choisie (figure 4.4.2.1 b) présente une surface quasi parallèle à la surface de la micro aiguille P1 avec laquelle sera établi le contact.

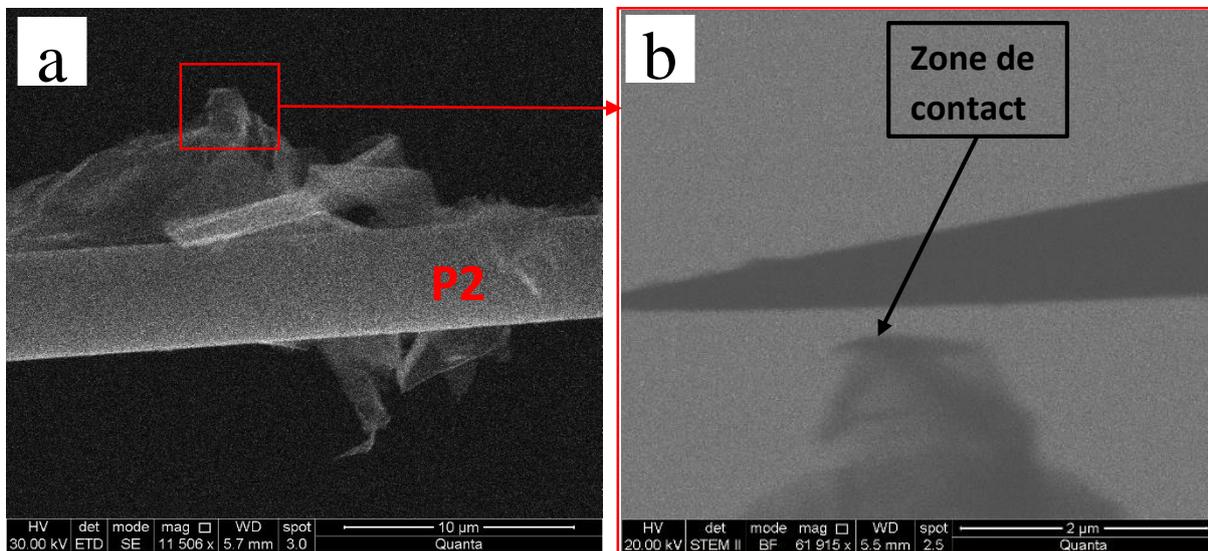


Figure 4.4.2.1 Images MEB acquises sur la particule de graphite exfoliée sélectionnée.

(a) Image acquise en mode SE montrant la nanoparticule déposée sur la microaiguille P2.

(b) Image acquise et en mode STEM BF montrant la microaiguille P1 et la surface de la particule où sera établi le contact. On peut noter que cette dernière est quasiment parallèle à la surface de P1.

Les différentes étapes d'un essai sont résumées sur la chronophotographie de la figure 4.4.2.2 acquise en mode STEM BF au cours de l'expérience.

Les courbes force - déplacement obtenues lors des différents essais sont présentées sur la figure 4.4.2.3.

Comme précédemment, pour les particules de NCF, on observe une décroissance significative des forces et des énergies d'adhérence en fonction de la succession des essais. De nouveau cette variation est attribuée au transfert de fraction de feuillets de graphène de la surface de la particule de graphite exfolié sur la surface de P1 conduisant progressivement à la transition d'un contact or / graphite à un contact graphène/graphite. La mise en évidence antérieure de tels nano transferts pour des nano contacts tungstène/graphite, or/graphite ou silicium/graphite a permis d'interpréter les très faibles coefficients de frottement observés, pour ces contacts, à l'échelle nanométrique par AFM [41- 47].

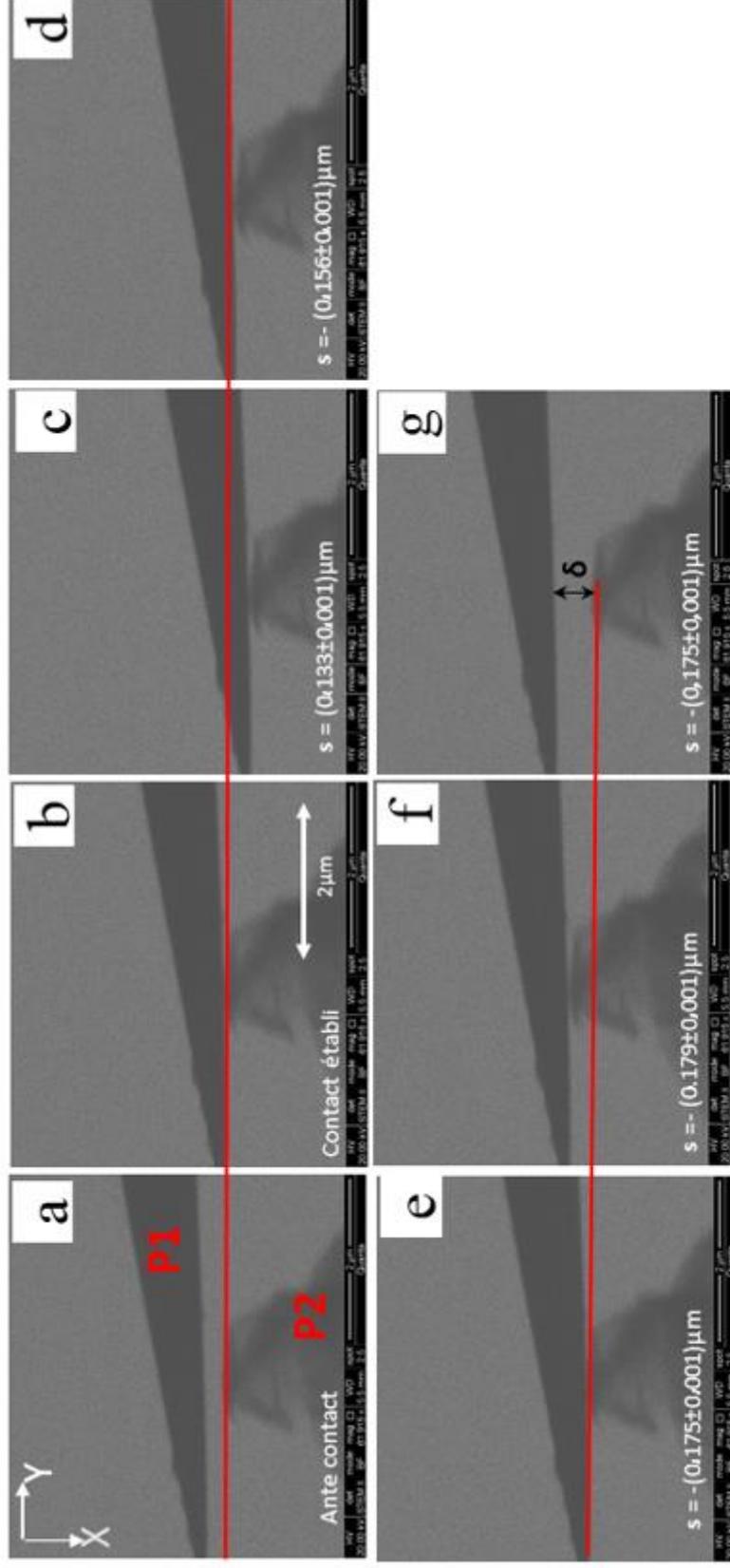


Figure 4.4.2 Chronophotographie MEB acquise en mode STEM BF au cours du premier essai de mesure de la force d'adhérence au niveau du contact or/nanoparticule de graphite exfolié.

- (a) Phase d'approche de la microaiguille P1. Des nano-déplacements sont imposés à P1 selon Ox(+)
- (b) Contact établi sans charge entre P1 et la surface de la nanoparticule de graphite exfolié
- (c) Application d'une force normale au contact par déplacement de P1 selon Ox(+)
- (d) à (f) Déchargement puis mise en tension du contact par nano déplacements successifs selon Ox(-) imposés par le nanomanipulateur
- (f) Contact séparé juste après le nano déplacement imposé à P1 après l'acquisition de l'image (f).

La ligne rouge reportée sur les différentes images représente la position initiale de la surface de la nanoparticule. Aucune dérive n'est observée.

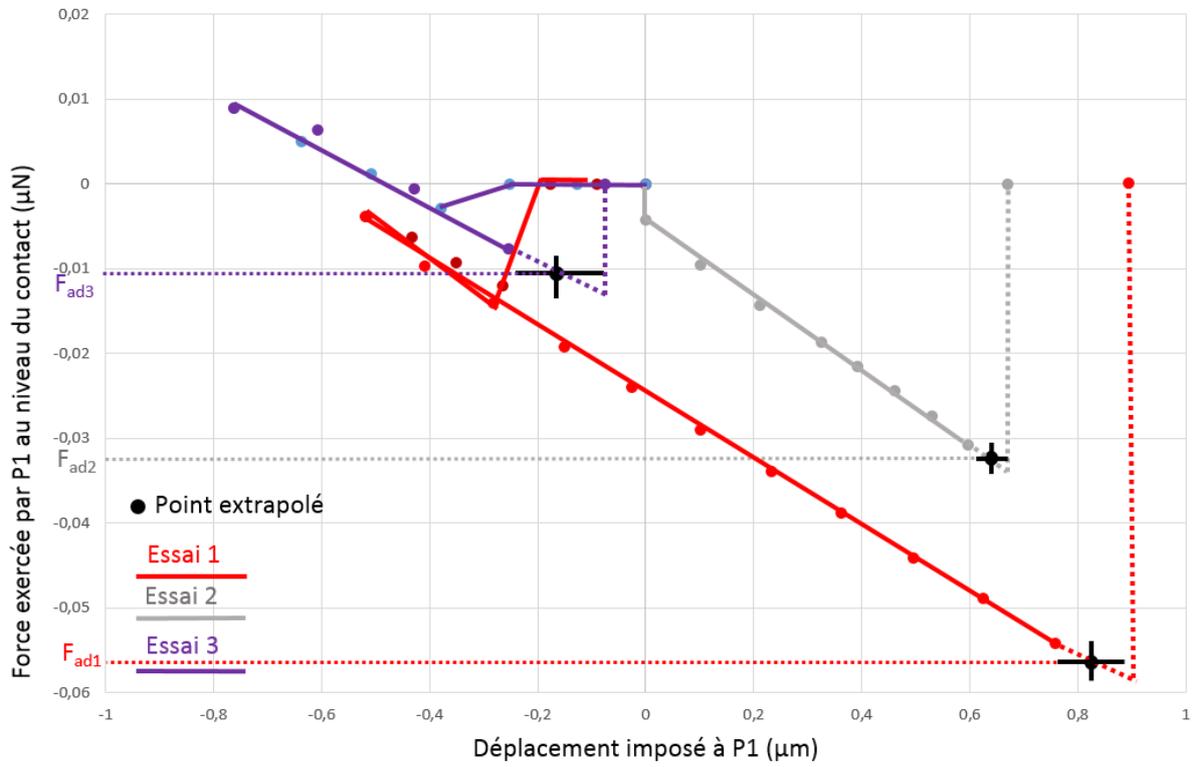


Fig. 4.4.2.3 Courbes force-déplacement obtenues lors de trois essais de caractérisation de l'adhérence au niveau du contact entre la microaiguille P1 et la surface de la nanoparticule de graphite exfolié sélectionnée. Les essais sont notés de 1 à 3 dans l'ordre de leur chronologie.

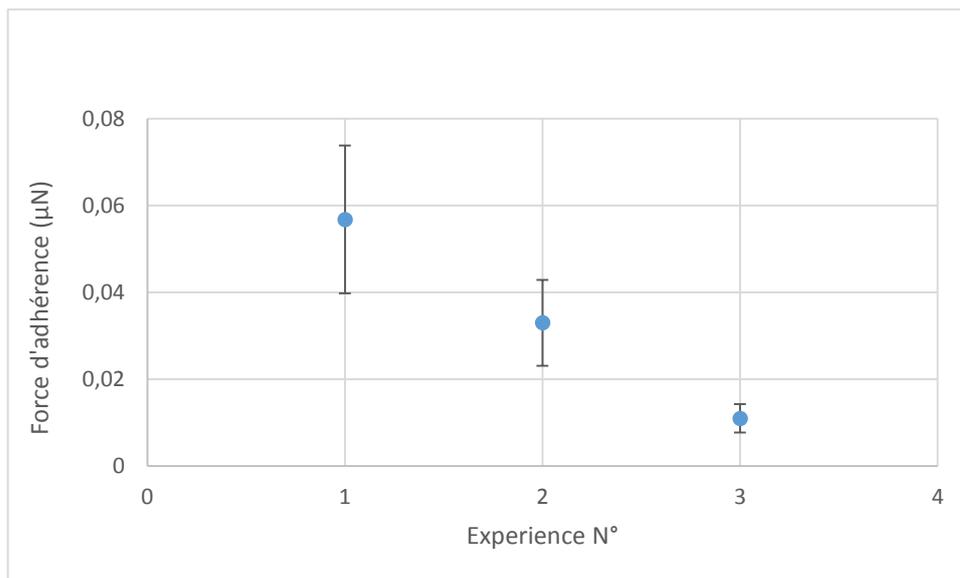


Fig. 4.4.2.4 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de la force d'adhérence or/carbone sur les feuillets de graphite exfolié.

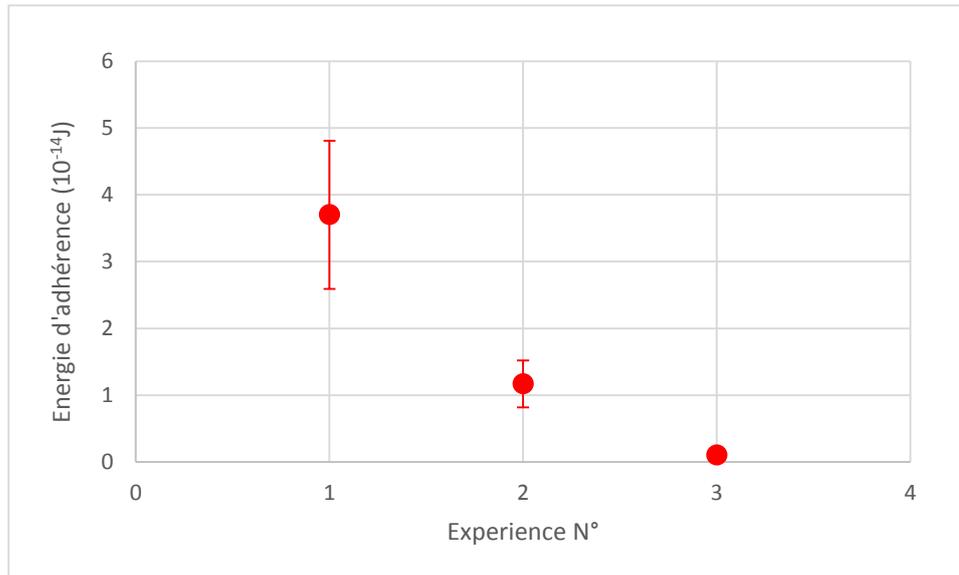


Fig. 4.4.2.5 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de l'énergie d'adhérence or/carbone sur les feuillets de graphite exfolié.

IV.4.3 Mesure de la force d'adhérence dans un contact contenant des nanoparticules de CND-G

Deux séries d'expériences de mesure de la force d'adhérence ont été réalisées sur des nanoparticules de CND-G déposées sur les micro-aiguilles P1 et P2 en utilisant la méthode de prélèvement/dépôt.

- La première série concerne la mesure des forces d'adhérence entre la surface de la micro-aiguille dorée P1 et celle d'une nanoparticule de CND-G déposée sur la micro-aiguille P2.
- La deuxième série concerne la mesure des forces d'adhérence entre les surfaces de deux CND-G l'un solidaire de P1 l'autre fixé sur P2.

Contact or / CND-G

La figure 4.4.3.1 présente une chronophotographie MEB acquise en mode STEM BF au cours du processus de mesure de la force d'adhérence entre la surface dorée de la microaiguille P2 et un nano-disque de CND-G fixé par soudure carbone à l'extrémité de la microaiguille P1. Le module de la force d'adhérence est obtenu en mesurant la déformation élastique cumulée δ des aiguilles P1 et P2 mesurée sur l'image 4.4.3.1 (k) en utilisant l'équation (4 – 14) présentée § IV.4.1.

Les résultats des mesures des forces d'adhérence obtenues pour 6 essais successifs sont résumés dans le graphique de la Fig. 4.4.5.2. On ne note pas de variations significatives de la force d'adhérence en fonction de la chronologie des essais.

