



**HAL**  
open science

# ÉTUDE DE DÉFORMATION DE GOUTTE ET DE FILM MINCE INDUITE ÉLECTRIQUEMENT

Marguerite Bienia

► **To cite this version:**

Marguerite Bienia. ÉTUDE DE DÉFORMATION DE GOUTTE ET DE FILM MINCE INDUITE ÉLECTRIQUEMENT. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00011525

**HAL Id: tel-00011525**

**<https://theses.hal.science/tel-00011525>**

Submitted on 2 Feb 2006

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

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

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'université Joseph Fourier – Grenoble 1**

**Spécialité : physique**

présentée et soutenue publiquement par

Marguerite Bienia

le mardi 25 janvier 2005

## Étude de déformation de goutte et de film mince induite électriquement

### Composition du jury

<i>Président :</i>	Bruno Berge
<i>Rapporteurs :</i>	Elisabeth Charlaix Marc Fermigier
<i>Examineur :</i>	Stephan Herminghaus
<i>Directeurs de thèse :</i>	Marcel Vallade Catherine Quilliet



# Table des matières

Table des figures	v
Liste des tableaux	viii
Remerciements	ix
<b>I Introduction</b>	<b>1</b>
Contexte général	2
<b>1 Rappels sur le mouillage</b>	<b>4</b>
1.1 Tension de surface . . . . .	4
1.2 Pression capillaire . . . . .	6
<b>2 L'électromouillage</b>	<b>9</b>
2.1 Principe . . . . .	9
2.2 Électromouillage à deux liquides . . . . .	12
2.3 Approche par le formalisme du tenseur de Maxwell . . . . .	14
2.4 Phénomènes limitants . . . . .	16
2.4.1 Saturation . . . . .	16
2.4.2 Expulsion de gouttelettes . . . . .	19
<b>II Courbure de goutte sous champ</b>	<b>21</b>
<b>3 Présentation générale</b>	<b>22</b>
3.1 Contexte . . . . .	22
3.2 Modèle théorique et simulations . . . . .	22

3.3	Modèle analytique . . . . .	27
3.4	Bilan . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Observation expérimentale de la forme de la goutte sous champ, près de la ligne triple</b>	<b>33</b>
4.1	Démarches expérimentales . . . . .	33
4.2	Interférométrie . . . . .	33
4.2.1	Principe . . . . .	33
4.2.2	Résultats . . . . .	34
4.3	Observation directe du profil . . . . .	38
4.3.1	Avantages et inconvénients . . . . .	38
4.3.2	Montage, substrat et liquide . . . . .	39
4.3.3	Extraction du profil et calcul de la courbure . . . . .	40
4.3.4	Résultats obtenus . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>47</b>
<b>III</b>	<b>Modification de forme de goutte induite électriquement</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>Présentation générale</b>	<b>50</b>
6.1	Contexte et motivations . . . . .	50
6.2	Défauts de mouillage . . . . .	52
6.3	Objectifs . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Principe</b>	<b>55</b>
7.1	Le condensateur bicouche . . . . .	55
7.2	Champ électrique dans l'échantillon . . . . .	57
7.2.1	Calcul exact du champ . . . . .	57
7.2.2	Simulations numériques . . . . .	60
<b>8</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>64</b>
8.1	Échantillons . . . . .	64
8.2	Principe d'observation . . . . .	66
<b>9</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>68</b>
9.1	Expériences réalisées . . . . .	68

9.1.1	Annulation du défaut . . . . .	68
9.1.2	Création de défauts . . . . .	68
9.1.3	Combinaison de défauts . . . . .	70
9.1.4	Bilan . . . . .	74
9.2	Comparaison avec les modèles : Surface Evolver . . . . .	74
9.2.1	Principe de simulation . . . . .	75
9.2.2	Résultats obtenus . . . . .	76
<b>10</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>81</b>
<b>IV</b>	<b>Étude de films minces sous champ</b>	<b>83</b>
<b>11</b>	<b>Présentation générale</b>	<b>84</b>
11.1	Contexte et motivations . . . . .	84
11.1.1	Le potentiel d'interface effectif . . . . .	85
11.1.2	Les transitions de mouillage . . . . .	87
11.2	Modèle théorique . . . . .	88
11.3	Objectifs . . . . .	90
<b>12</b>	<b>Démarche expérimentale</b>	<b>92</b>
12.1	Principe d'observation . . . . .	92
12.2	Caractérisation des différentes couches . . . . .	94
12.2.1	Substrat ellipsométrique . . . . .	94
12.2.2	Parylène C . . . . .	95
12.2.3	Bromododécane . . . . .	97
12.2.4	Bilan . . . . .	97
12.3	Cellule expérimentale . . . . .	98
<b>13</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>100</b>
13.1	Expériences réalisées . . . . .	100
13.2	Discussion . . . . .	105
<b>14</b>	<b>Conclusion</b>	<b>108</b>

<b>V</b>	<b>Conclusion</b>	<b>111</b>
	<b>Annexes</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Calcul de l'intensité réfléchie</b>	<b>115</b>
A.1	Formalisme de Jones . . . . .	115
A.1.1	Calcul de la matrice $S$ . . . . .	115
A.1.2	Calcul de $\psi$ et $\Delta$ . . . . .	116
A.2	Modèle généralisé pour les couches non isotropes . . . . .	118
<b>B</b>	<b>Calcul de l'angle de contact d'une calotte</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Mesure des angles ellipsométriques</b>	<b>123</b>
C.1	Le formalisme de Stokes et la sphère de Poincaré . . . . .	123
C.2	Mesure des angles $\psi$ et $\Delta$ . . . . .	124
<b>D</b>	<b>Analyse quantitative de la déformation de goutte</b>	<b>126</b>
D.1	Principe . . . . .	126
D.2	Déformation globale . . . . .	126
D.3	Déformation locale . . . . .	128
D.4	Conclusion . . . . .	128
	<b>Bibliographie</b>	<b>130</b>

# Table des figures

1.1	Origine de la tension de surface . . . . .	4
1.2	Profil de la goutte $z(r)$ pour le calcul de l'énergie . . . . .	5
1.3	Contraintes à l'interface de 3 milieux . . . . .	6
2.1	Dispositif expérimental de Lippmann . . . . .	9
2.2	Double couche électrique à l'interface métal/électrolyte. . . . .	10
2.3	Expériences de Froumkine et Antelmi . . . . .	11
2.4	Gamme de fonctionnement optimal de l'expérience . . . . .	12
2.5	Électromouillage eau dans air . . . . .	13
2.6	Électromouillage huile dans eau . . . . .	13
2.7	Expériences de Pellat et Jones . . . . .	15
2.8	Calcul de la force par le tenseur de Maxwell . . . . .	16
2.9	Gamme de fonctionnement optimal de l'expérience avec saturation . . . . .	19
2.10	Expulsion de gouttelettes . . . . .	20
3.1	Géométrie initiale pour le calcul du champ électrique . . . . .	24
3.2	Profils de goutte simulés . . . . .	25
3.3	Représentation schématique de l'excès de courbure. . . . .	26
3.4	Transformation conforme pour un coin de liquide . . . . .	27
3.5	Profils calculés par le modèle analytique . . . . .	30
3.6	Variation d'angle pour le modèle analytique . . . . .	31
3.7	Variation de courbure pour le modèle analytique . . . . .	32
4.1	Banc d'expérience d'interférométrie . . . . .	34
4.2	Profils d'intensité typiques pour l'interférométrie . . . . .	35
4.3	Profils d'intensité théorique et mesurée par l'interférométrie . . . . .	36
4.4	Variation de l'angle de contact pour l'interférométrie . . . . .	37
4.5	Variation de la position de la ligne de contact pour l'interférométrie . . . . .	38
4.6	Banc d'expérience pour l'observation directe. . . . .	39
4.7	Électromouillage du mélange eau/glycérol sur teflon . . . . .	40
4.8	Photos typiques de goutte pendant l'expérience . . . . .	41
4.9	Profils de gouttes typiques extraits numériquement . . . . .	41
4.10	Excès de courbure sans champ . . . . .	43
4.11	Variation de courbure à fort champ pour différentes épaisseurs d'isolant . . . . .	45
6.1	Hystérésis de mouillage . . . . .	51



6.2	Les trois types de défauts de mouillage . . . . .	52
6.3	Canthotaxie . . . . .	53
7.1	Électromouillage eau dans air sur une électrode gravée en forme de croix . . . . .	55
7.2	Schéma de principe du condensateur bicouche. . . . .	56
7.3	Théorème de superposition . . . . .	57
7.4	Transformation conforme . . . . .	58
7.5	Géométries simulées avec Matlab, pour un défaut mouillant et non mouillant . . . . .	60
7.6	Équipotentielles simulées avec Matlab, pour un défaut mouillant et non mouillant . . . . .	61
7.7	Géométries simulées avec Matlab, pour une électrode supérieure tronquée . . . . .	61
7.8	Équipotentielles obtenues avec Matlab, pour une électrode supérieure tronquée . . . . .	62
7.9	Tension de surface effective calculée avec Matlab . . . . .	63
8.1	Principe du collage du film de Teflon . . . . .	65
8.2	Schéma de l'échantillon condensateur bicouche dans sa cellule. . . . .	66
8.3	Principe d'observation de la goutte. . . . .	66
9.1	Diaporamas des défauts annulés pour le film de teflon . . . . .	69
9.2	Annulation du défaut . . . . .	70
9.3	Diaporamas des défauts mouillants pour le film de teflon, avec les rampes correspondantes . . . . .	71
9.4	Diaporamas des défauts non mouillants pour le film de teflon, avec les rampes correspondantes . . . . .	72
9.5	Diaporamas pour parylène+ teflon, avec les rampes correspondantes . . . . .	73
9.6	Simulation de goutte sur deux zones . . . . .	77
9.7	Profils énergétiques pour la simulation avec Surface Evolver . . . . .	78
9.8	Simulation de goutte avec angle de contact variable . . . . .	79
11.1	Principaux régimes de mouillage. . . . .	86
11.2	Potentiel d'interface effectif du système . . . . .	89
11.3	Transition de mouillage attendue . . . . .	90
12.1	Dispositif de la mesure ellipsométrique . . . . .	92
12.2	Expérience macroscopique huile dans eau sur parylène . . . . .	94
12.3	Courbe d'électromouillage huile dans eau sur 10 $\mu\text{m}$ de parylène C . . . . .	95
12.4	Courbe isoindice pour parylène sur silicium . . . . .	96
12.5	$\psi$ et $\Delta$ de l'huile sur silicium . . . . .	97
12.6	Principe de la cellule expérimentale pour les transitions de mouillage . . . . .	98
12.7	Photos de la cellule expérimentale pour les transitions de mouillage . . . . .	99
13.1	Profil du film d'huile sans champ . . . . .	101
13.2	Variation de l'angle $\Delta$ en fonction du temps pour une faible tension électrique appliquée sur un film épais . . . . .	102
13.3	Variation du signal ellipsométrique lors de l'application de la tension . . . . .	103

13.4	Variation du signal ellipsométrique lors de l'application de la tension . . . .	104
13.5	Décomposition spinodale . . . . .	106
A.1	Système multicouche, avec l'onde incidente et réfléchie . . . . .	115
A.2	Schéma du système considéré, avec les ondes incidente et transmise . . . .	119
B.1	Goutte faisant un angle obtus sur un substrat . . . . .	121
C.1	Sphère de Poincaré . . . . .	123
C.2	Dispositif de la mesure ellipsométrique . . . . .	124
D.1	Paramètres d'analyse quantitative . . . . .	127
D.2	Comparaison globale de défauts expérimentaux et simulés . . . . .	127
D.3	Comparaison locale de défauts expérimentaux et simulés . . . . .	128

# Liste des tableaux

2.1	Expériences de Froumkine et d'Antelmi . . . . .	12
2.2	Variations d'angle de contact en tension continue . . . . .	17
2.3	Variations d'angle de contact en tension alternative . . . . .	18
4.1	Courbure des gouttes sans champ . . . . .	43
4.2	Courbure asymptotique des gouttes sous champ . . . . .	44
7.1	Paramètres choisis pour les simulations sous Matlab . . . . .	60
9.1	Contrastes de mouillage entre le fond et le défaut . . . . .	74
9.2	Paramètres choisis pour les simulations sous Surface Evolver . . . . .	76
12.1	Indices optiques et constantes diélectriques du système . . . . .	98

# Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse, Catherine Quilliet et Marcel Vallade, qui m'ont permis de travailler dans le domaine aussi passionnant que difficile que l'électromouillage.

Je remercie Elisabeth Charlaix et Marc Fermigier qui ont accepté d'être mes rapporteurs. J'exprime également ma gratitude au professeur Herminghaus, qui m'a accueillie dans son groupe à l'Université de Ulm pour un séjour de six mois, et qui a également accepté de faire partie de mon jury. Je remercie particulièrement le professeur Mugele qui a directement supervisé mon travail à Ulm. Enfin, je remercie Bruno Berge pour avoir participé à mon jury en tant que président, mais également pour avoir donné l'inspiration de plusieurs thèmes de recherche explorés au cours de ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement les personnes dont l'aide m'a été absolument indispensable dans l'élaboration des échantillons employés au cours des expériences : tout d'abord, les membres de l'atelier mécanique du Laboratoire Spectro et leur fameux pâté de lichou, ainsi qu'André Carminati qui m'a initiée à Autocad ; Yves Fouillet du LETI ainsi que Jacques Chaussy et Emmanuel André du CRTBT pour le dépôt de parylène. Je remercie également tous les membres du laboratoire Spectro dont l'aide m'a été précieuse pour mener à bien mes expériences.

Je remercie tout particulièrement Patrice Ballet, qui a élaboré et programmé le contrôle par ordinateur de l'expérience des défauts de mouillage, sans oublier l'ellipsomètre qu'il a construit pour l'expérience des transitions de mouillage, que nous avons passé plus d'une année à modifier et améliorer ensemble.