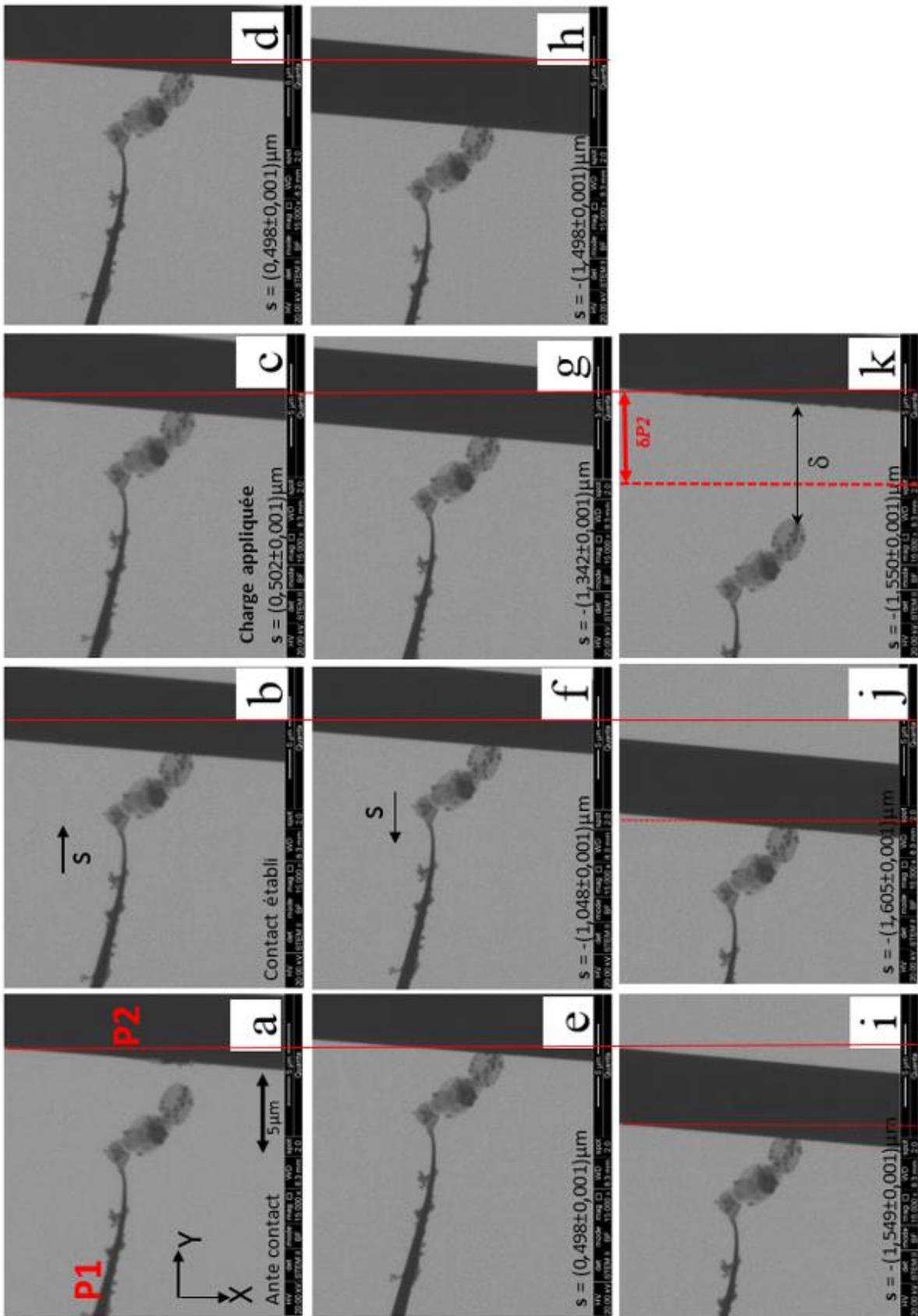


Figure 4.4.3.1 Chronophotographie MEB acquise en mode STEM BF au cours du premier essai de mesure de la force d'adhérence au niveau du contact or/CND-G.

- (a) L'image présente 3 nano-disques soudés entre eux et fixés à l'extrémité de la microaiguille P1 par soudure sous irradiation électronique. Des nano déplacements sont imposés à P1 selon Oy(+) afin d'établir le contact entre le bord du nano-disque terminal et P2.
- (b) Sous l'effet d'une force attractive moyenne distance le contact s'établit entre le le bord du CND-G terminal et la microaiguille P2. Le contact est sous tension comme le montre la déformation élastique de P2.
- (c) à (e) Des nano-déplacements selon Oy(+) sont imposés à P1 afin d'appliquée une force normale au contact.
- (f) à (j) Déchargement puis mise en tension du contact par nano déplacements successifs de P1, selon Oy(-), imposés par le nanomanipulateur.
- (k) Contact séparé juste après le nano déplacement imposé à P1 après l'acquisition de l'image (j).

La ligne rouge reportée sur les différentes images représente la position initiale de la surface de la nanoparticule.

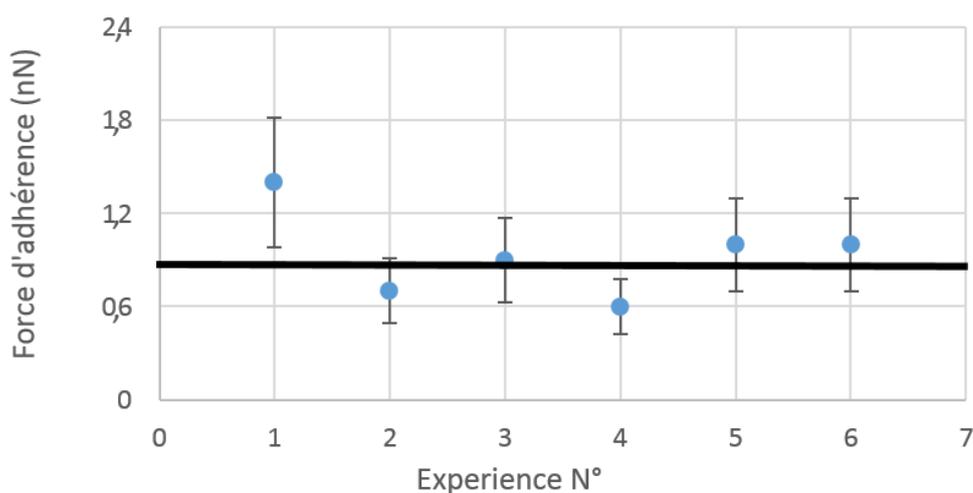


Fig. 4.4.3.2 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de la force d'adhérence or/carbone sur une nanoparticule de CND-G.

Contact CND-G/CND-G

La chronophotographie MEB présentée figure 4.4.3.3 a été acquise en mode STEM BF au cours d'un essai de mesure d'adhérence entre deux nano-disques de CND-G.

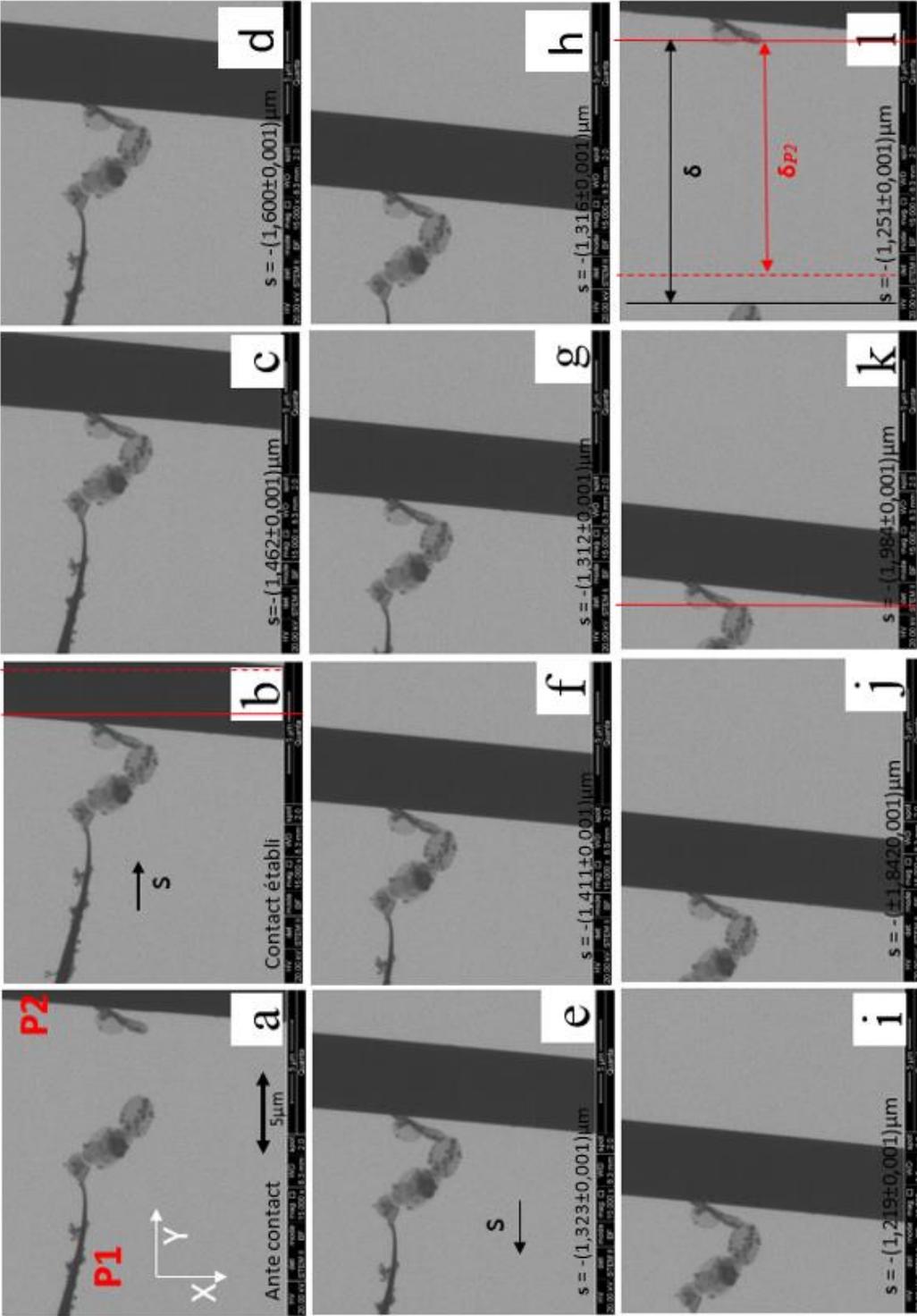


Figure 4.4.3.3 Chronophotographie MEB acquise en mode STEM BF au cours d'une essai de mesure de la force d'adhérence au niveau du contact CNDG/CND-G.

- (a) L'image présente les 3 CND-G soudés entre eux et fixés à l'extrémité de la microaiguille P1, déjà utilisés pour les essais de contact or / CNDG, ainsi que le CNDG déposé sur la microaiguille P2 sélectionné pour l'essai. Des nano déplacements sont imposés à P1 selon $Oy(+)$ afin d'établir le contact entre le bord du nano-disque terminal et le bord du nano-disque fixé sur P2.*
- (b) Sous l'effet d'une force attractive à moyenne distance le contact s'établit entre le bord du CND-G terminal et la microaiguille. Le contact est sous tension comme le montre la déformation élastique de P2.*
- (c) à (k) Mise en tension du contact par nano déplacements successifs de P1, selon $Oy(-)$, imposés par le nanomanipulateur.*
- (l) Contact séparé juste après le nano déplacement imposé à P1 après l'acquisition de l'image (k).*

Le module de la force d'adhérence est obtenu en mesurant la déformation élastique cumulée δ des aiguilles P1 et P2 sur l'image 4.4.3.3 (l) et en utilisant l'équation (4-14) présentée §IV.4.1.

Les résultats des mesures des forces d'adhérence obtenues pour 4 essais successifs sont résumés dans le graphique de la Fig. 4.4.3.4. On ne note pas de variations significatives de la force d'adhérence en fonction de l'essai. Les valeurs moyennes sont équivalentes à celles obtenues dans le cas du contact or/CND-G

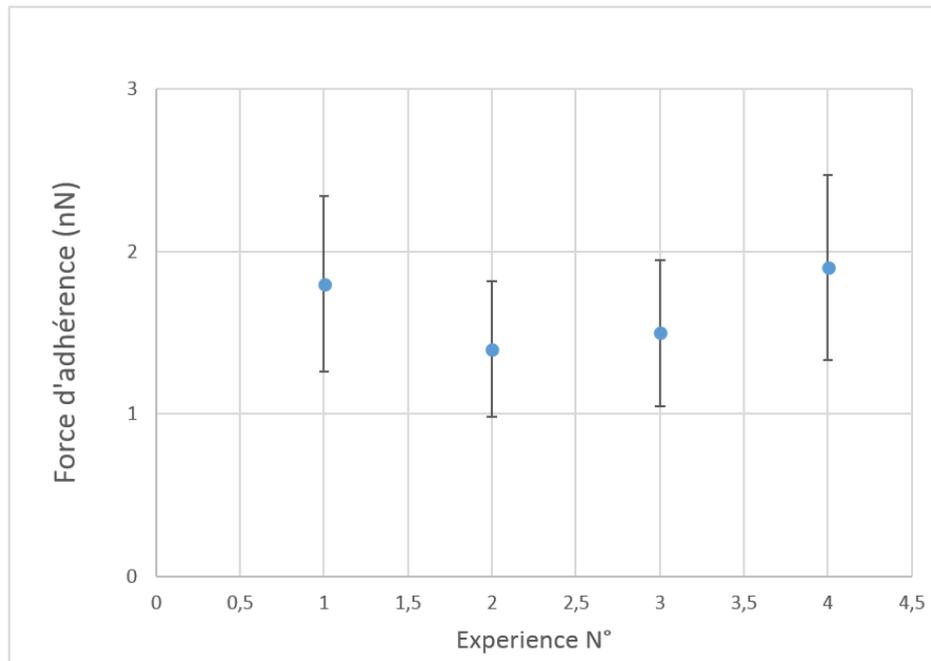


Figure 4.4.3.4 Graphique récapitulatif des résultats des mesures de la force d'adhérence CND-G/CND-G.

IV.4.4 Résumé sur les mesures d'adhérence

Les essais réalisés sur 3 types de nano particules, pour des contacts or/nanoparticule (CNF, graphite exfolié et CND-G) et pour un contact nanoparticule / nanoparticule (CND-G) ont permis la mise au point à la fois de la méthode expérimentale et de l'extraction des valeurs de la force d'adhérence soit par extrapolation à partir des courbes force-déplacement soit en résolvant le système d'équation correspondant aux conditions de séparation des surfaces en contact à partir des mesures de déplacements et de déformations sur les images MEB acquises au cours des essais. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont équivalentes. La seconde méthode apparaît néanmoins plus précise et permet de s'affranchir des processus de dérive qui peuvent se produire sur l'ensemble de l'essai dans la mesure où seules les deux images consécutives correspondant à la situation juste avant séparation et juste après séparation des surfaces sont utilisées correspondant à un temps d'expérimentation de quelques secondes.

Les résultats acquis sur les CNF et sur les CND-G sont les premiers acquis sur ces nano-matériaux. Les valeurs des forces d'adhérence enregistrées sont similaires, et de deux ordres de grandeur plus faibles que pour le contact or/ graphite exfolié. Ceci est très probablement associé à la grande différence de surface de contact qui n'a pu être évaluée précisément sur l'ensemble des contacts établis. Ce point représente un verrou à lever pour le développement d'une méthodologie parfaitement quantitative.

Enfin comme nous l'avons vu, au sein d'une même série d'essais, sans modification de la géométrie de contact, on a noté, pour le contact or/CNF et or/graphite exfolié, une réduction de la force et de l'énergie d'adhérence en fonction de la chronologie des essais successifs. Ce comportement a été associé au transfert de fractions croissantes de la couche superficielle de la nanoparticule sur la surface dorée de la microaiguille antagoniste déjà observé dans des essais réalisés en AFM sur le graphite et en AFM in situ dans un MET pour les NCF.

IV.5 Mesures des coefficients de frottement statique et dynamique

Des expériences de tribologie à l'échelle nanométrique ont été réalisées afin de mesurer quantitativement les coefficients de frottement statique et dynamique pour des contacts or/carbone établis entre l'extrémité libre d'une micro-aiguille dorée et la surface de différentes nanoparticules (graphite exfolié, CND-A et CND-G) et des contacts carbone/carbone établis entre les surfaces de deux nanoparticules.

IV.5.1 Mesures des coefficients de frottement statique effectuées sur une nanoparticule de graphite exfolié

Les nanoparticules de graphite étant déposées sur la micro-aiguille dorée P2 par méthode de brumisation sous ultrason (voir paragraphe IV.1) le nanomanipulateur équipé de P1 et P2 est introduit dans le MEBE. Un contact est établi entre l'extrémité libre de la micro-aiguille P1 et une nanoparticule sélectionnée déposée à la surface de P2 (figure 4.5.1.1 a).

La chronophotographie, présentée sur la figure 4.5.1.1, présente l'approche de P1 jusqu'à l'établissement du contact (clichés a à c) puis l'application de la charge normale F_N (cliché d) et l'application d'une force latérale F_L croissante par nano- déplacements successifs de P2 selon $Oy(-)$ imposés par le nanomanipulateur (clichés e à h).