Je remercie tous les membres de PHAS-BOM-DIFCOM qui m'ont accueillie dans leur équipe, dont l'ambiance chaleureuse, intacte malgré les changements de nom, a rendu ces trois années très agréables, et dont le point culminant fut l'organisation de mon pot de thèse. Je les remercie également pour l'aide scientifique qu'ils ont pu m'apporter.

Je remercie tous les thésards du laboratoire, pour les sympathiques déjeuners dans l'herbe et les nuts dégustés à la cafétéria.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de la thèse, et pour leur présence le jour J.



*à toutes les pegzes . . .*



# Première partie

## Introduction



# Contexte général

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le domaine de l'étude des phénomènes interfaciaux. La présence d'une interface entre deux milieux a un effet macroscopique sur la forme des gouttes de liquide. Cet effet devient prépondérant lorsque l'échelle du système est réduite, contrôlant le régime de mouillage entre un liquide et un solide.

L'influence de nombreux paramètres extérieurs sur l'énergie interfaciale, tels que la température, la pression ou l'ajout de molécules de tensio-actifs (ou *surfactants*) est un sujet largement étudié. L'électromouillage permet de modifier de façon réversible l'étalement d'un liquide conducteur sur un solide par application d'un champ électrique. Des interactions complexes entre les milieux en présence sont en jeu, liées à la distribution de charges électriques. Ce phénomène découvert au XIX<sup>e</sup> siècle par Lippmann [1] sur un système mercure/solution d'électrolyte a été remis au goût du jour il y a une dizaine d'années sur des systèmes plus généraux polymères/électrolytes/alcanes [2, 3].

L'étude de ces systèmes est un enjeu de la recherche en matière molle fondamentale mais elle est également d'un intérêt certain pour des applications ou des procédés industriels. De nombreuses applications sont déjà en phase industrielle, dans le domaine de l'optique (lentille à focale variable<sup>1</sup> [4, 5], pixels pour papier électronique [6, 7]), et dans le domaine de la microfluidique (déplacement, rupture et coalescence contrôlés de gouttes [8–11]). Ce système modèle est au croisement de divers domaines de la physique et de la chimie comme l'étude des polymères et l'étude des interactions électrostatiques dans des solutions d'électrolytes.

La compréhension physique du phénomène est encore loin d'être complète, notamment pour ce qui concerne les phénomènes limitants. Le Laboratoire de Spectrométrie Physique est très actif dans ce domaine. En particulier, une thèse sur les phénomènes limitants de l'électromouillage y a été conduite par Magali Vallet [12], et une application industrielle, la lentille à focale variable, y a été développée. Mon travail s'inscrit dans ce thème de recherche mais dans une approche légèrement différente :

**Étude du phénomène d'électromouillage :** Dans cette partie, nous nous intéressons à la forme exacte du profil de la goutte soumise à une expérience d'électromouillage. Il s'agit de comprendre une partie non encore élucidée de ce phénomène.

**Étude du mouillage classique :** Dans cette partie, nous cherchons à utiliser l'électromouillage comme outil expérimental pour l'étude des phénomènes de mouillage "classique". Plus particulièrement, nous avons abordé deux sujets :

1. Étude de la déformation de goutte induite électriquement, par création de

---

<sup>1</sup>Voir le site [www.varioptic.com](http://www.varioptic.com).

défauts de mouillage à contraste ajustable.

2. Étude de films diélectriques minces sous champ électrique.

Nous allons commencer par des rappels généraux sur le mouillage et l'électromouillage, avant de traiter ces trois thèmes dans trois parties indépendantes.

# Chapitre 1

## Rappels sur le mouillage

### 1.1 Tension de surface

Considérons un système composé d'une goutte de liquide posée sur un solide et entourée de gaz, représenté sur la figure 1.1. L'origine microscopique de la tension de surface  $\gamma$

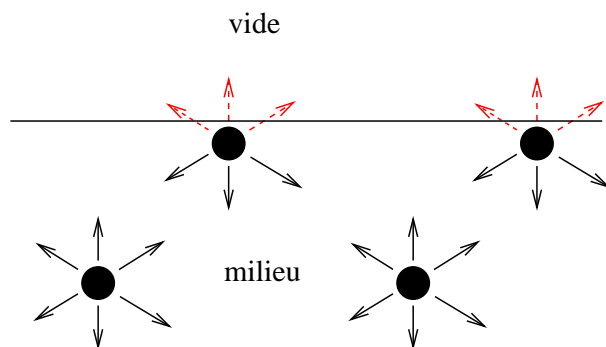


FIG. 1.1: La tension de surface provient d'un excès d'énergie, les molécules en volume ayant plus de voisins que les molécules de surface pour abaisser leur énergie par les interactions à courte distance (flèches noires). Les flèches rouges en pointillés représentent les interactions non compensées pour les molécules en surface. Il en résulte donc des forces qui tendent à réduire la surface.

est un excès d'énergie libre des molécules de surface, dû au fait qu'elles ont moins de voisins que celles en volume, et sont donc moins stabilisées par les liaisons interatomiques. La valeur de  $\gamma$  (énergie libre nécessaire pour accroître la surface d'une unité) est typiquement de l'ordre de la dizaine de  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Il existe de nombreuses interactions qui contribuent à  $\gamma$  (forces de van der Waals, énergie de solvatation...). Par définition, la tension de surface est égale à la moitié de l'énergie de cohésion du milieu considéré [13].

Lorsque le milieu  $i$  considéré présente une interface non pas avec le vide, mais avec un autre milieu  $j$ , on parle alors d'énergie interfaciale  $\gamma_{ij}$ . Dans ce cas, une partie des liaisons de surface de chaque milieu peut être compensée par des interactions entre les deux milieux. Par la suite, dans un souci de simplicité,  $\gamma$  désignera aussi bien la tension de surface liquide/gaz que l'énergie interfaciale liquide/liquide pour un système à deux liquides.

Pour obtenir la valeur de l'angle de contact de la goutte posée sur un solide (on parle de goutte *sessile*), utilisons le principe variationnel d'Euler-Lagrange [14, 15]. Considérons un système liquide/solide/autre fluide, représenté sur la figure 1.3. Nous nous plaçons dans une symétrie de révolution. La goutte est définie par un profil  $z(r)$  présenté figure 1.2.

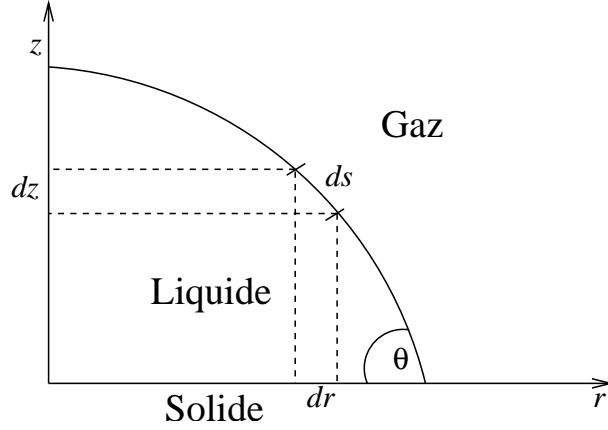


FIG. 1.2: Profil de la goutte  $z(r)$  pour le calcul de l'énergie.

L'abscisse curviligne le long de l'interface liquide/gaz est :

$$ds^2 = dr^2 + dz^2 = dr \sqrt{1 + \frac{dz^2}{dr^2}} \quad (1.1)$$

Considérons la fonctionnelle  $\mathcal{G}$  définie par l'équation 1.2, qui représente l'énergie libre du système :

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{SG} A_{SG} + \gamma A_{LG} \\ &= 2\pi \left( \gamma_{SL} \int_{SL} r dr + \gamma_{SG} \int_{SG} r dr + \gamma \int_{LG} r \sqrt{1 + \dot{z}^2} dr \right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

soit

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \int f(z, \dot{z}, r) dr \\ \text{avec } \dot{z} &= \frac{dz}{dr} \end{aligned} \quad (1.3)$$

En minimisant  $\mathcal{G}$  pour une variation du rayon  $R_0$  de la goutte, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial R_0} = 0 \quad (1.4)$$

$$\Rightarrow f - \frac{\partial f}{\partial \dot{z}} \dot{z} = 0 \quad (1.5)$$

Intéressons-nous à ce qui se passe à la ligne de contact. Pour cela, calculons l'expression 1.5 pour  $z = 0$ . La relation obtenue est la suivante :

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \dot{z}^2}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.6)$$

L'équation 1.6 est la relation de Young-Dupré pour l'angle de contact pour un liquide sur un solide, entouré de gaz ou d'un autre fluide. D'après l'équation 1.1 pour  $z = 0$ , on peut écrire

$$\cos \theta = \frac{dr}{ds} \quad (1.7)$$

$$\Rightarrow \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \dot{z}^2}} \quad (1.8)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact de la goutte sur le solide. L'équation 1.6 peut donc se réécrire sous sa forme plus explicite comme :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.9)$$

La méthode que nous venons d'employer pour dériver la valeur de l'angle de contact d'une goutte sur un solide est très générale. On peut également retrouver l'expression 1.9 en calculant le coût énergétique associé à l'accroissement de la surface, ou l'équilibre mécanique des contraintes sur la ligne triple, comme présenté sur la figure 1.3. La contrainte s'exerçant sur une portion de ligne de chaque interface est  $\gamma_{ij} \vec{dl}$ , tangente à l'interface.

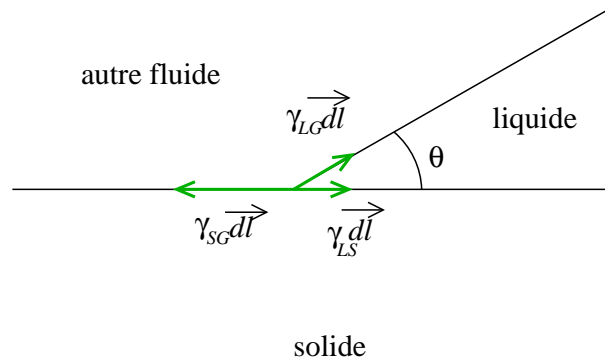


FIG. 1.3: Contraintes s'exerçant sur une portion de la ligne de contact entre 3 milieux.

Il est important de noter que dans tout ce qui précède, nous avons considérés des gouttes de liquides suffisamment grandes pour que l'approximation de plan infini soit valable, notamment pour le calcul de  $\gamma$  en effectuant l'intégrale des interactions de van der Waals sur les volumes en présence. Toutefois, en toute rigueur il existe une contribution à  $\gamma$  qui dépend du rayon de courbure local de la goutte, provenant de la courbure des interfaces qui devient importante lorsque la taille diminue.  $\gamma$  dépend donc de la taille des gouttes, et ce jusqu'à une taille caractéristique appelée longueur de Tolman  $\delta$  [16]. Cette longueur est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans ce qui suit, la taille des gouttes étudiée est suffisante pour que  $\gamma$  soit constante.

## 1.2 Pression capillaire

En utilisant le formalisme précédemment décrit, considérons uniquement l'énergie associée à une variation de l'interface liquide/gaz à rayon de base  $R_0$  fixé, en tenant compte

en plus de l'énergie gravitationnelle. Nous nous plaçons encore une fois dans une symétrie de révolution, mais un profil  $r(z)$  est plus approprié. Soit  $\lambda$  le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de conservation du volume  $\mathcal{V}$ . On obtient l'expression suivante pour  $\mathcal{G}$  :

$$\begin{aligned}\mathcal{G} &= 2\pi\gamma \int r\sqrt{1+\dot{r}^2} dz + \int \rho g z d\mathcal{V} - \lambda \int d\mathcal{V} \\ &= 2\pi\gamma \int r\sqrt{1+\dot{r}^2} dz + \pi \int \rho g z r^2 dz - \lambda\pi \int r^2 dz\end{aligned}\quad (1.10)$$

soit

$$\mathcal{G} = \int f(r, \dot{r}, z) dz \quad (1.11)$$

Nous obtenons donc une fonctionnelle analogue à celle du paragraphe 1.1, mais cette fois-ci les rôles de  $r$  et  $z$  sont échangés. Par analogie avec l'action

$$\mathcal{S} = \int \mathcal{L}(r, \dot{r}, t) dt$$

on peut écrire l'équation d'Euler-Lagrange :

$$-\frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\partial f}{\partial r} = 0 \quad (1.12)$$

comme  $\lambda$  est une constante, la relation 1.12 permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\gamma \left( -\frac{\ddot{r}}{(1+\dot{r}^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{1}{(1+\dot{r}^2)^{1/2}} \right) = (\lambda - \rho g z) \quad (1.13)$$

soit :

$$\gamma C(r) + \rho g z = \text{cste} \quad (1.14)$$

avec :

$$\left( -\frac{\ddot{r}}{(1+\dot{r}^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{1}{(1+\dot{r}^2)^{1/2}} \right) = \frac{1}{R_1(r)} + \frac{1}{R_2(r)} = C_1(r) + C_2(r) = C(r) \quad (1.15)$$

$C(r)$  est la courbure moyenne au point  $r$ . Elle est la somme des courbures dans les deux plans principaux en ce point.  $R_1(r)$  et  $R_2(r)$  sont les rayons principaux au point  $r$ , correspondant aux courbures dans chacun des plans. Dans le cas d'une calotte sphérique de rayon  $R_c$ ,  $R_1 = R_2 = R_c$ .

Par analogie avec  $\rho g z$ ,  $\lambda$  est un terme de pression, associé à la présence de l'interface, appelé *pression capillaire*. Il s'agit d'une différence de pression  $p_{cap} = p_{int} - p_{ext}$  égale au produit de la tension de surface par la courbure de l'interface au point  $r$  considéré. Cette relation s'appelle *loi de Laplace* :

$$p_{int} - p_{ext} = \gamma C(r) \quad (1.16)$$

En absence de gravité, la pression intérieure est constante et la goutte a donc une courbure moyenne constante en tout point. La courbure est une grandeur algébrique, qui traduit le fait que la goutte est en surpression ou en dépression.