Comme on peut le voir l'extrémité de P1 reste fixe sur la surface de la nanoparticule jusqu'à l'image (h) et le glissement se produit lors de l'accroissement de F_L entre le cliché (h) et le cliché (i). Les agrandissements des images 4.5.1.1 (h) et (i) présentés figure 4.5.1.2 montrent qu'à l'issue de sa phase de glissement l'extrémité de P1 n'est plus en contact avec P2 et que P1 a repris sa forme initiale. Il est ainsi aisé de mesurer les déformations δ_{P2} de P2 et δ_{P1} de P1 entre leur position relaxée après glissement (image 4.5.1.2 i) et leur position contrainte juste avant glissement (image 4.5.1.2 h). L'insertion de δ_{P2} dans l'expression analytique de la courbe d'étalonnage de P2 nous permet d'obtenir la force normale F_N appliquée au contact avant glissement.

$$F_N = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{0.0049d_2} \cdot \delta_{P2} \quad d_2 = 259 \pm 1 \mu\text{m}$$

$$F_N = 0,17 \pm 0,03 \mu\text{N}$$

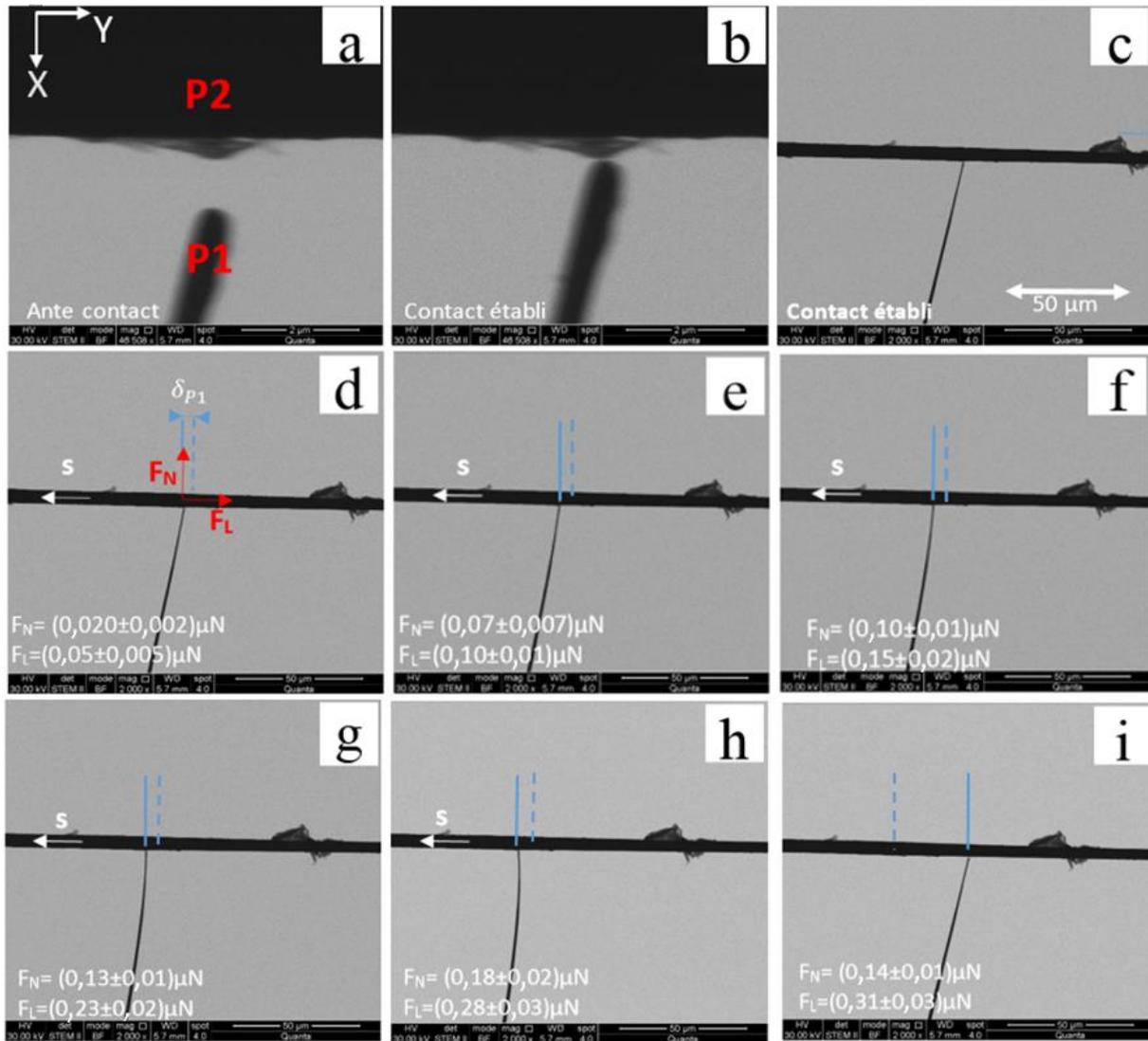


Figure 4.5.1.1 Série d'images en mode STEM BF, tirées de 45 images acquises lors d'une expérience de mesure de frottement statique sur un amas de feuillets de graphite exfolié. A contact établi (b), P2 subit des déplacements imposés s selon Oy (-). (c) à (h). Les micro-aiguilles restent collées au contact et les déplacements génèrent une charge F_N et une force latérale F_L appliquées au contact. Les déplacements s augmentent la F_L au contact. Image (i) les micro-aiguilles sortent du contact. F_N et F_L sont mesurés à la sortie du contact à partir des images (h) et (i) comme indiqué en Fig. 4.5.1.2 et nous fournissent le coefficient de frottement statique au contact.

Le phénomène de dérive thermique intervient lors de cette expérience sans affecter le résultat de mesure de la force statique du frottement.

Un phénomène d'adhérence au contact généré par l'expérience elle-même a lieu lors des mesures. Le phénomène est élucidé au paragraphe 4.5.4

La phase de glissement se déclenchant au cours du déplacement imposé juste après l'enregistrement de l'image 4.5.1.1 (h), il n'est pas possible d'en définir le moment précis. La valeur de δ_{P1} mesurée à l'aide des images 4.5.1.2 (h) et (i) introduite dans l'expression mathématique de la courbe d'étalonnage de P1 permettra d'estimer, par valeur supérieure, la force latérale F_L correspondant à la force de frottement statique F_{FS} . L'introduction dans cette même expression de la valeur de δ_{P1} diminuée du déplacement imposé à P1 après l'image (h) permettra d'obtenir une estimation, par valeur inférieure, de F_{FS} . La valeur retenue sera la moyenne de ces deux valeurs affectée d'une incertitude égale à la moitié de leur écart.

$$F_{FS} \approx F_L = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot e^{0,0065 \cdot d_1} \cdot \delta_{P1} \quad d_1 = 0 \mu\text{m}$$

$$F_{FS} = 0,31 \pm 0,03 \mu\text{N}$$

Le coefficient de frottement statique μ_s est alors égal à: $\mu_s = 1,8 \pm 0,6$.

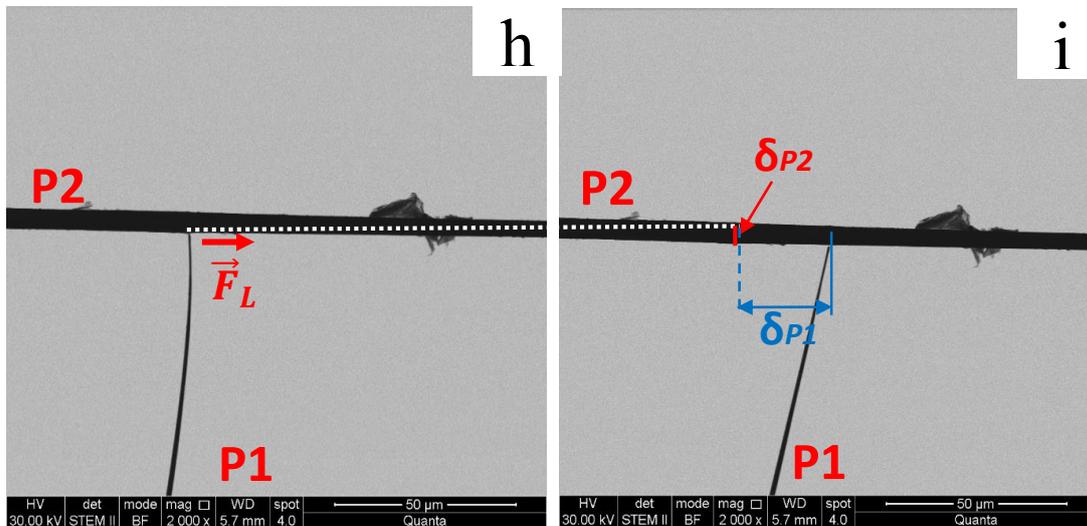


Figure 4.5.1.2. Images (h) et (i) extraites de la chronophotographie 4.5.1.2:

(h) Image enregistrée juste avant le glissement de l'extrémité de P1. P1 exerce au niveau du contact une force normale F_N et une force latérale F_L , cette dernière étant visualisée par la flexion élastique de P1.

(i) Image enregistrée juste après le glissement de l'extrémité de P1. On observe que P1 n'est plus en contact avec P2 et a repris sa forme initiale

Les déformations δ_{P1} (en bleu) et δ_{P2} (en rouge) correspondent aux écarts de positions de P1 et P2 mesurées sur les images (i) et (j) et permettent d'obtenir les valeurs de F_L et F_N à partir des courbes d'étalonnage de chacune des microaiguilles. La valeur de F_L déduite avec δ_{P1} est la valeur maximale de la force de frottement statique.

Les valeurs de la force normale obtenues à partir de la mesure sur les images des déformations élastiques de P2 introduites dans l'expression analytique de sa courbe d'étalonnage :

$$F_N = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{0.0049d_2} \cdot \delta_{P2} \quad d_2 = 259 \pm 1 \mu\text{m}$$

Les résultats acquis au cours de quatre expériences réalisées successivement sur la même particule dans des conditions équivalentes sont présentés dans le tableau 4.5.1 et la figure 4.5.1.3 permet de visualiser l'évolution du coefficient de frottement statique μ_s en fonction du numéro d'essai. μ_s est exprimé sous la forme du rapport de la force latérale sur la force normale mesurées juste avant le glissement. Le fait que l'extrémité de la pointe P1 sorte du contact avec la nanoparticule lors de la phase de glissement ne nous a pas permis d'effectuer de mesure d'adhérence à l'issue de l'essai.

Exp N°	F_L (μN)	F_N (μN)	μ_s
1	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$2,1 \pm 0,4$
2	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$1,8 \pm 0,4$
3	$(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$1,3 \pm 0,3$
4	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	$1,5 \pm 0,2$

Tableau 4.5.1 Résultats des expériences de mesures du coefficient de frottement statique or/graphite exfolié. Sont indiqués la force latérale F_L et la force normale F_N au contact et le coefficient de frottement statique μ_s Au/C au contact.

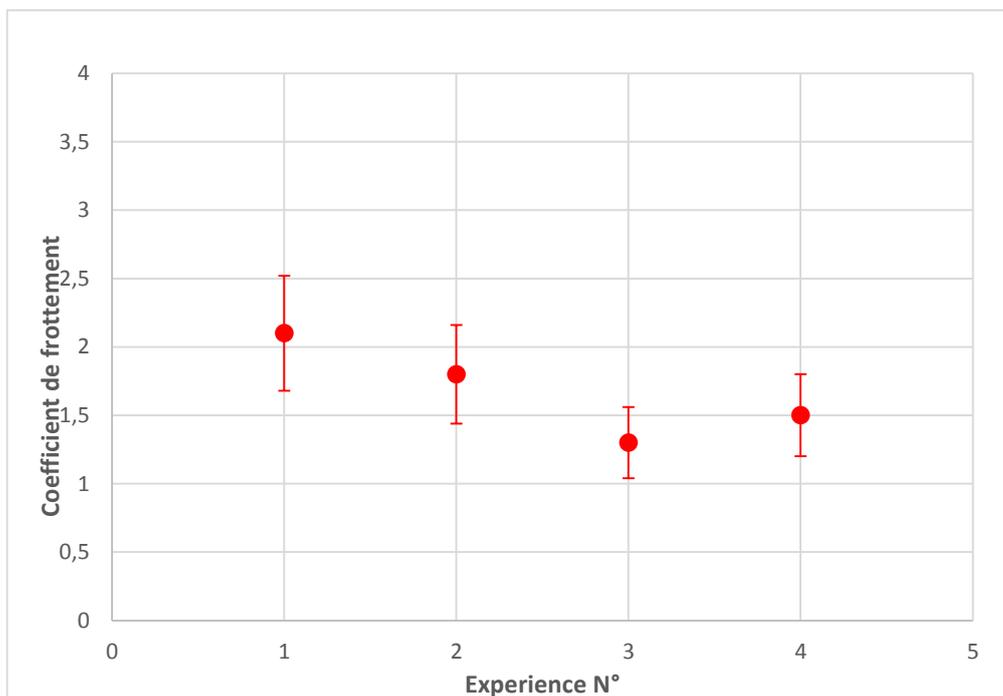


Fig. 4.5.1.3 Evolution des coefficients de frottement statiques or/graphite exfolié mesurés au cours de 4 essais successifs.

Les coefficients de frottement statiques, compris entre 1,5 et 2,5, obtenus dans nos expériences sont beaucoup plus élevés que ceux rapportés dans la littérature où des valeurs comprises entre 0,1 et 0,35 sont obtenues pour des contacts silicium/ graphite, acier/graphite et graphite/graphite [48 - 54]

IV.5.2 Mesure des coefficients de frottement statique et dynamique effectuées sur les particules de CND-A au niveau du contact or/CND-A

Un série d'essais a été réalisée afin de mettre au point la méthode de mesure du coefficient de frottement dynamique appliquée, pour exemple, au contact or/CND-A établi entre l'extrémité libre de la micro-aiguille dorée P1 et d'un CND-A déposé par la méthode de sélection prélèvement sur la micro-aiguille P2. A l'issue de chaque essai de frottement une mesure de la force d'adhérence a été effectuée comme au § 4.4.1, la force d'adhérence étant déduite par application de la formule (4-14)

La figure 4.5.2.1. présente une chronophotographie enregistrée au cours de l'un des essais tribologiques. Le contact tribologique entre l'extrémité libre de P1 et la surface du CND-A déposé sur P2 est d'abord établi puis soumis à une charge normale F_N choisie par déplacement de P1 selon Ox (+) (clichés a et b). Une force latérale F_L est alors appliquée par déplacements successifs imposés à P1 selon Oy (+) (clichés c à i) puis le sens de déplacement imposé à P1 est inversé (images j et k). Durant les étapes correspondant aux clichés (c) à (f) l'extrémité libre de P1 reste immobile (phase de collage d'un processus de stick slip). Durant le déplacement imposé à P1 entre les images (f) et (g) l'extrémité de P1 glisse rapidement (phase de glissement du processus de stick slip) puis glisse en continu (frottement dynamique) jusqu'à l'inversion du mouvement de P1 (image g à i), le glissement continu de l'extrémité de P1 se poursuit alors selon Oy (-).

Les déformations δ_{p1} et δ_{p2} des micro-aiguilles P1 et P2 mesurées au niveau du contact sur chacune des images acquises permettent de remonter, pour chaque cliché, aux forces F_N et F_L appliquées par insertion des différents valeurs de δ_{p1} et δ_{p2} dans les expressions analytiques des courbes d'étalonnages de P1 et P2 ci-dessous :

$$F_N = 9,5 \cdot 10^{-1} \cdot e^{0.0012d_2} \cdot \delta_{p2} \quad d_2 = 4,80 \pm 0,02 \mu\text{m} \quad \text{et}$$

$$F_L = 4,0 \cdot e^{0.009d_1} \cdot \delta_{p1} \quad d_1 = 0 \mu\text{m}$$

Les évolutions de la force latérale en fonction des déplacements mesurés de l'extrémité de P1 (boucle de frottement) sont présentées Fig. 4.5.2.4.

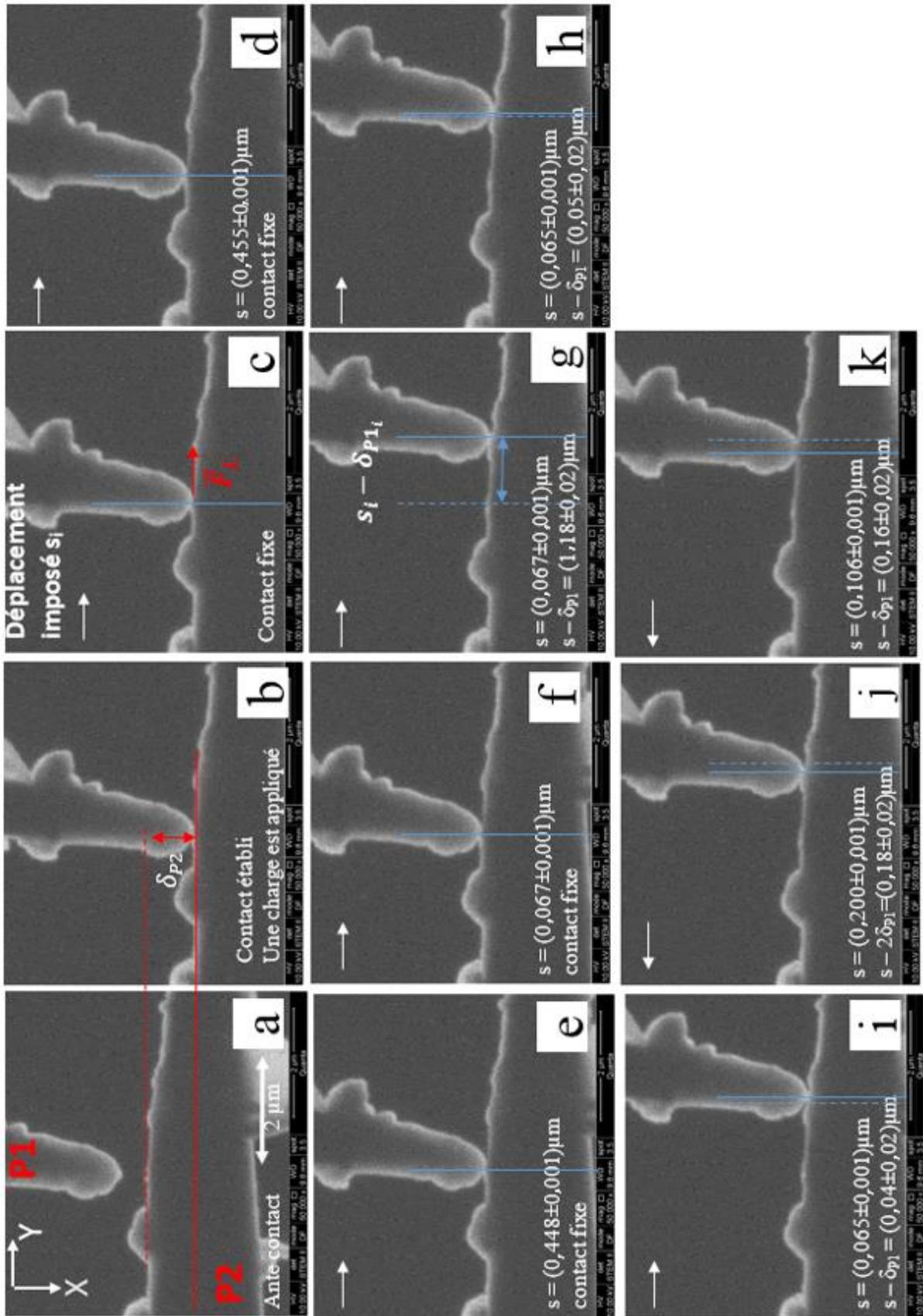


Figure 4.5.2.1. Chronophotographie en mode STEM DF, extraite de 50 images acquises lors d'une expérience de frottement réalisée pour un contact entre l'extrémité dorée de P1 un nano-disque de CND-A fixé sur P2.