En présence de gravité, la pression hydrostatique induit un aplatissement de la goutte car  $p_{int}$  varie. La longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  caractérise l'échelle au-delà de laquelle les effets gravitationnels sont non négligeables, et affectent la forme d'équilibre des gouttes. Pour un système à deux fluides, on a :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (1.17)$$

avec  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre les deux fluides et  $g$  l'accélération gravitationnelle.  $\kappa^{-1}$  est typiquement de l'ordre du millimètre pour les liquides usuels dans l'air, mais il est possible de la faire diverger en utilisant deux milieux de densités voisines. Il est intéressant de travailler dans un système sans gravité – donc avec des tailles de gouttes inférieures à la longueur capillaire – car cela permet d'avoir accès spécifiquement aux effets capillaires.

# Chapitre 2

## L'électromouillage

### 2.1 Principe

Historiquement, la première observation d'un effet électrocapillaire a été obtenue par Lippmann en 1875, dans un système mercure-solution d'électrolyte. Le terme *électrocapillarité* a été employé à l'époque car Lippmann étudiait ce problème sous l'approche de la variation de tension de surface sous l'effet du potentiel électrique.

L'expérience historique de Lippmann est décrite sur la figure 2.1. Une différence de

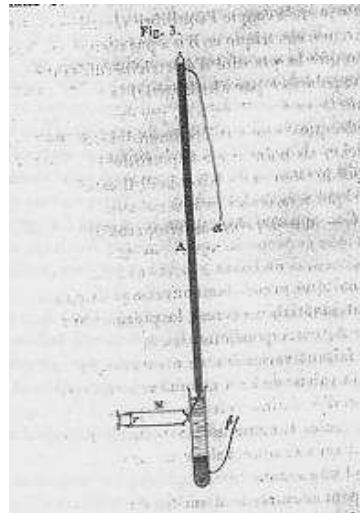


FIG. 2.1: Dispositif expérimental de Lippmann. Un capillaire rempli de mercure est en contact avec une solution d'eau contenant de l'acide. La position d'équilibre du ménisque est repérée grâce au microscope. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre le mercure et la solution, la pression nécessaire pour revenir à la position initiale est mesurée et donne la variation de tension de surface, d'après la loi de Laplace.

potentiel est appliquée entre du mercure et une solution d'eau contenant de l'acide. Sous l'effet du potentiel, la tension de surface entre le mercure et la solution d'électrolyte est



réduite. Lippmann énonce cette relation sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial V} = -\epsilon \quad (2.1)$$

avec  $V$  et  $\epsilon$  respectivement différence de potentiel appliquée et charge par unité de surface du mercure.

L'explication du phénomène donnée par Froumkin [17] en 1936 est basée sur la théorie des couches doubles de Helmholtz et Stern. Les charges de la solution d'électrolyte s'organisent en une double couche à l'interface avec le mercure. Le schéma 2.2 décrit cette organisation. La chute de potentiel a lieu dans cette couche, et la solution est un conduc-

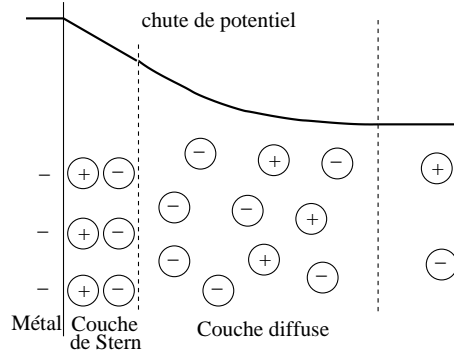


FIG. 2.2: Double couche électrique à l'interface métal/électrolyte.

teur parfait (potentiel constant) en dehors. L'épaisseur de cette couche est la longueur de Debye  $\lambda_D$ , qui est la longueur d'écrantage des interactions électrostatiques. Dans l'eau pure,  $\lambda_D = 1\mu\text{m}$ , mais elle peut atteindre  $2\text{ \AA}$  dans une solution aqueuse de concentration  $0.7\text{M}$  [13]. Ce système définit un condensateur plan, l'isolant étant la couche de Debye. À partir de l'équation électrocapillaire 2.1, on peut définir la relation suivante : [1, 17]

$$\begin{aligned} C_D &= \frac{\partial \epsilon}{\partial V} \\ \Rightarrow C_D &= -\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

où  $C_D$  est la capacité de la double couche. Le potentiel thermodynamique du système, pour un potentiel appliqué  $V$  constant est donc [2, 3] :

$$\begin{aligned} U &= U_{cap} + U_{elec} - QV = \sum \gamma_i dS_i + \frac{1}{2}QV - QV \\ &= \sum \gamma_i dS_i - \frac{1}{2}QV \end{aligned} \quad (2.3)$$

Pour un potentiel fixé, le système diminue son énergie en accroissant le terme  $\frac{1}{2}QV$  par une augmentation de la surface du condensateur. L'équation 2.3 peut se réécrire de la façon suivante :

$$U = \gamma_{air/Hg} S_{air/Hg} + \gamma_{air/sol} S_{air/sol} + \gamma_{Hg/sol} S_{Hg/sol} - \frac{1}{2} C_D S_{Hg/sol} V^2 \quad (2.4)$$

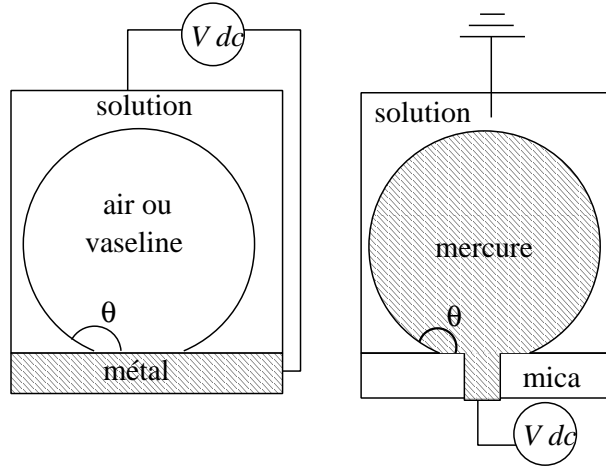


FIG. 2.3: Expériences de Froumkine (gauche) et Antelmi (droite).

$\mathcal{C}_D$  étant la capacitance de la couche de Debye (capacité par unité de surface,  $\mathcal{C}_D = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \lambda_D$ ). Cette écriture permet de regrouper les termes énergétiques relatifs à  $S_{Hg/sol}$  afin de faire apparaître une tension de surface effective  $\gamma_{Hg/sol}^{eff}$  pour cette interface :

$$\gamma_{Hg/sol}^{eff} = \gamma_{Hg/sol} - \frac{1}{2} \mathcal{C}_D V^2 \quad (2.5)$$

En injectant cette tension effective dans la relation de Young 1.9 page 6, l'angle de contact de la goutte en fonction de la tension appliquée s'exprime de la manière suivante :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_D V^2}{\gamma} \quad (2.6)$$

où  $\theta_0$  est l'angle à 0 V défini par la relation de Young. Pour le système décrit au début du chapitre, la valeur de  $\mathcal{C}_D$  est très grande car  $\lambda_D \sim 1$  nm. Récemment, de nouvelles expériences ont été conduites sur un système analogue [18] : une goutte de mercure sur du mica, entourée d'une solution d'électrolyte. Les expériences ont effectivement prouvé que non seulement la tension de surface mercure/électrolyte, mais également la tension de surface mercure/mica dépendaient de la charge à l'interface avec la solution. Les deux expériences sont représentées sur la figure 2.3. Le tableau 2.1 récapitule les résultats de variation d'angle de contact d'une bulle de gaz sur une surface métallique entourée d'une solution d'électrolyte, en fonction de la différence de potentiel appliquée entre le métal et la solution, rapportés par Froumkine, ainsi que les résultats d'Antelmi *et al.* pour du mercure sur le mica.

Le phénomène d'électromouillage se produit uniquement tant que la différence de potentiel est maintenue entre la goutte et la contre-électrode, afin que la quantité de charges sur l'interface eau/solide soit constante. Si un courant assez important pour que les charges fuient est établi dans le circuit, la goutte cesse de s'étaler. Pour obtenir une variation maximale d'angle de contact, *a priori* jusqu'à  $\theta = 0$ , il faut donc que la tension de claquage du système soit supérieure à la valeur maximale de tension  $V_{max}$  telle que  $\cos \theta(V_{max}) = 1$ . Pour les systèmes décrits précédemment, la tension de claquage des

Solution	Tension	Angle	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 → -1.2V	110 → 150°	[17]
NaOH	0 → -1.8V	80 → 170°	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 → 0.2V	80 → 125°	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.8 → -1.6V	20 → 130°	
NaF	0 → -0.5V	145 → 180°	[18]
KCl	0 → -0.4V	140 → 170°	

TAB. 2.1: Expériences de Froumkine et d’Antelmi : variation d’angle de contact pour une goutte d’air ou de vaseline sur une surface métallique, et de mercure sur du mica, dans une solution de divers électrolytes.

couches doubles est très faible, inférieure à 1 V. Une façon d’augmenter cette tension de claquage est d’intercaler une couche diélectrique macroscopique entre les deux conducteurs [2, 3]. Le schéma 2.4 décrit le choix de l’épaisseur de l’isolant pour atteindre une gamme optimale de fonctionnement du dispositif. Le choix de l’isolant permettrait donc

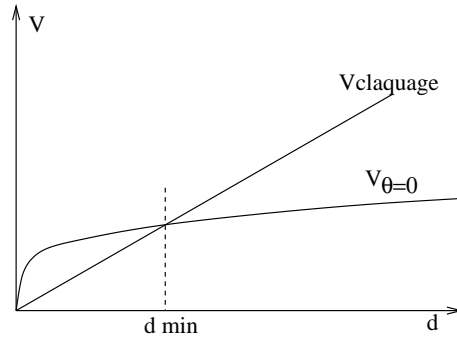


FIG. 2.4: Gamme de fonctionnement optimal de l’expérience.  $d$  est l’épaisseur de l’isolant. Pour  $d < d_{min}$ , le courant s’établit avant que le système n’atteigne la valeur maximale de variation d’angle, et l’isolant est détruit. Pour  $d > d_{min}$ , il est possible d’appliquer une tension plus grande.

d’augmenter la gamme de tension accessible et donc d’avoir des variations d’angle plus importantes, en appliquant des tensions plus élevées.

Les relations régissant le comportement sont les mêmes que précédemment. La capacitance de l’isolant étant beaucoup plus faible que celle de la bicouche, on peut négliger cette dernière pour une association en série. L’équation 2.6 est donc valable pour le cas d’une goutte de liquide sur un isolant d’épaisseur  $d$  et de constante diélectrique  $\epsilon_r$  en remplaçant  $C_D$  par la valeur de la capacitance de cet isolant  $C = \epsilon/d$ , avec  $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ . Le principe est décrit sur la figure 2.5. Par la suite, par souci de simplicité nous appellerons *eau* le liquide conducteur, car nous avons majoritairement employé des solutions aqueuses (eau pure, ou des mélanges eau/sel ou eau/glycérol).

## 2.2 Électromouillage à deux liquides

Dans ce qui précède, nous avons considéré le cas d’une goutte de liquide conducteur dans l’air. Il est toutefois possible de remplacer l’air par un autre milieu isolant, comme

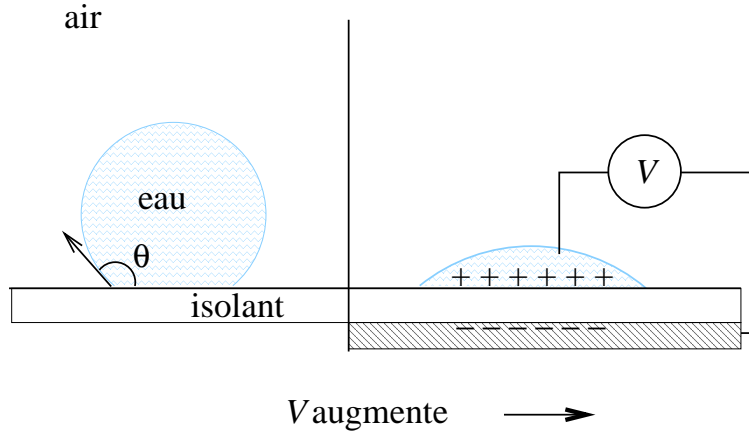


FIG. 2.5: Électromouillage eau dans air. Lorsque la tension augmente, la goutte d'eau s'étale de façon réversible.

l'huile [4, 19]. Il faut alors remplacer la tension de surface eau/air  $\gamma$  par la tension interfaciale  $\gamma_{\text{eau}/\text{huile}}$ . La situation complémentaire est également envisageable, c'est-à-dire une goutte d'huile (ou de n'importe quel autre fluide isolant), entourée d'eau. Dans cette géométrie complémentaire de la première, on considère toujours l'angle de contact de la goutte, qui est cette fois l'angle de l'huile. Dans le premier cas, la goutte d'eau s'étale lorsque la tension augmente, et dans la seconde la goutte d'huile se rétracte lorsque  $V$  augmente. La seconde géométrie a l'avantage de pouvoir *augmenter* l'angle de contact de la goutte sur le substrat. Le principe est décrit sur la figure 2.6, avec une goutte d'huile entourée d'eau. La relation de Lippman s'écrit alors de manière analogue à l'équation 2.6,