(a) micro-aiguille P1 en phase d'approche

(b) établissement du contact soumis à une force normale F_N . La valeur de F_N est déduite de la mesure du déplacement (flexion) de P2 par rapport à l'image (a),

(a) à (f) application et augmentation de la force latérale F_L par nano-déplacements successifs s imposés à P1 selon le sens $Oy(+)$ par le nanomanipulateur (le s imposé et le déplacement d de l'extrémité de P1 observé entre deux images successives sont indiqués sur la seconde image). Durant les étapes visualisées de (c) à (f) aucun déplacement de l'extrémité de P1 n'est observé (phase de collage).

(g) premier glissement selon $Oy(+)$ de l'extrémité P1 sur le nano-disque.

(h) à (i) applications de déplacements successifs s selon $Oy(+)$ imposés à P1 par le nanomanipulateur. On observe sur chaque image que l'extrémité de P1 s'est déplacée par glissement à la surface du CND-A pour chaque déplacement s imposé.

(j) et (k) changement de sens de déplacement, les s sont imposés selon $Oy(-)$. Au changement de sens, imposé après l'enregistrement de (i), la force latérale s'annule puis augmente en provoquant le glissement de l'extrémité de P1 sur le CNDA dans le sens $Oy(-)$ observé sur chacune des images (j) et (k).

La boucle de frottement montre d'une part l'accroissement de la force latérale F_L appliquée par P1 au contact sans déplacement de l'extrémité libre de P1. Cette phase correspond à une phase de collage. Au-delà d'une force appliquée $F_L = 9 \mu\text{N}$, qui apparaît comme la valeur minorant le module de la force de frottement statique F_s (cf § IV.5.1), l'extrémité de P1 glisse soudain selon $Oy(+)$ et le module de F_L décroît pour atteindre celui de la force de frottement dynamique F_D , le déplacement devenant alors continu selon $Oy(+)$ pour chaque déplacement imposé à P1. Au changement de sens d'application de F_L l'extrémité de P1 se déplace alors selon $Oy(-)$ par glissement

continu (frottement dynamique) jusqu'à la fin de l'essai. On note pour cette dernière direction de déplacement que le module de F_L est proche de 0 ceci étant attribué à un offset des images associé à un phénomène de dérive de faible amplitude au cours de l'essai.

Il est important de remarquer que lors du déplacement continu de P1 selon $Oy(+)$ la déformation élastique δ_1 de P1 correspond à la force de frottement appliquée au contact par P1 selon $Oy(+)$ et qu'à l'inversion la déformation $-\delta_1$ de P1 correspond alors à la force de frottement selon $Oy(-)$. L'écart entre le déplacement imposé s à l'inversion du sens de déplacement et le déplacement réel d de l'extrémité de P1 est alors $s - d = 2\delta_1$ permettant d'avoir une mesure de δ_1 s'affranchie de tout problème de dérive. Cette méthode est appliquée sur les images ((i) et (j) extraites de la chronophotographie (4.5.2.1.) présentées agrandies sur la figure 4.5.2.3.

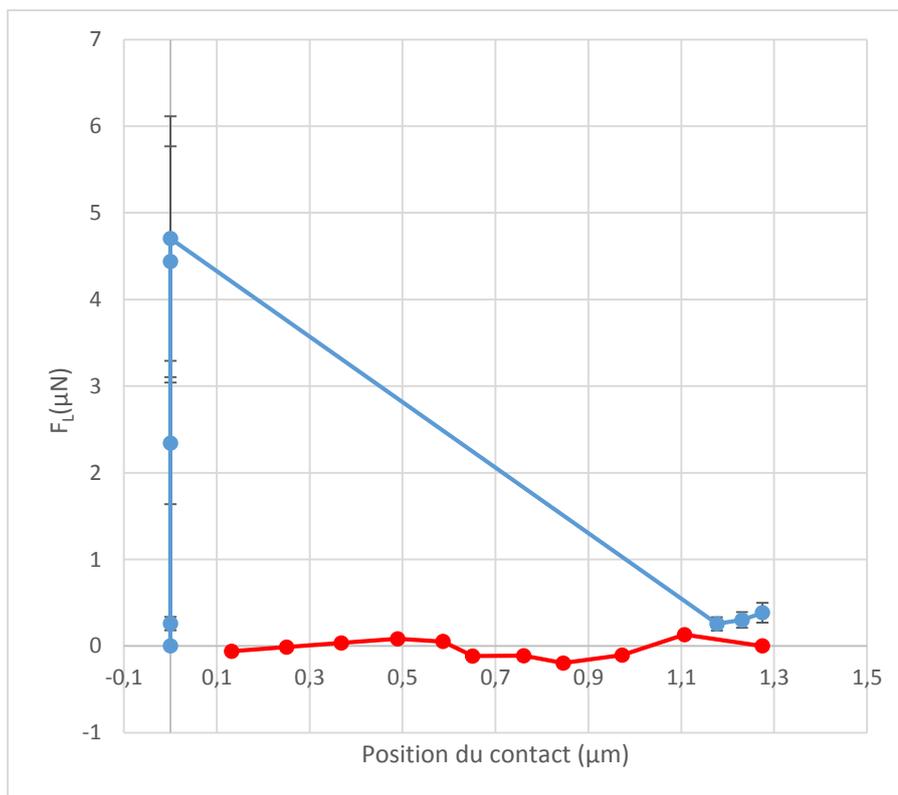


Figure 4.5.2.2 : Boucle de frottement montrant l'évolution de la force latérale F_L appliquée au contact entre l'extrémité de P1 et la surface du CND-A en fonction du déplacement de l'extrémité de P1.

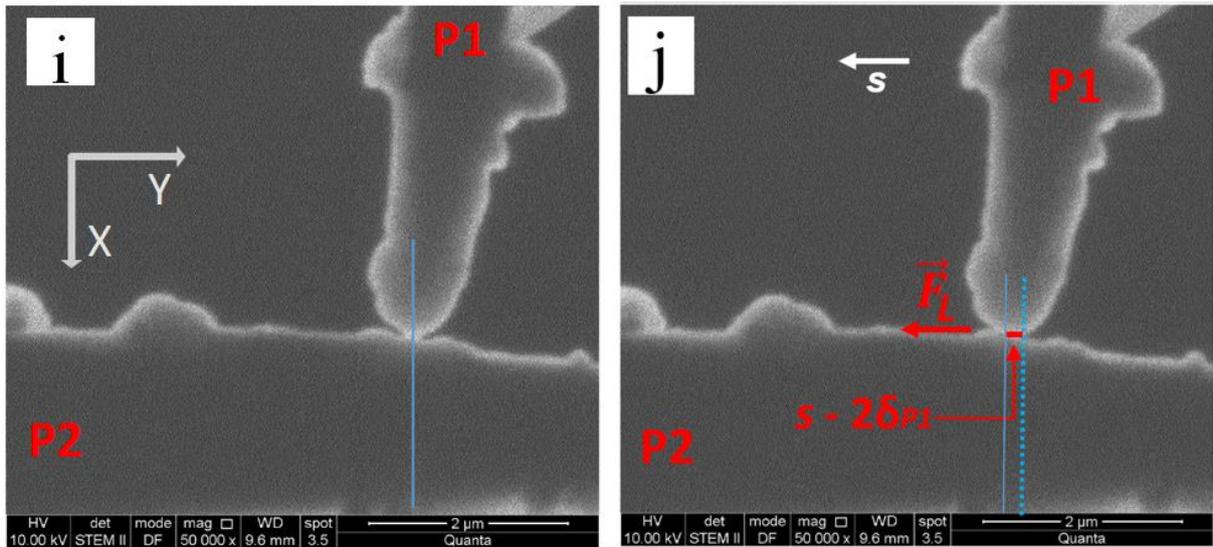


Figure 4.5.2.3 Méthode de mesure de la force latérale F_L correspondant à la force de frottement dynamique F_{FD} pour le calcul du coefficient de frottement μ_D .

Les images (i) et (j) agrandies sont extraites de la chronophotographie 4.5.2.1.

(i) Image acquise juste avant le changement de sens du déplacement de P1 Le contact est établi sur le nano-disque avec une charge normale appliquée F_N égale $0,67 \pm 0,05 \mu\text{N}$, la force latérale F_L générée par P1 est égale ou légèrement inférieure à la force de frottement dynamique dont l'amplitude est obtenue à partir de la déformation élastique de P1.

(j) Un déplacement s de $200 \pm 1\text{nm}$ est imposé à P1 selon $Oy(-)$ par le nanomanipulateur. P1 se déplace en glissement jusqu'à ce que la force latérale soit de nouveau égale ou légèrement inférieure à la force de frottement dynamique.

L'écart de position de l'extrémité de P1, $s - 2\delta_1$, enregistré entre les deux images (j) et (i) de $180 \pm 5\text{ nm}$ conduit à une déformation élastique de P1 $2\delta_{P1} = 20 \pm 5\text{ nm}$ qui introduite dans l'expression analytique de la courbe d'étalonnage de P1 permet d'obtenir la valeur de F_L ($0,04 \pm 0,01 \mu\text{N}$).

A l'issue de l'essai de frottement la mesure de la force d'adhérence F_{AD} est réalisée à partir de deux images, enregistrées juste avant et juste après la séparation du contact, en utilisant la valeur de la déformation δ_2 de P2.

Le coefficient de frottement est alors exprimé par le rapport :

$$\mu = \frac{F_D}{F_N + F_{AD}} \quad (7 - 15)$$

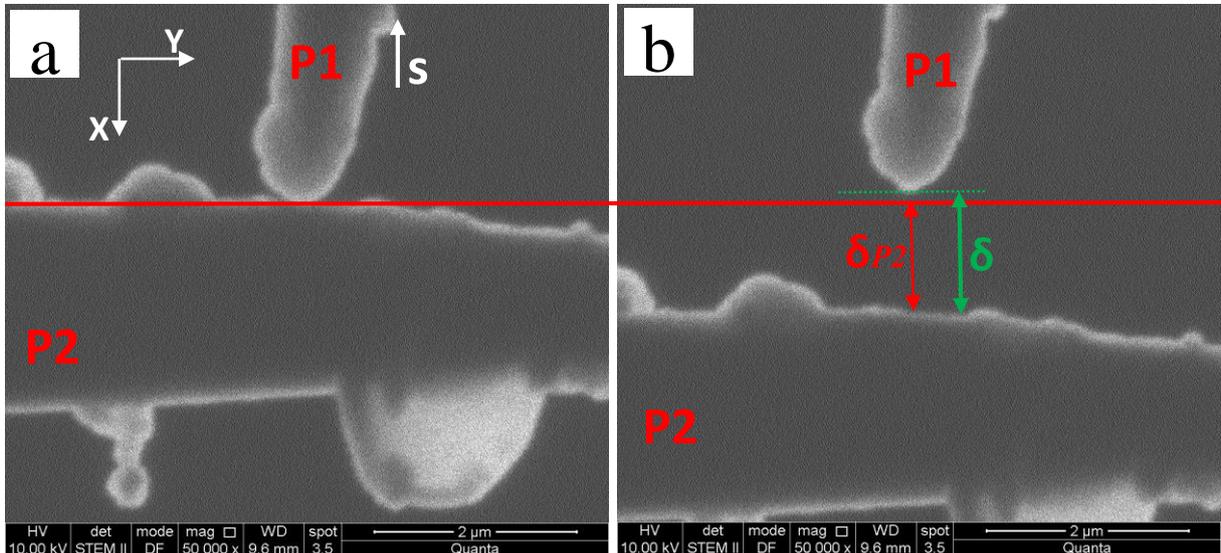


Figure 4.5.2.4 Images agrandies extraites de la série de clichés enregistrés lors de l'essai présenté Fig. 4.5.2.1. La ligne rouge reportée sur les deux images représente la position du contact.

a) Image acquise juste avant séparation du contact.

b) Image acquise juste après le nano déplacement imposé à P1 après l'acquisition de l'image (a).

Le module de la force d'adhérence ($1,1 \pm 0,4 \mu\text{N}$) est obtenu en injectant la mesure de la déformation élastique δ_{P2} dans la courbe d'étalonnage.

L'ensemble des résultats (F_L , F_N , F_{AD}) obtenus au cours de 4 expérimentations sont présentées dans le tableau 4.5.2 et sur les graphiques de Fig. 4.5.2.5.

Exp N°	F_L (nN)	F_N (μN)	μ_D	F_{AD} (μN)	$\mu_D = F_L / (F_N + F_{AD})$
1	8 ± 3	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$0,07 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,5$	$0,005 \pm 0,005$
2	18 ± 6	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-1}$	$0,045 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,8$	$0,005 \pm 0,005$
3	(30 ± 10)	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-1}$	$0,2 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,7$	$0,010 \pm 0,010$
4	40 ± 10	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-1}$	$0,06 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,4$	$0,022 \pm 0,022$

Tableau 4.5.2.1 Tableau récapitulatif des résultats de mesure des forces (F_L , F_N , F_{AD}) et coefficients de frottement dynamique obtenus au cours de 4 essais réalisé sur un contact or/CND-A.

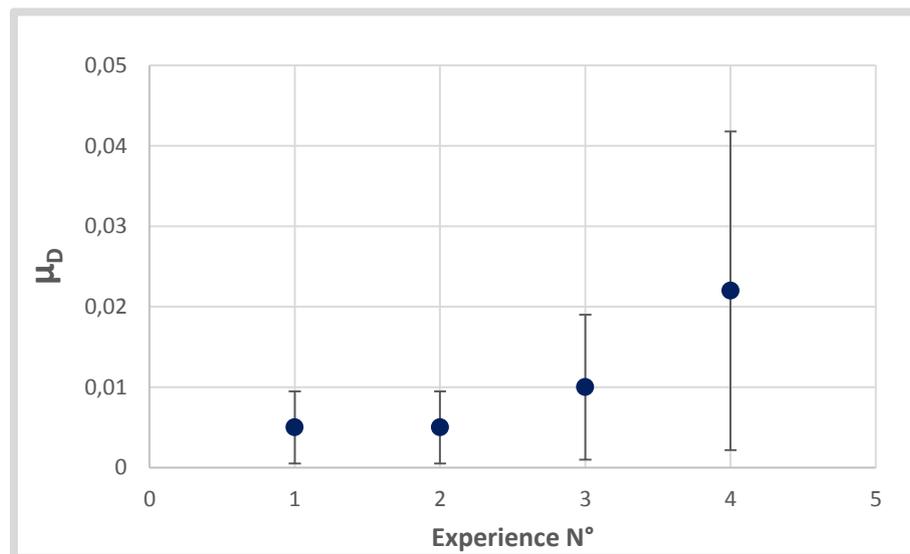


Fig. 4.5.2.5 Evolution des coefficients de frottement dynamique or/ CND-A mesurés au cours de 4 essais successifs.

IV.5.3 Mesure des coefficients de frottement au niveau du contact carbone/carbone entre deux nanoparticules de CND-A

La figure 4.5.3.1 présente une chronophotographie acquise en mode STEM DF au cours d'un essai de frottement réalisé avec un contact CND-A / CND-A. Le contact tribologique établi entre le CND-A fixé à l'extrémité de P1 et un CND-A déposé sur P2 (cliché b) est soumis à une force normale F_N (c). Une force latérale F_L est appliquée par déplacements successifs imposés par le nanomanipulateur à P1 selon Oy (+). Comme précédemment les déformations δ_{P1} et δ_{P2} des micro-aiguilles P1 et P2 sur les différents clichés permettent de déduire l'amplitude des forces F_L et F_N en introduisant les valeurs δ_{P1} et δ_{P2} dans l'expression analytique des courbes d'étalonnage de chacune des microaiguilles.

$$F_L = 9,5 \cdot 10^{-1} \cdot e^{0,0012d_1} \cdot d_1 = 0 \mu m$$
$$F_N = 4,0 \cdot e^{0,09d_2} \cdot \delta_{P2} \quad d_2 = 13.30 \mu m$$

Le mouvement de glissement relatif entre les deux CND-A étant continu, la force de frottement dynamique correspond à la force latérale mesurée dans chaque image à l'issue de chaque déplacement imposé.