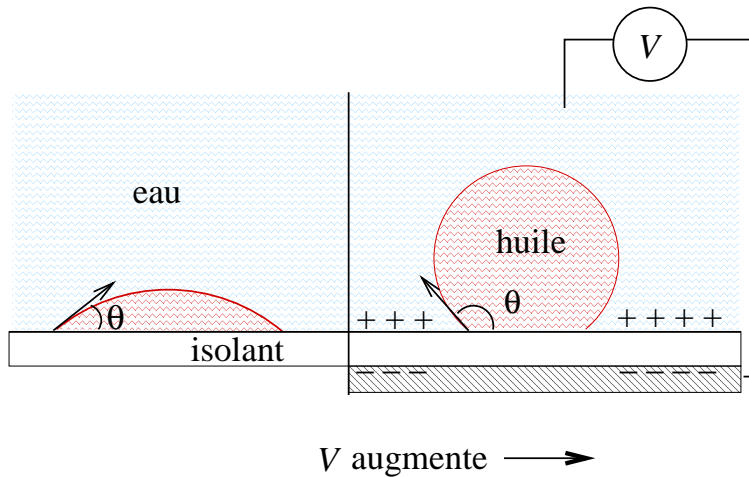


FIG. 2.6: Électromouillage huile dans eau. Lorsque la tension augmente, la goutte d'huile se rétracte de façon réversible.

mais avec un signe moins :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 - \frac{1}{2} \frac{CV^2}{\gamma} \quad (2.7)$$

Cette géométrie a pour la première fois été employée par Bruno Berge [4]. Dans les deux cas l'effet résulte de l'accroissement de l'interface eau/solide par répulsion électrostatique des charges accumulées sur cette interface.

Les avantages de l'électromouillage à deux liquides sont les suivants :

1. Un choix de liquides de densités voisines permet d'augmenter la longueur capillaire, et ainsi de travailler dans des systèmes en microgravité. Dans ce cas, le système est entièrement décrit par les seules interactions électrostatiques et capillaire.
2. De même, un choix judicieux de liquides permet d'ajuster également leur tension de surface selon les besoins. Ainsi, Kuo *et al.* ont montré qu'une tension de surface plus élevée réduisait le fractionnement des gouttes lors du transport de liquides par électromouillage pour des applications de microfluidique [20].
3. Une réduction de l'hystérésis de mouillage a été observée, attribuée à une possible lubrification de la surface de l'isolant par l'huile [4, 19, 20].
4. La goutte étudiée n'est pas déformée par une électrode, ce qui est pratique pour étudier sa forme et mesurer l'angle de contact.

Le seul inconvénient est d'ordre pratique : les expériences doivent se dérouler dans une cellule étanche dont les parois ne perturbent pas l'observation des gouttes.

## 2.3 Approche par le formalisme du tenseur de Maxwell

Une autre approche est possible pour étudier le phénomène d'électrocapillarité : le tenseur de Maxwell. Celle-ci consiste à calculer les contraintes qui s'exercent sur le volume de liquide conducteur, indépendantes de la forme de l'interface liquide/air. Une situation particulièrement adaptée pour cette approche est l'étude de la montée d'un liquide diélectrique entre deux plaques conductrices par diélectrophorèse<sup>2</sup>. Cette expérience a été réalisée en 1875 par Pellat [21], et a été généralisée par l'équipe de Jones [22–26] pour des liquides diélectriques et conducteurs, sur des plans conducteurs recouverts d'isolant. Les expériences sont décrites sur la figure 2.7 [26]. Jones varie la qualité conductrice ou isolante du liquide grâce à la fréquence du champ appliqué. À haute fréquence, le liquide prend un comportement diélectrique, car le temps de réponse des ions de la solution aqueuse devient trop long comparé à la fréquence de la tension appliquée.

Le tenseur de Maxwell permet d'exprimer la force qui s'exerce sur le liquide, qu'il soit conducteur ou isolant. Cette force est indépendante de la forme de l'interface liquide/air. En effet, celle-ci est la résultante des interactions agissant sur tout le volume considéré, et elle s'exerce sur le centre de gravité du liquide. La composante verticale  $F$  de la force s'exprime comme [26] :

$$F = \oint_{\Sigma} T_{zn}^e n_n dA \quad (2.8)$$

L'indice  $n$  désigne la face de la surface fermée  $\Sigma$  sur laquelle est effectuée l'intégrale.  $T_{zn}^e$  est la composante  $zn$  du tenseur de Maxwell  $T^e$  qui s'écrit de manière générale pour un

---

<sup>2</sup>Cette propriété des diélectriques à être attirés vers les zones de fort champ est exploitée pour le dispositif de la pince optique

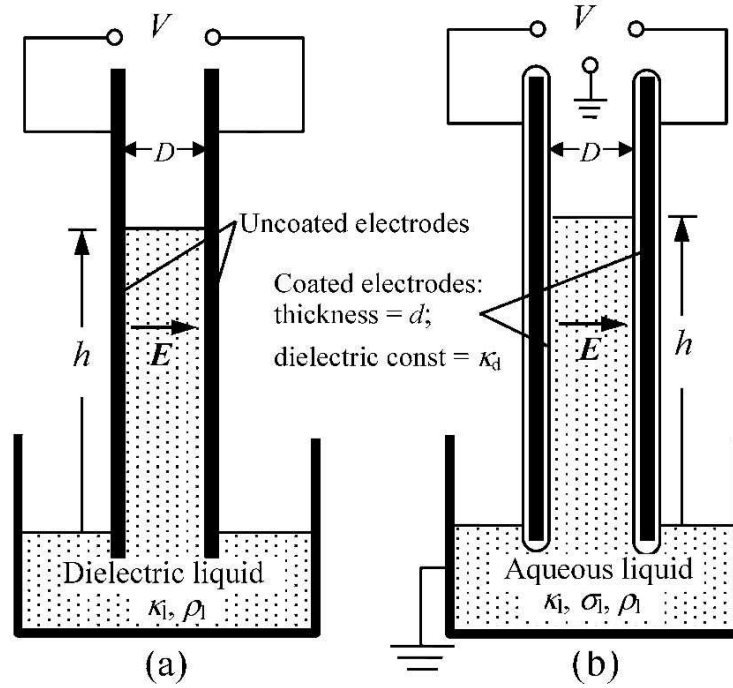


FIG. 2.7: Expériences de Pellat (a) et Jones (b) sur la montée électro-capillaire [26]. Pellat étudiait la montée d'un liquide diélectrique entre deux plaques conductrices par diélectrophorèse. Ce dispositif a été généralisé par Jones pour la montée d'un liquide isolant ou conducteur entre deux plaques conductrices recouvertes d'isolant.

milieu isotrope de permittivité  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  :

$$T_{mn}^e = \varepsilon E_m E_n - \delta_{nm} \frac{1}{2} \varepsilon E_m E_n \quad (2.9)$$

où  $\delta_{nm}$  est le symbole de Kronecker. Même dans la cas d'un profil d'interface quelconque, l'intégrale se réduit aux composantes tangentielles des champs régnant dans l'air, le solide diélectrique et éventuellement le liquide. Le schéma 2.8 illustre cette équation. La valeur du champ dans chaque milieu est obtenue à partir de modèles de circuits  $RC$  représentant le système. Nous ne rentrerons pas plus dans le détail de ce calcul, mais nous retiendrons que cette approche très générale permet de prédire la hauteur de montée capillaire dans les cas de liquides isolants et conducteurs. Les hauteurs obtenues correspondent dans chaque cas aux résultats obtenus par ailleurs en utilisant les formalismes de l'électrocapillarité pour le cas conducteur, ou de la diélectrophorèse pour le cas isolant de Pellat.