Dans les différentes séries d'essais effectués, les forces de frottement dynamique sont mesurées pour le premier déplacement imposé qui correspond, sur la chronophotographie 4.5.3.1 à l'image (d). L'évolution des coefficients de frottement dynamiques ($\mu_D = F_L/F_N$) en fonction des essais successifs est présentée dans le tableau 4.5.3 et sur le graphique 4.5.3.2.

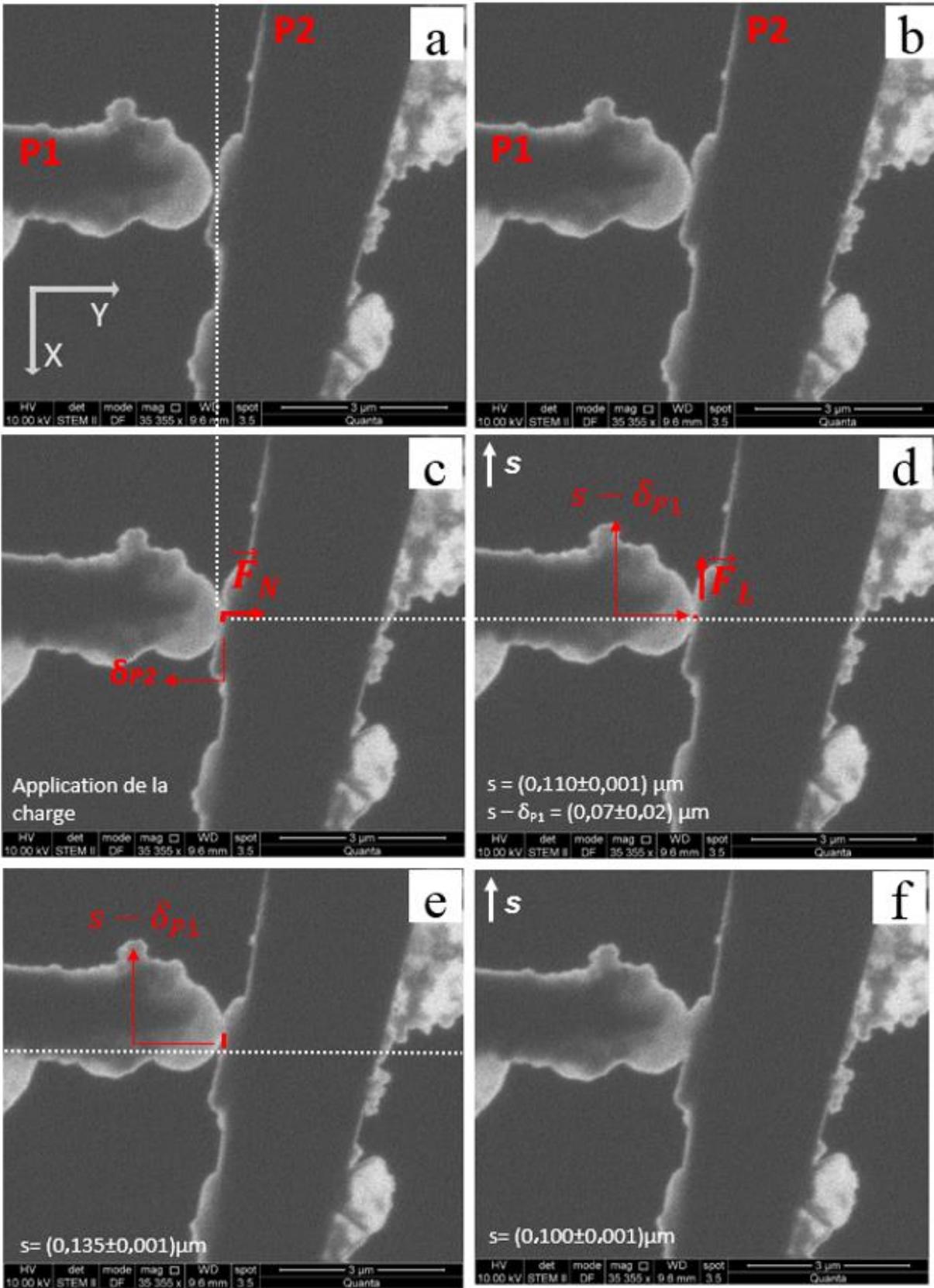


Figure 4.5.3.1 Chronophotographie en mode STEM DF, extraite de 20 clichés acquis lors d'une expérience de mesure de frottement entre le bord d'un CND-A fixé sur l'extrémité d'une micro aiguille notée P1 et la surface d'un CND-A déposé sur une micro aiguille notée P2.

(a) phase d'approche par nano déplacements successifs de la micro-aiguille P1 selon $Oy(+)$

(b) établissement du contact sans charge

(c) application de la force normale F_N par nano déplacements successifs de P1 selon $Oy(+)$ jusqu'à la valeur de F_N choisie. La valeur de F_N est déduite de la déformation δ_{P2} de P2 mesuré par rapport à sa position initiale dans l'image (b),

(d) à (f) application et augmentation de la force latérale par nano-déplacements successifs s imposés à P2 selon le sens $Ox(-)$ par le nanomanipulateur. Le nano-déplacement s imposé à P2 et le déplacement relatif de P2 par rapport à l'extrémité de P1, d , observé entre deux images successives sont indiqués sur la seconde image. Entre chacune des images acquises on observe le glissement du CND-A fixé à l'extrémité de P1 à la surface du CND-A déposé sur P2. La différence entre le nano-déplacement s imposé à P2 et le déplacement relatif d de P2 par rapport à l'extrémité de P1 mesuré sur l'image (d) nous permet d'obtenir la déformation δ_{P1} :

$$\delta_{P1} = s - d$$

Le module de la force F_L correspondant est obtenu, comme dans les expériences antérieures, en introduisant la valeur de δ_{P1} dans la formule d'étalonnage de P1.

F_N est de $0,4 \pm 0,1 \mu N$ et F_L est de $0,04 \pm 0,01 \mu N$ ainsi le coefficient de frottement dynamique est de $0,10 \pm 0,06$.

Exp N°	F_L (μN)	F_N (μN)	μ_D
1	$(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(2.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$	0.14 ± 0.10
2	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1.7 \pm 6) \cdot 10^{-1}$	0.05 ± 0.03
3	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-1}$	0.10 ± 0.06
4	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-1}$	0.02 ± 0.01
5	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-1}$	0.03 ± 0.01
6	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-1}$	0.02 ± 0.01

Tableau 4.5.3 Tableau récapitulatif des résultats des mesures du coefficient de frottement dynamique CND-A/CND-A.

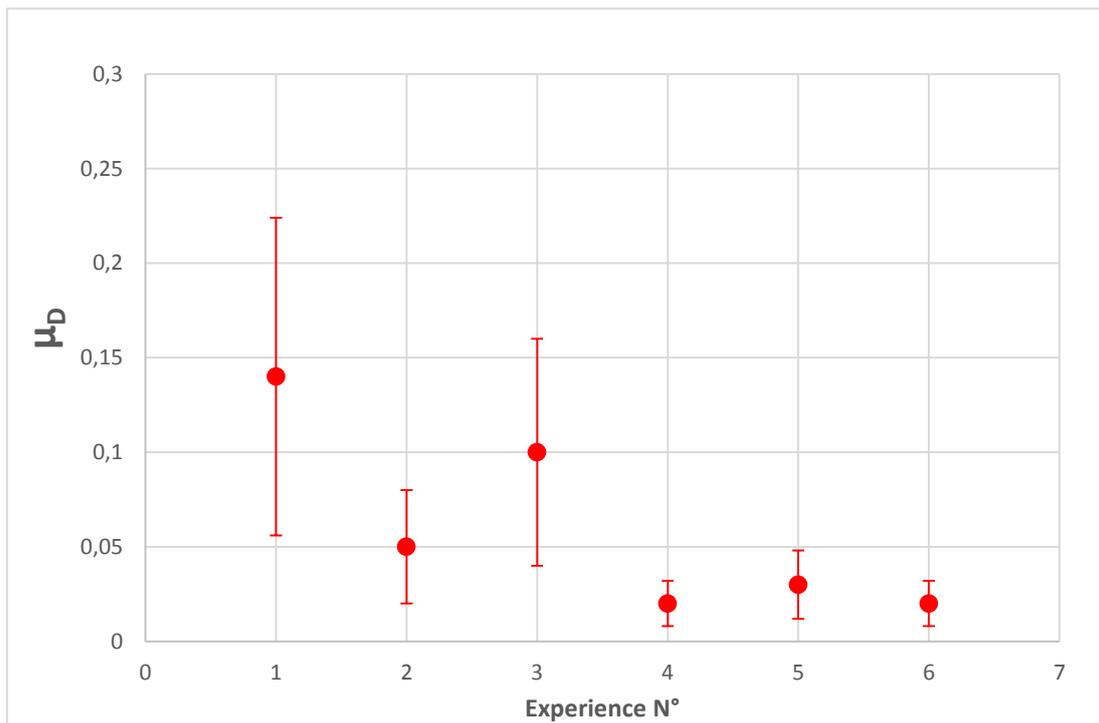


Fig. 4.5.3.2 Evolution des coefficients de frottement dynamique CND-A/ CND-A mesurés au cours de 6 essais successifs.

IV.5.4 Mesures des coefficients de frottement statique effectuées sur un contact or / CND-G.

Les principales étapes mises en œuvre pour la mesure du coefficient de frottement statique réalisée sur un contact or/CND-G sont résumées sur la figure 4.5.4.1. La particule de CND-G est fixée en position verticale sur la micro aiguille P2 (cliché a) et le contact est établi entre l'extrémité libre de la micro aiguille P1 et le bord du CND-A (cliché b). Des nano déplacements imposés, selon $Ox(+)$, à P1 par le nanomanipulateur (cliché c) permettent d'accroître la force latérale F_L appliquée au contact par P1 jusqu'au glissement soudain de l'extrémité libre de P1 sur le CND-A. L'énergie élastique emmagasinée par P1 durant la phase de collage de P1 sur le CND-A conduit l'extrémité libre de P1 à quitter le contact et à ne pas être non plus en contact avec P2 (cliché d). La déformation δ_{P1} mesurée sur le cliché (d) est injectée dans l'expression analytique de la raideur de P1 pour obtenir le module de F_L :

$$F_L = 8 \cdot 10^{-3} \cdot e^{0.021d} \cdot \delta_{P1} \quad d_1 = 0 \mu m$$

Les mesures de la force normale sont fournies par P2, à partir de la courbe d'étalonnage:

$$F_N = 9 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0.007d} \cdot \delta_{P2} \quad d_2 = 123 \pm 1 \mu m$$

Les résultats des différentes mesures effectuées sont présentés dans le tableau 4.5.4 et sur le graphique 4.5.4.2.

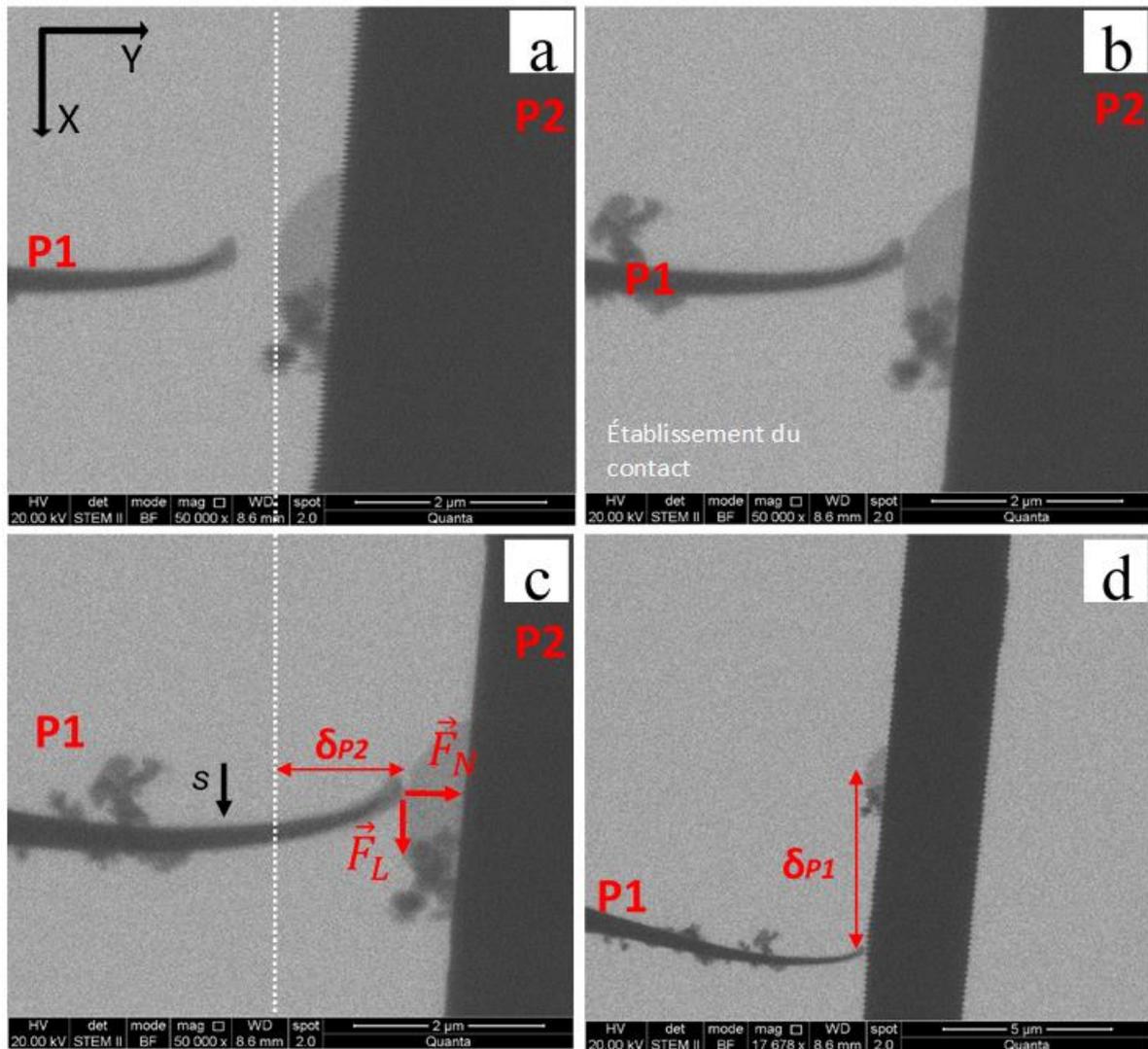


Figure 4.5.4.1 Images acquises en mode STEM BF présentant les principales étapes de la mesure de la force de frottement statique dans le cas d'un contact or / CND-G.

- (a) Visualisation des micro-aiguilles P1 et P2 et du CND-G placé dans un plan parallèle à xOy avant contact.
- (b) Contact établi entre P1 et le bord du CND-G fixé sur P2. Le contact est soumis à une force normale F_N choisie.
- (c) Image acquise après application d'une force latérale F_L consécutive à un déplacement cumulé imposé selon $Ox(+)$ à P1 de 200 ± 1 nm. L'extrémité libre de P1 reste collée en position fixe sur le bord du CND-A.
- (d) Image acquise après le glissement survenu au cours du dernier nano déplacement imposé à P1 juste après l'acquisition de l'image (c).

L'extrémité de la micro-aiguille P1 a quitté la surface du disque et n'est plus en contact avec P2. Les déformations élastiques avant glissement δ_{P1} et δ_{P2} et les courbes d'étalonnage de P1 et P2 permettent d'obtenir les modules des forces normales et latérales.

Exp N°	F_L (nN)	F_N (nN)	μ_s
1	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^1$	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^2$
2	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^1$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(1,45 \pm 0,3) \cdot 10^3$
3	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^1$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^2$
4	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^1$	$(6,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$	$(6,0 \pm 1,2) \cdot 10^1$

Tableau 4.5.3.1 Tableau récapitulatif des résultats des mesures du coefficient de frottement statique entre la surface d'un nano-disque de CND-G et la surface dorée de la micro-aiguille P1.

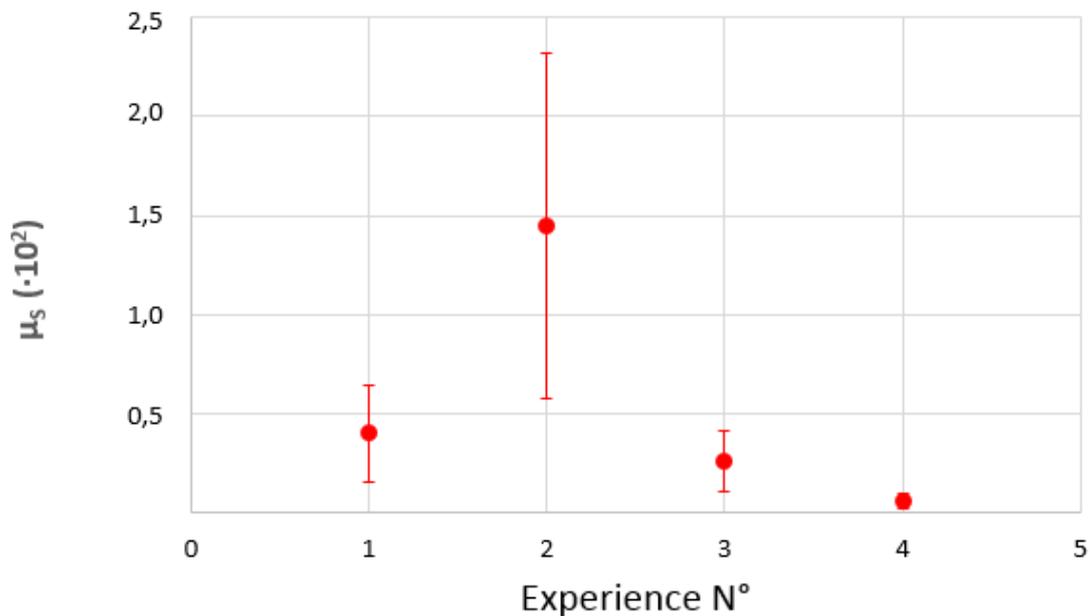


Fig. 4.5.4.2 Evolution des coefficients de frottement dynamique or/ CND-G mesurés au cours de 4 essais successifs.

Discussion :

Les coefficients de frottement statique obtenus, atteignant des valeurs supérieures à 100 ne sont pas raisonnables. Les forces d'adhérence mises en jeu, dont nous avons estimé la valeur au paragraphe 4.4.3, ne permettent pas non plus d'expliquer de telles valeurs. Comme nous l'avons déjà évoqué la contamination par le craquage de molécules hydrocarbonées ou pulvérisation du carbone sous irradiation électronique intense (forte densité électronique dans une petite sonde) peuvent être à l'origine d'une « soudure » de la pointe de la micro aiguille P1 sur la surface de la nanoparticule conduisant alors à rompre cette soudure pour provoquer le glissement de P1. Ce processus est d'autant plus important que l'irradiation sur la zone étudiée sera longue.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une expérience complémentaire décrite au paragraphe suivant.

IV.5.5 Mise en évidence de l'effet de soudure sous irradiation

Plusieurs CND-G ont été prélevés dans un micro amas de nanoparticules déposé sur la surface du porte échantillon amovible. Ils ont été déposés sur les surfaces des microaiguilles P1 et P2.

La figure 4.5.5.1 présente les différentes nano particules sur leurs aiguilles supports (a). On peut noter qu'elles sont soudées entre elles par paquets de 3 à 5 nano-disques, leur soudure résultant du processus de fabrication.

Un contact étroit est établi par les bords des CND-G notés 1 et 2 (cliché b) en déplaçant P1 selon $Oy(+)$. P1 est alors déplacé selon $Oy(-)$ afin de mettre la chaîne de nanoparticules en tension jusqu'à la rupture. On peut noter (clichés c et d) que la séparation s'est effectuée entre les particules 1 et 2 initialement mises en contact.

La mesure de la déformation élastique δ_{P2} de P2 avant séparation permet d'obtenir un module de force d'adhérence de $3,2 \pm 0,3$ nN.

La figure 4.5.5.2 présente les images acquises au cours de la seconde expérience où les CND-G 1 et 2 sont remis en contact dans les mêmes conditions que sur la figure 4.5.5.1. Le faisceau d'électrons est alors focalisé au niveau du contact entre les CND-

G 1 et 2 pendant 6 min. La micro aiguille P1 est alors déplacée selon $Oy(-)$ afin de mettre la chaîne de CND-G en tension jusqu'à la rupture. On note alors sur les images 4.5.5 (c) et (d) que le contact entre les CND-G 1 et 2 soumis à l'irradiation localisée ne s'est pas rompu et que la séparation s'est faite entre les CND-G 2 et 3 mettant en évidence l'effet de soudure associé à l'irradiation électronique.

La mesure de la déformation élastique δ_{P2} de P2 avant séparation permet d'obtenir un module de force d'adhérence de $(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \mu\text{N}$ d'un ordre de grandeur supérieur au cas du contact non irradié.

Ces deux expériences montrent que l'irradiation prolongée, en particulier à fort grandissement (faible zone de balayage), peut être à l'origine d'une soudure entre la microaiguille et les nanoparticules ou entre les nanoparticules susceptibles de conduire, comme dans le cas des mesures de forces de frottement statique au niveau du contact or/CND-G, à des valeurs erronées.

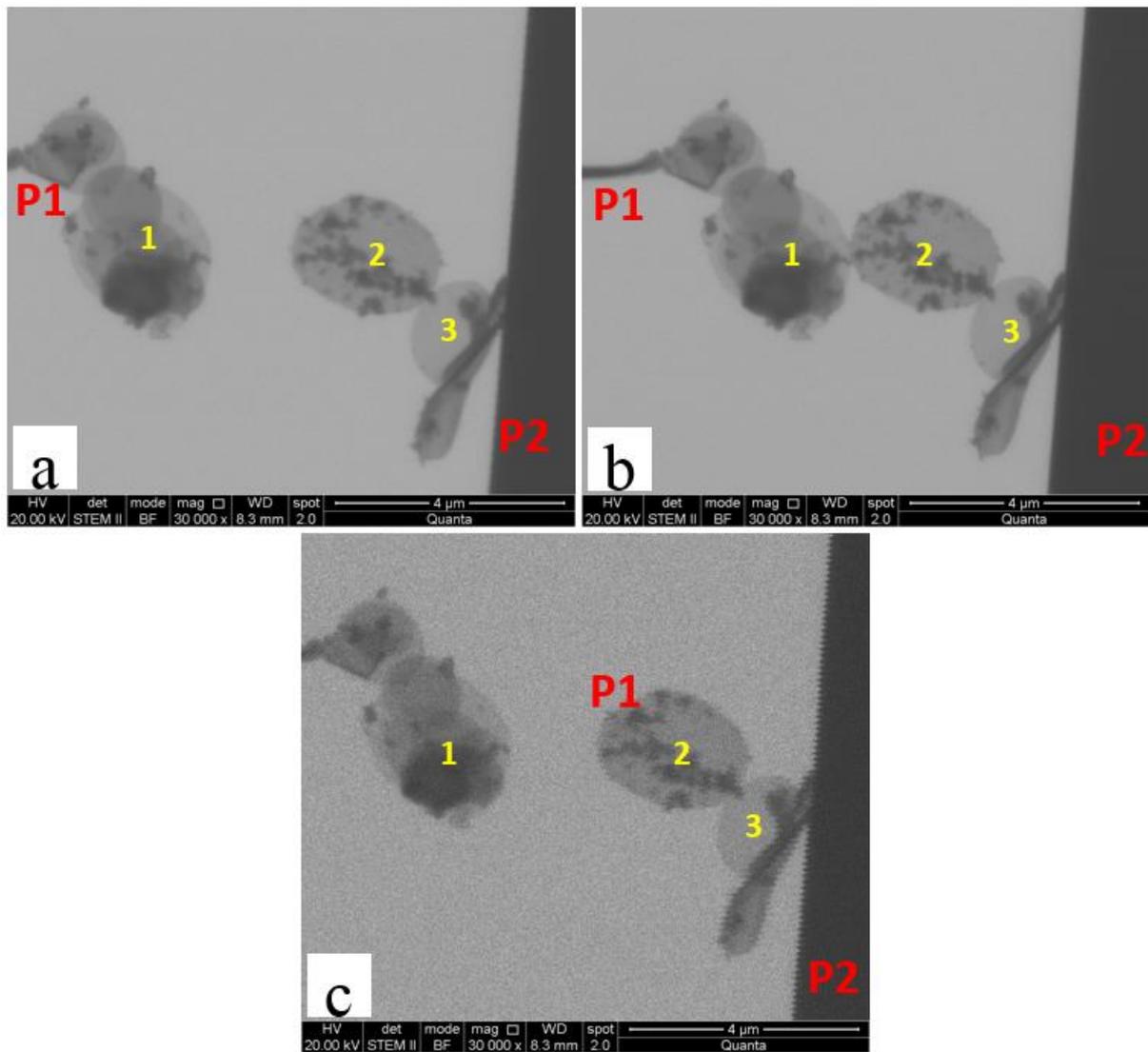


Figure 4.5.5.1 Mesure de l'adhérence entre les bords de deux CND-G.

- (a) *Chapelets de nano-disques CND-G déposés sur les micro-aiguilles P1 et P2.*
- (b) *Contact établi entre les deux chapelets de CND-G au niveau des bords des nano-disques 1 et 2.*
- (c) *La mise en tension de la chaîne de nanoparticule sous l'effet du déplacement de P1 selon $Oy(-)$ conduit à la séparation du contact entre le CND-G 1 et 2. La force d'adhérence mesurée est de $3,2 \pm 0,3$ nN.*

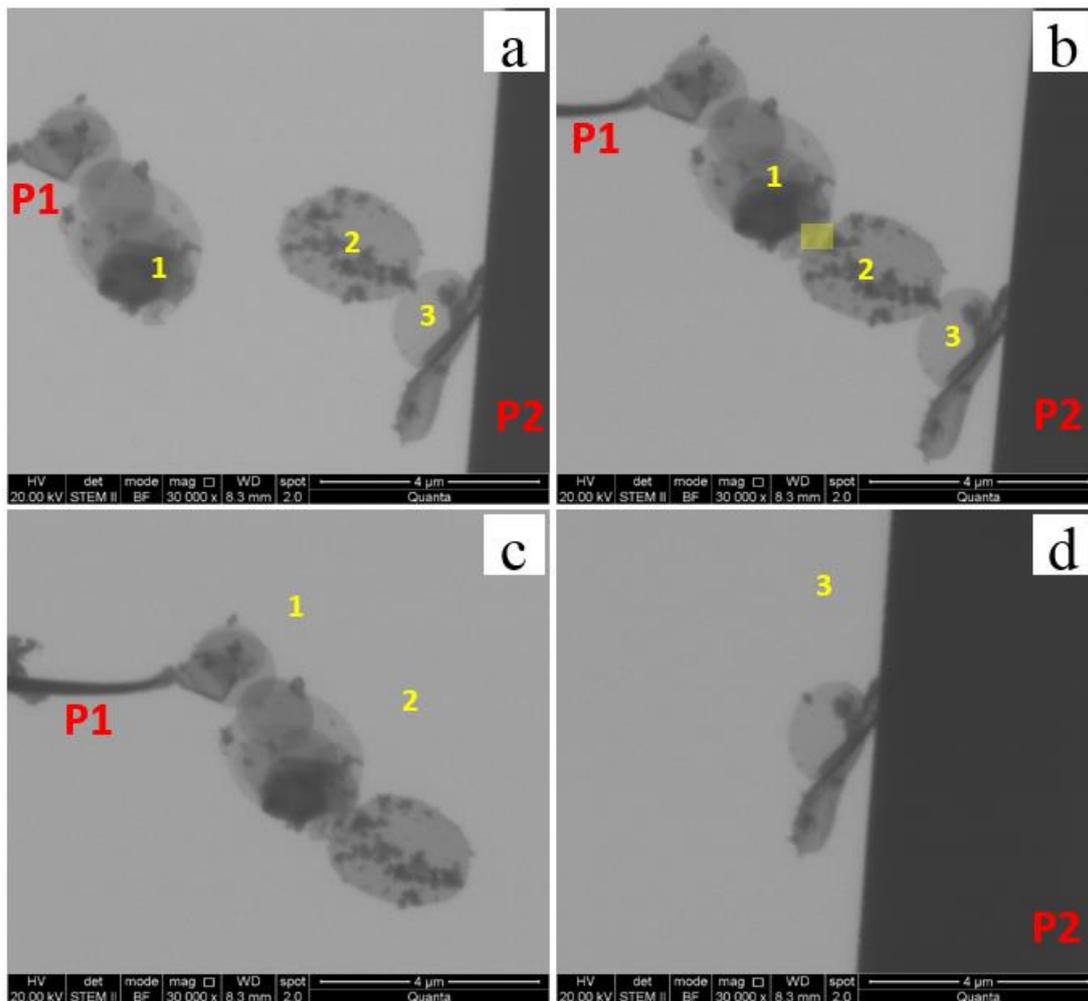


Figure 4.5.5.2 Mise en évidence du processus de soudure sous irradiation. Les images MEB ont été acquises en mode STEM BF.

- (a) Chapelets de nano-disques CND-G déposés sur les micro-aiguilles P1 et P2.
- (b) Contact établi entre les deux chapelets de CND-G au niveau des bords des nano-disques 1 et 2. La zone surlignée en jaune correspond à la zone soumise à une irradiation électronique localisée pendant 6 minutes.
- (c) – (d) La mise en tension de la chaîne de nanoparticule sous l'effet du déplacement de P1 selon $Oy(-)$ conduit à la rupture entre les nanoparticules 2 et 3 montrant l'extrême solidité de la soudure réalisée par irradiation entre les particules 1 et 2.

La force d'adhérence mesurée entre les particules 2 et 3 est de 22 ± 2 nN.

V Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons tiré avantage des travaux antérieurs de nano-caractérisation physique quantitative de nano particules réalisés in situ dans un MET, afin d'établir un cahier des charges minimales pour la conception d'un nanomanipulateur adaptatif permettant de compléter le panel d'expérimentations quantitatives à l'échelle nanométrique. Nous nous sommes ainsi attachés au développement d'un dispositif permettant :

- La réalisation d'expérimentations *in situ* dans un microscope électronique permettant la visualisation d'un contact nanométrique en mode électrons transmis,
- L'extension de la gamme de « matériaux » pouvant être caractérisés, du métallique au biologique en passant par le minéral,
- L'extension de la gamme de conditions environnementales contrôlées applicables, du haut vide aux milieux liquides en passant par les environnements gazeux (jusqu'à 2500 Pa),
- la mesure quantitative de forces selon différentes directions de l'espace qui n'était pas encore développée à la date de conception du nanomanipulateur.

Nous avons ainsi conçu un nanomanipulateur à 9 degrés de liberté, qui fait l'objet d'un dépôt de brevet. Le nanomanipulateur possède deux bras articulés, selon les trois directions de l'espace, pouvant recevoir chacun plusieurs types de porte-outils et nano-outils pour la réalisation de différentes expériences à l'échelle nanométrique. Ce dispositif a bénéficié entre autres des derniers développements de platines de translation et de rotation utilisant des actuateurs piézo-inertiels offrant à la fois de grandes amplitudes de déplacements et de grandes précisions de positionnement.

Nous avons développé une chaîne de logiciels permettant le contrôle du dispositif, l'acquisition et le traitement des données à partir de la plateforme Labview.

Outre l'utilisation de nano-outils commerciaux, nous avons développé des nano-outils spécifiques, multifonction et à faible coût. Il s'agit de micro-aiguilles de verre préparées par la méthode de fusion étirage de baguettes de verre ordinaire ou borosilicaté au chalumeau. Ces micro-aiguilles ont été recouvertes d'une fine couche de métal (4 nm d'or pour nos essais) par pulvérisation cathodique afin de les rendre conductrices et réduire les effets de charges.

Ces micro-aiguilles ont été étalonnées en flexion afin de pouvoir les utiliser à la fois comme outil de manipulation et comme capteur de force dans différentes directions de l'espace.

Enfin, afin d'illustrer une partie des capacités de nano-caractérisation quantitative offertes par le nanomanipulateur et d'évaluer ses limitations, nous avons réalisé des séries de mesures quantitatives de flexion sur une nanoparticule, des mesures d'adhérence et de frottement statique et dynamique sur différents types de nanoparticules de formes, de structure et de dimensions différentes.

Ces différents essais nous ont permis de mettre au point les méthodologies de mesure quantitative de ces différents paramètres.

Perspectives d'optimisation du nanomanipulateur :

L'exploitation des capacités du nanomanipulateur a révélé un certain nombre de limitations et de verrous à lever.

L'activation des différentes platines de déplacement du nanomanipulateur conduit à un accroissement de la température du nanomanipulateur, produisant une dérive thermique dont l'amplitude peut être rédhibitoire lors d'expérimentations de longues durées.

La dérive thermique peut être réduite d'une part en diminuant les dimensions du nanomanipulateur et d'autre part en remplaçant l'aluminium ($\alpha=23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), utilisé pour la construction du prototype, par un matériau de construction à plus faible coefficient de dilatation par exemple par du titane ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Enfin la mise en place d'un dispositif de refroidissement Peltier avec régulation dans le socle commun permettrait une dissipation efficace et contrôlée de la chaleur par conduction.

Les expérimentations n'ont pas permis d'atteindre la résolution spatiale et la précision des mesures initialement recherchées. Il convient d'optimiser le couplage entre le nanomanipulateur et le microscope électronique à balayage en utilisant un microscope électronique à canon à émission par effet de champ permettant d'atteindre la résolution atomique en STEM.

Perspectives d'expérimentations :

Les travaux de qualification du nanomanipulateur ont été réalisés sous un environnement haut vide. Les travaux seront maintenant poursuivis sous différentes atmosphères incluant les gaz purs ou en mélange sous différentes pressions (10^{-5} à 2500 Pa) et sous milieux liquides (eau, hydrocarbures).

VI - ANNEXES

ANNEXE 1

Programme de contrôle, d'acquisition et de traitement des données

Le programme de contrôle électronique du nanotribomètre et celui de la gestion des données collectées, ont été élaboré par le Dr. Ph. Bilas, en utilisant le système LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench), un système de mesure et de contrôle, basé sur un développement graphique créé par la société américaine National Instruments Corporation.

Le programme (Fig. A 1.1) permet de contrôler :

- les mouvements des deux bras du nanomanipulateur dans les axes Ox , Oy , Oz , leur mouvement de rotation autour de l'axe Oy .
- le mouvement de rotation du plateau central du nanotribomètre autour de l'axe Oz , gérant la vitesse des mouvements.
- Les mesures des deux types de déplacement : en mode *stick-slip* et en mode *continu*.

Le programme enregistre ces données et enregistre également les données des forces détectées lorsqu'il est couplé à des capteurs de force.

Le traitement des données est fait avec le logiciel Origin (Fig. A 1.2).

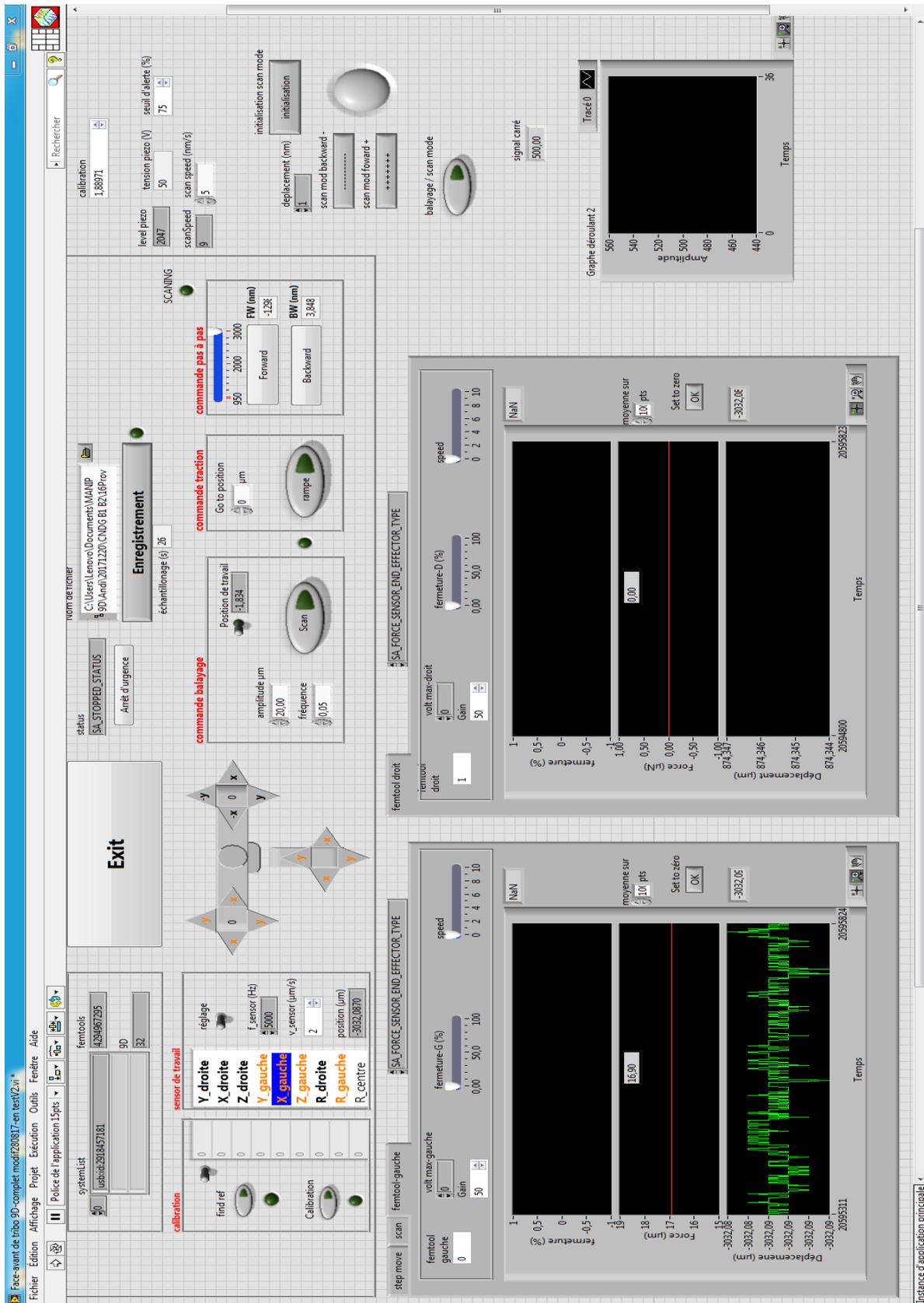


Figure A 1.1 Programme de pilotage et d'acquisition des données du nanomanipulateur.

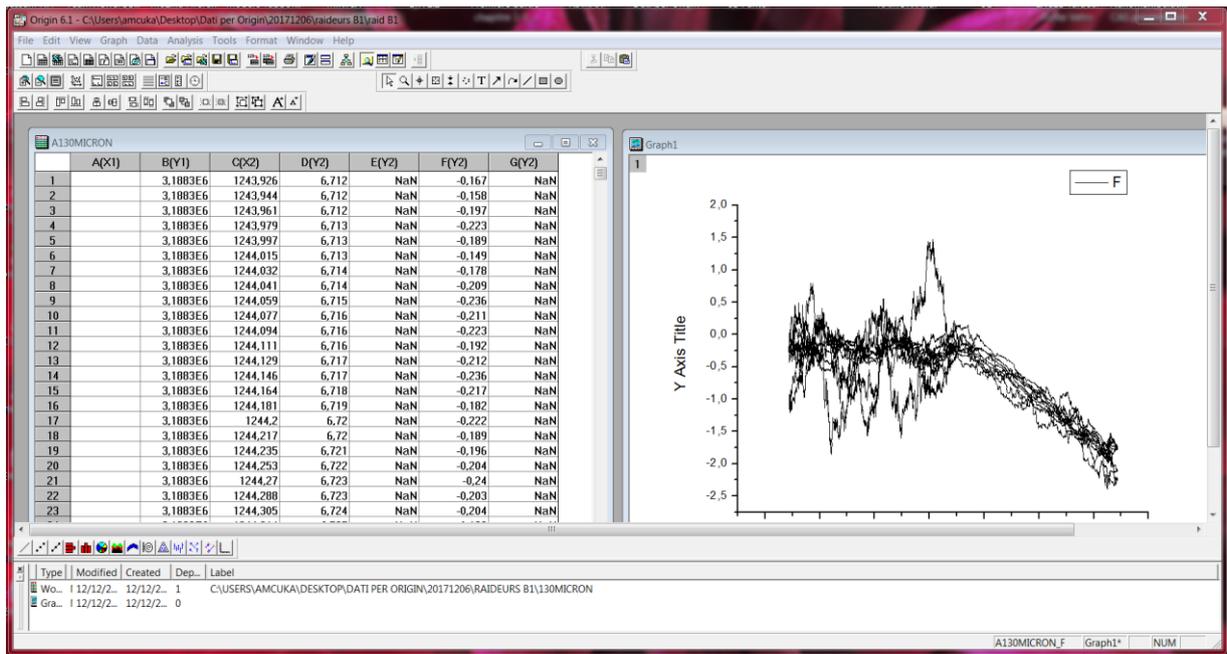


Figure A 1.2 Programme Origin 6.1 pour le traitement des données du Nanomanipulateur.

ANNEXE 2

Microscope électronique à balayage (MEB)

Description générale du MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie pour balayer la surface d'un échantillon et générer une série de signaux qui sont captés par des détecteurs.

L'acquisition de ces signaux permet de révéler différentes informations sur la morphologie de la microstructure de l'échantillon et sur sa composition chimique, et ainsi la formation de l'imagerie dans le MEB.

Une représentation schématique du microscope électronique est montrée en figure A 2.1 Les électrons doivent voyager dans le vide. Ainsi le canon à électrons, la colonne et la chambre de l'échantillon sont maintenus sous vide poussé, au moyen d'un système de pompes à vide. Ce système est composé d'une pompe rotative (vide primaire), d'une pompe à diffusion d'huile et / ou d'une pompe turbo moléculaire (vide secondaire) et d'une pompe ionique (Ultra High Vacuum).

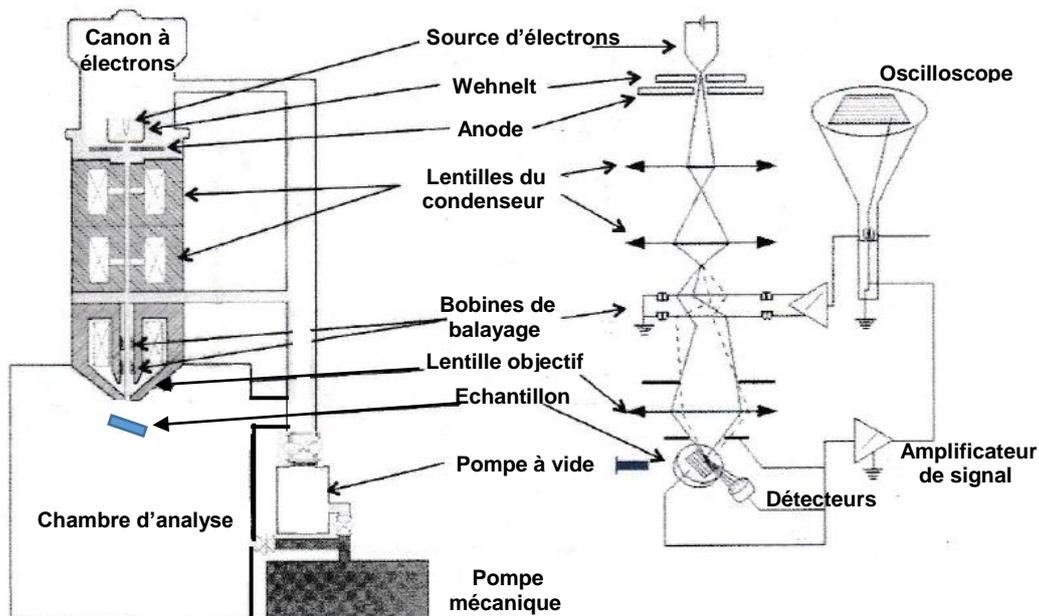


Fig. A 2.1 Représentation schématique d'un MEB et du diagramme d'optique géométrique associé.

Les électrons émis par le canon sont accélérés par l'anode. Les lentilles magnétiques du condenseur permettent au faisceau d'électrons d'être sélectionné et focalisé sur le plan de l'objet de la lentille d'objectif magnétique. La lentille d'objectif focalisera le faisceau d'électrons sur une petite zone de la surface de l'échantillon. Les bobines de balayage, placées après les lentilles du condenseur, permettront au faisceau focalisé de balayer la surface de l'échantillon. Les signaux émis en chaque point de la surface de l'échantillon, sont collectés et amplifiés à l'aide des détecteurs et d'une électronique adéquats, et les signaux amplifiés sont affichés simultanément à l'écran.

Le canon à électrons

La source électronique du MEB Quanta 250 est un filament en tungstène, dont les caractéristiques principales sont présentées dans le tableau A 2.1.

	Filament de Tungstène
Luminosité [$A/(cm^2 \cdot srad)$]	100
Energie propagée	2.5 - 3 eV
Dimension source	500 nm
Température source (K)	~2800
Vie moyenne (heures)	100
Vide (Pa)	$\sim 10^{-5}$
Résolution (1kV)	4 nm
Résolution (1kV)	50 nm

Tableau A 2.1 Performances du filament de tungstène, la source d'électrons du MEB Quanta 250.

En figure A. 2.2 (a) et (b), est représentée la source thermo-ionique avec le filament en tungstène. L'anode est mise à terre et une tension d'accélération de quelques kilovolts est appliquée entre l'anode et l'électrode de Wehnelt. Un potentiomètre permet de polariser négativement le Wehnelt par rapport au filament de tungstène et de jouer le rôle d'une lentille électrostatique donnant au faisceau d'électrons une certaine direction. Les électrons sont dirigés vers un seul point (premier cross-over).

L'émission d'électrons se produit en chauffant le filament avec un générateur de courant continu. L'évolution du courant d'émission en fonction du courant de chauffage montre une valeur asymptotique supérieure au point de saturation (Fig. A 2.2 c). Le courant de chauffage correspondant est optimal pour obtenir de bonnes conditions de fonctionnement et garantir la plus longue durée de vie du filament.

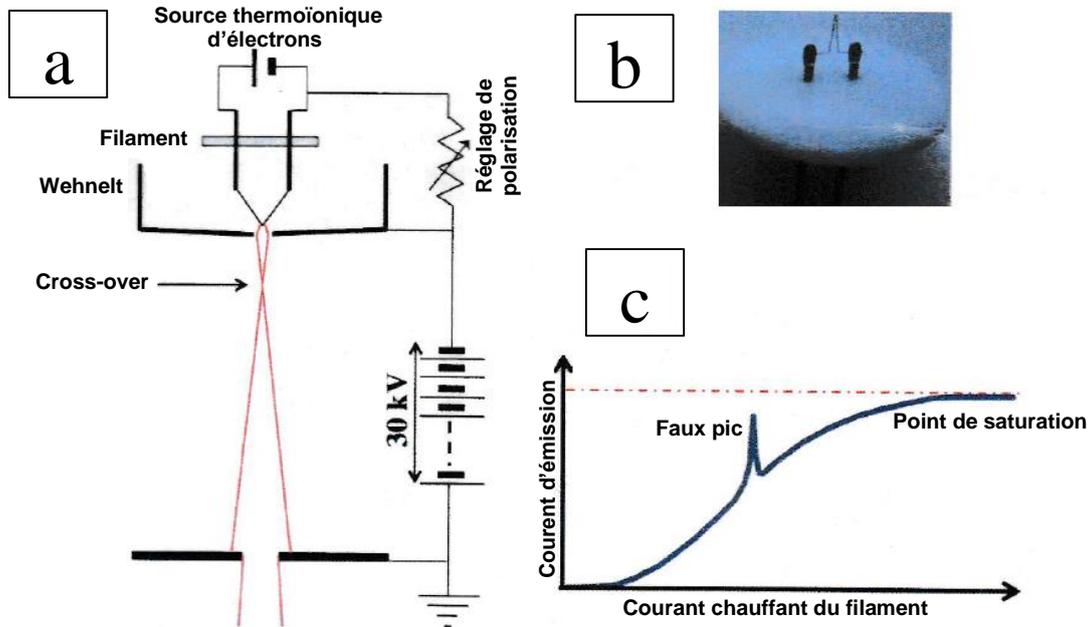


Fig. A 2.2 La source d'électrons du MEB Quanta 250.

- a) La source thermoïonique d'électrons avec filament en tungstène.
- b) Le filament en tungstène.
- c) L'évolution du courant d'émission en fonction du courant chauffant. La valeur du courant chauffant, au point de saturation, correspond aux conditions optimales pour la durée de vie du filament.

Les lentilles magnétiques

Le principe de fonctionnement des lentilles magnétiques est basé sur l'action des champs magnétiques sur les particules chargées (force de Lorentz : $\mathbf{F}_L = q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$), brièvement présenté en figure A 2.3 (a).

Une lentille magnétique est un solénoïde avec un grand nombre de spires produisant un champ magnétique asymétrique intense le long de son axe de symétrie. Les électrons du faisceau voyagent avec un mouvement rectiligne uniforme à vitesse constante, inclinés par rapport aux lignes de champ magnétique axisymétriques. Lorsqu'ils vont pénétrer dans le champ magnétique, leurs trajectoires seront modifiées pour devenir spirales. Si l'intensité du champ magnétique varie le long du trajet des électrons, l'électron convergera comme indiqué en figure A 2.3 (b).

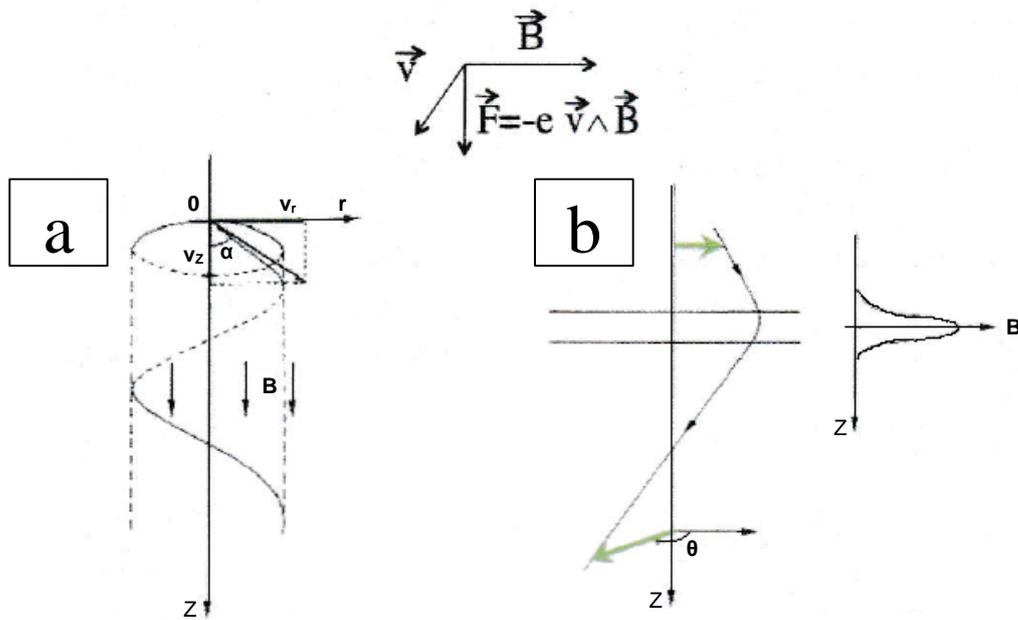


Fig. A 2.3 Principe physique des lentilles magnétiques.

a) Trajectoire des électrons dans le champ magnétique B : $\mathbf{F} = -e \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$

b) Effet de la lentille convergente sur les électrons. La distance focale varie en

fonction de l'intensité :

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mE} \int_{-\infty}^{\infty} B^2(z) dz \quad (\text{A 2.1})$$

Afin d'intensifier le champ magnétique dans une partie localisée de l'espace et incrémenter les propriétés de focalisation du "solénoïde", un circuit ferromagnétique est construit autour du solénoïde et un entrefer diamagnétique est ouvert dans ce circuit magnétique, produisant une courbure des lignes de champ magnétique dans la région où sera placé l'échantillon.

L'effet subi par le déplacement des électrons amène à une trajectoire à spirale convergente, donc la lentille magnétique est une lentille convergente. Sa distance focale f est donnée par la formule:

$$f = \frac{KU}{(NI)^2} \quad (A 2.2)$$

Où K est une constant, U est la tension d'accélération, N sont les enroulements et I est le courant de la lentille. Cela signifie que le courant de la lentille contrôle les propriétés de convergence de la lentille magnétique.

La lentille objectif

Le rôle de la lentille objectif est de focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon. Cela signifie que la surface de l'échantillon est placée dans l'arrière-plan focal de la lentille objectif. Les pièces polaires et les lignes de champ magnétique de l'objectif et de son équivalent en optique géométrique, sont présentées en figure A 2.4.

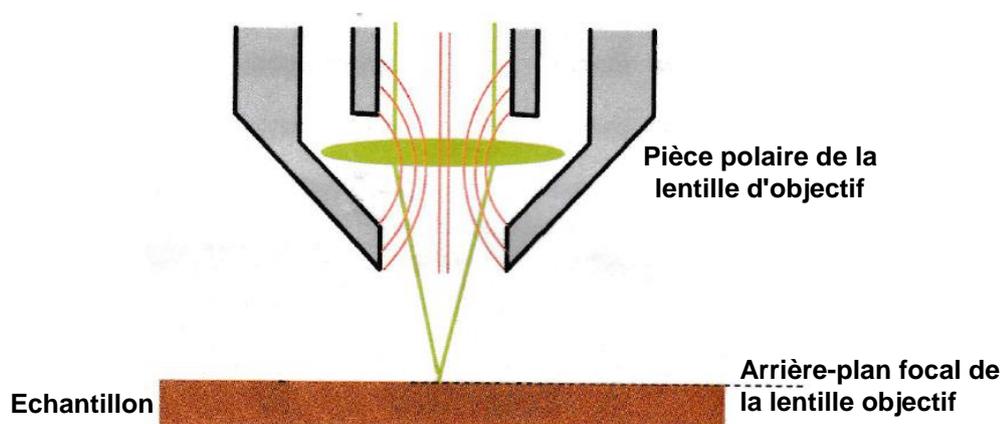


Fig. A 2.4 La pièce polaire de la lentille d'objectif, les lignes de champ magnétique et la lentille équivalente en optique géométrique. La lentille objectif focalise le faisceau sur la surface de l'échantillon.

L'acquisition des images

La lentille objectif focalise le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les bobines de déviation placées devant la lentille objectif, inclinent le faisceau d'électrons par rapport à l'axe optique, entraînant le déplacement du faisceau sur la surface de l'échantillon (Fig. A 2.5).

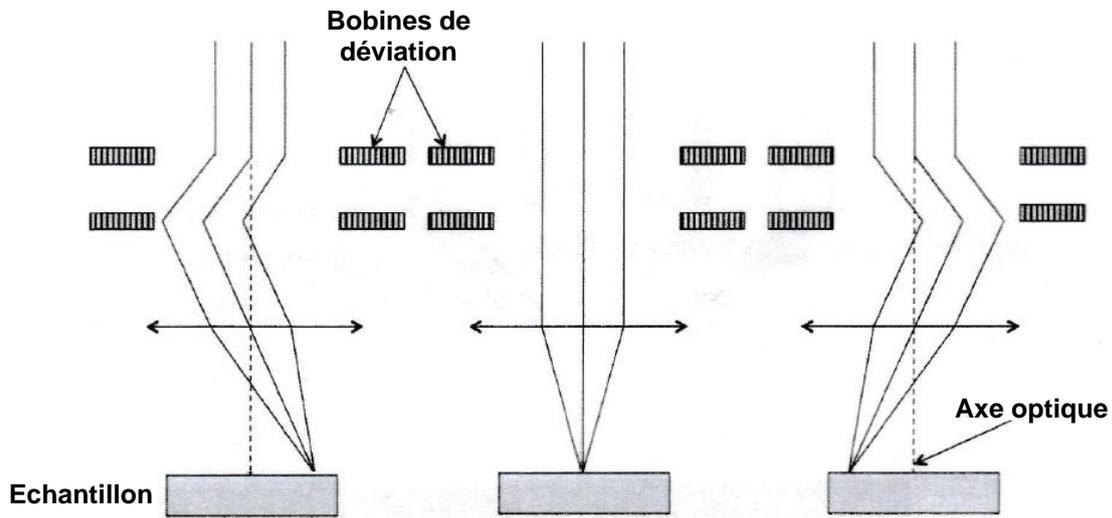


Fig. A 2.5 Principe de balayage utilisant les bobines de déflexion.

L'image est acquise séquentiellement. Au cours du balayage exercé par le faisceau d'électrons, les détecteurs (SE, BSE, rayons X, STEM) acquièrent point par point les signaux d'intérêts et les affichent de manière synchrone sur le moniteur (Fig. A 2.6).

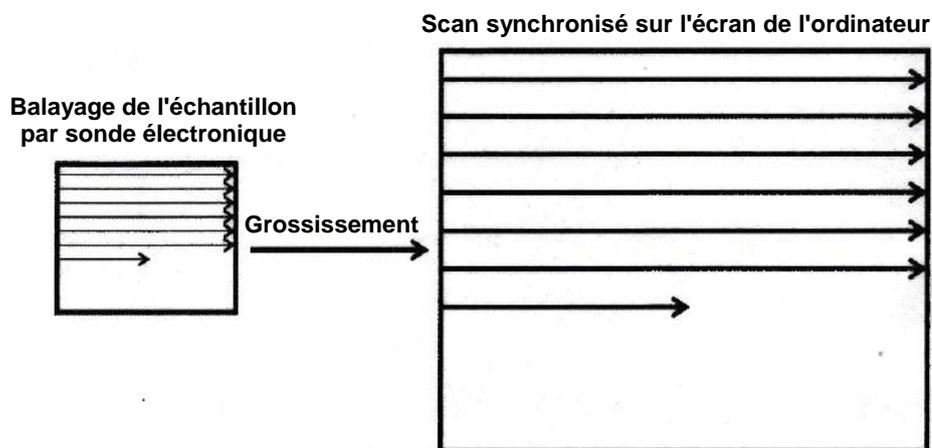


Fig. A 2.6 Acquisition et affichage d'images MEB. Le grossissement est donné par le rapport entre la taille de l'écran et la taille du balayage de l'échantillon.

L'optimisation des conditions d'acquisition exige la sélection de la taille de sonde la plus adaptée au grossissement et la correction de l'astigmatisme réalisée à l'aide des lentilles multi-pôle.

Bibliographie

VI.1

1. R. Gras, '*Tribologie : Principes et solutions industrielles*', Dunod, Paris 2008.
2. ASME, '*Strategy for Energy conservation through tribology*', ASME, New York 1977.
3. D. Dowson, '*History of Tribology*', Longmans, London, 1979.
4. J.-M. Belot, B. Rigaut, '*Importance industrielle de l'usure*', CETIM-Information N 141, déc. 1994.
5. Freedonia Group, '*World Lubricants*', tech. rep., 2013.
6. H. Spikes, '*The history and mechanisms of ZDDP*', Tribol. Lett, 17(3), p. 469-89, (2004).
7. J.M. Martin, '*Lubricant additives and the chemistry of rubbing surfaces: metal dithiophosphates triboreaction films revisited*', Jpn. J. Tribol. 42, p.9, (1997).
8. J.L. Martin, N. Ohmae, '*Nanolubricants*', John Wiley & Sons, New York 2008.
9. P. Thomas, J.L.Mansot, A. Molza, F. Begarin, M. Dubois, K. Guerin, '*Friction properties of fluorinated graphitized carbon blacks*', Tribology Letters, 56 (2), pp. 259-271, (2014).
10. P. Thomas, K. Delbé, D. Himmel, J.L. Mansot, M. Dubois, K. Guerin, W. Zhang, A. Hamwi, '*Tribological properties of fluorinated carbon nanofibres*', Tribology Letters, vol 33 n°3 , p211-219, (2009).
11. J.L Mansot, M. Hallouis and J.M Martin, '*Colloidal antiwear additives - Part two: Tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime*', Colloids and Surfaces A, n° 75, p. 25, (1993).
12. J.L. Mansot, V. Golabkan, L. Romana, P. Bilas, E. Alleman, Y. Bercion, '*Tribological and physicochemical characterization of strontium colloidal additives in mild wear regime*', Coll. And Surf. À, vol. 243, p.67 (2004).
13. J.J. Hu and J.S. Zabinski, '*Nanotribology and lubrication mechanisms of inorganic fullerene like MoS₂ nanoparticles investigated using lateral Force Microscopy*', Tribology letters, vol. 18 (2), p. 173, (2005),
14. L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, M. Belin, B. Vacher, J.M. Martin, and N. Fleishauer, '*Ultra low friction and wear properties of IF-WS₂ under boundary lubrication*', Tribology letters, vol. 18(4), p. 477, (2005)

15. I. Lahouij, B. Vacher, F. Dassenoy, '*Direct observation by in situ TEM of the behaviour of IF-MoS₂ nanoparticles during sliding tests: influence of the crystal structure*'. Lubrication Science, (2013).
16. I. Jenei, F. Dassenoy, '*Friction coefficient measured on a single WS₂ nanoparticle: an in situ transmission electron microscope experiment*'. Tribol. Lett. 65, 86 (2017)
17. Y. Zhu, Q. Qin, Y. Gu, Zh. L. Wang, '*Friction and Shear Strength at the Nanowire–Substrate Interfaces*', Nanoscale Res Lett 5:291–295 (2010).
18. B. Polyakov et al, '*In situ measurement of the kinetic friction of ZnO nanowires inside a scanning electron microscope*', Applied Surface Science 258, 3227– 3231 (2012).
19. R. W. Carpick, '*Controlling Friction*', Science 313, 184 (2006).
20. G. Minatchy, P. Thomas, P. Bilas, N. Nomedé-Martyr, L. Romana, '*Macro- and nanotribological properties of graphite tribofilms: Influence of the sliding interface*', Tribol. Lett. 56, 443 (2014).
21. P. Bilas, L. Romana, B. Kraus, Y. Bercion, J.L. Mansot, '*Quantitative characterization of friction coefficient using lateral force microscope in the wearless regime*', Review of scientific instruments 75 (2), 415-421 (2004).
22. I. Lahouij, F. Dassenoy, L. De Knoop, J.M. Martin, B. Vacher, '*In-situ TEM observation of the behaviour of an individual fullerene-like MoS₂ nanoparticle in a dynamic contact*', Tribology Letters, 42, 133-140 (2011).
23. I. Lahouij, F. Dassenoy, B. Vacher, J.M. Martin, '*Real Time TEM Imaging of Compression and Shear of Single Fullerene-Like MoS₂*', Tribology Letters, 45 131-141(2012).
24. I. Lahouij, B. Vacher, F. Dassenoy, K. Sinha, D. Brass, '*Understanding the deformation of soot particle/agglomerates in a dynamic contact: TEM in situ compression and shear experiments*', Tribology Letters 53, 91-99, (2014).
25. C. Shi et al., '*Recent advances in nanorobotic manipulation inside scanning electron microscopes*', Microsystems Nanoengineering, p. 2, (2016).

26. A.V. Desai and M.A. Haque, '*A novel MEMS nano-tribometer for dynamic testing in-situ in SEM and TEM*', Department of Mechanical and Nuclear Engineering, The Pennsylvania State University, Tribology Letters, Vol. 18, No. 1, (2005)
27. J.L. Mansot et al. '*Dispositif de nano-manipulation et procédé de caractérisation utilisant un tel dispositif*', n°1762934 France ; 22/12/2017.
28. SmarAct perfect motion, Catalog2015, Oldenbourg 2015.
29. J. D. Bernal, '*The structure of graphite*', Proceeding of the Royal Society A, 106 p. 749 (1924).
30. P. Trucanor and R. Chen, '*Structure of graphite by neutron diffraction*', Nature (London), 258 pp. 136–137 (1975).
31. H. Lipson and A. R. Stokes., '*A new structure of carbon*', Nature (London), 149 pp. 328–328 (1942).
32. <http://www.femtotools.com>, 26/07/2018
33. P.N. Ayittey et al., '*Glass microneedles for force measurements: a finite-element analysis model*', Pflugers Arch - Eur J Physiol 457:1415–1422 (2009).
34. S. Chaen, et al., '*Simultaneous recordings of force and sliding movement between a myosin-coated glass microneedle and actin cables in vitro*', Proc Natl Acad Sci U S A 86:1510–1514 (1989).
35. A. Ishijima et al., '*Multiple- and single-molecule analysis of the actomyosin motor by nanometer piconewton manipulation with a microneedle: unitary steps and forces*', Biophys J 70:383–400 (1996).
36. A. Kishino, T. Yanagida, '*Force measurements by micromanipulation of a single actin filament by glass needles*', Nature (Lond.) 334:74-76. (1988).
37. K. Schmitz et al., '*Measurement of the Force Produced by an Intact Bull Sperm Flagellum in Isometric Arrest and Estimation of the Dynein Stall Force*', Biophysical Journal Volume 79 468–478 (2000).
38. '*Langmuir Blodgett Films*', Volume 1, Thin Films Science and Technology, W.A. Barlow ed., Elsevier Science (2013).
39. A. Molza, J.-L. Mansot, M.J.-F. Guinel, L. Legras, '*Mechanical and tribological properties of nanoparticles aggregates determined using in situ AFM in the TEM*', Microscopy and Microanalysis, 20 (3), pp. 1500-1501, 2014.
40. J.-L. Mansot, A. Molza, M.J.-F. Guinel, '*In situ nano-tribology in tem: Investigations of the behavior of single nano particles*', Society of Tribologists and Lubrication Engineers Annual Meeting and Exhibition 2014, 1, pp. 419-421, (2014).

41. A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, P. Wilbur, 'Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen', *Surface and Coatings Technology* 76-77 559-563 (1995).
42. S.K. Field, M. Jarratt, D.G. Teer, 'Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings', *Tribology International* 37 949–956 (2004).
43. N.K. Myshkin, M.I. Petrokovets, A.V. Kovalev, 'Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer', *Tribology International* 38 910–921(2005).
44. M. Dienwiebel, N. Pradeep, G.S. Verhoeven, H.W. Zandbergen, J.W.M Frenken, 'Model experiments of superlubricity of graphite', *Surface Science* 576, 197-211 (2005).
45. S. Kamiya, D. Tsuda, K. Miura, N. Sasaki, 'MoS₂(0001)/MoO₃(010)/MoS₂(0001) friction-reducing system', *Wear* 257, 1133-1136 (2004).
46. G. Minatchy, 'Contribution à l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique de films réducteurs de frottement et de l'usure', sous la direction de L. Romana - Antilles-Guyane, 2014.
47. P. Bilas, 'Approche quantitative des phénomènes de frottement à l'échelle atomique et méso échelle par microscopie à force de frottement', sous la direction de L. Romana - Antilles-Guyane, 2006.
48. W.A. Glaeser 'Materials for Tribology, Chapter 5,' Elsevier, , pp. 114-129, New York, 1992
49. D.V. Badami, P.K.C Wiggs. 'Friction and wear, Chapter VI: Modern Aspects of Graphite Technology', L.C.F. Blackman (Ed.), Academic Press, New York, 224-255 (1970).
50. S. Chinowski. Friction and wear of carbon-graphite materials. ASM Handbook, 10th ed., Vol. 18, Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International, Materials Park, Ohio, 816-819 (1992).
51. J Spreadborough, 'The frictional behaviour of graphite, *Wear.*' 5, 18-30 (1962).
52. P. J. Blau and R. L. Martin, 'Friction and wear of carbongraphite materials against metal and ceramic counterfaces' *Trib International*, Volume 27, Issue 6, Pages 377-448 (1994).
53. A. Erdemir et al., 'Surface and Coatings Technology Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen' 76-77 559-563 (1995).

54. S.K. Field, '*Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings*', *Tribology International* 37 949–956 (2004).