Ainsi, une goutte de liquide, isolant ou conducteur porté à la masse, posée sur une électrode recouverte d'une couche isolante, verra la surface de contact eau/isolant *augmenter* si la tension appliquée sur l'électrode augmente. L'interface liquide/air (et liquide/solide) étant une équipotentielle pour le liquide conducteur, avec une densité de charge nulle, aucune force ne s'exerce pour la déformer autre que  $\gamma$ . La forme de la goutte peut donc être décrite par le formalisme lagrangien utilisé dans ce chapitre, avec une tension de surface effective pour l'interface liquide/solide. Toutefois, le liquide isolant n'est pas une équipotentielle, et la réfraction des lignes de champ peut faire apparaître des charges de

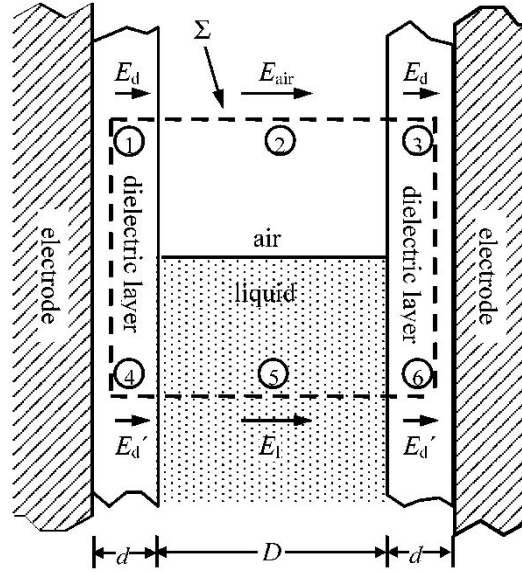


FIG. 2.8: Calcul de la contrainte par le tenseur de Maxwell [26]. Les pointillés décrivent la surface fermée  $\Sigma$  sur laquelle est effectuée l'intégrale. Les différents champs sont également représentés.

polarisation sur la surface eau/air, avec une résultante des forces déformant l'interface de manière non triviale [22].

L'approche de Jones est intéressante car elle dissocie la variation d'angle de contact du liquide de l'effet de la force électrostatique qui s'exerce sur toute l'interface.

## 2.4 Phénomènes limitants

### 2.4.1 Saturation

L'emploi de couches diélectriques était motivé par la possibilité d'appliquer des tensions plus élevées au système, afin d'obtenir une variation d'angle plus grande. Toutefois, les expériences montrent que lors d'une expérience d'électromouillage, le mouillage total de l'eau sur le solide ne peut être obtenu. L'angle de contact diminue jusqu'à une certaine tension appliquée  $V_{sat}$  à partir de laquelle  $\cos \theta$  perd son comportement en  $V^2$  et ne varie presque plus. L'angle de saturation de l'eau est de l'ordre de  $50^\circ$ , et ce quel que soit l'angle de contact de départ. Si l'expérience démarre avec un angle de contact très faible ( $< 10^\circ$ ), rien ne se passe, le système sature immédiatement. Les pistes étudiées pour expliquer l'origine de la saturation sont nombreuses.

### Tension continue

Dans le cas où la tension appliquée est continue, le signe de la tension joue un rôle non négligeable à cause des interactions spécifiques des électrolytes et du polymère. Les courbes d'électromouillage sont rarement symétriques, elles sont centrées autour du *potentiel de zéro charge* (pzc) qui correspond à la situation où le potentiel appliqué compense

exactement la charge spontanée qui se crée lorsque la solution d'électrolyte est en contact avec le polymère.

L'adsorption de charges dans l'isolant peut être invoquée [27] pour expliquer la saturation. Dans un système soumis à une tension continue, Quinn *et al.* ont prouvé que l'adsorption d'ions sur le solide isolant était en partie responsable de la saturation [28]. Les expériences réalisées sur 1.8 et 2.4  $\mu\text{m}$  de teflon AF1600 avec une solution aqueuse ont montré que pour une différence de potentiel positive la variation d'angle de contact était moindre que pour une différence de potentiel négative. L'adsorption se produit pour une différence de potentiel positive uniquement à cause d'interactions spécifiques entre les ions de la solution et la surface, résultant en une dissymétrie de la courbe d'électromouillage. En effet, les ions adsorbés et les ions en solution s'annulent, et la répulsion électrostatique qui tend à augmenter la surface de contact est réduite. Ainsi, pour des potentiels négatifs les angles obéissent à la loi de Lippmann jusqu'aux alentours de -120V, tandis que pour des potentiels positifs le comportement dévie de la loi en  $V^2$  à partir de +50V.

Les valeurs typiques d'angle de saturation sont rappelées dans le tableau 2.2.

Isolant	Tension	Amplitude
10 $\mu\text{m}$ Parylène N + AF1600	250V	120 $\rightarrow$ 60 $^\circ$ [27]
1.8 et 2.4 $\mu\text{m}$ AF1600	-120V	120 $\rightarrow$ 60 $^\circ$ [28]
0.1 $\mu\text{m}$ polyaniline	1V	40 $\rightarrow$ 30 $^\circ$ [29]
6 $\mu\text{m}$ Teflon	200 V	110 $\rightarrow$ 50 $^\circ$ [30]
70 nm BaSrTiO	15 V	120 $\rightarrow$ 80 $^\circ$ [8, 9]
100 nm SiO <sub>2</sub> + 20 nm Teflon	20 V	
6 $\mu\text{m}$ Parylène + AF1600	250 V	60 $^\circ$ [31]
18 $\mu\text{m}$ polyimide	350 V	
100 $\mu\text{m}$ PFA	-1200V	113-66 $^\circ$ [32]

TAB. 2.2: Variations d'angle de contact de l'eau sur divers isolants en tension continue.

## Tension alternative

Pour minimiser cette injection de charges, des expériences en tension alternative ont également été menées. Pour ce qui est de la relation de Lippmann (éq. 2.6), il convient de remplacer  $V^2$  par la valeur moyenne  $V_{rms}^2$ . Un débat a cependant eu lieu pour savoir si  $V_{rms}$  était vraiment la grandeur adéquate [33]. La majorité des expériences rapportées dans la littérature suit la loi en  $V_{rms}^2$ , mais des écarts sont parfois observés, notamment avec une pente (donc une capacitance  $\mathcal{C}$ ) différente de celle attendue. Ces problèmes sont également présents dans certaines expériences en courant continu [19]. La saturation est encore présente, mais les angles de saturation obtenus sont plus bas que pour les expériences en tension continue, comme le montre le tableau récapitulatif 2.3. Pour cette configuration, un autre phénomène a été mis en évidence au laboratoire. À très fort champ, l'effet de pointe est tel dans le coin de liquide que la tension de claquage de l'air est atteinte [12]. Si le champ continue à augmenter, il se produit une fuite de charges dans l'air, qui se traduit par une ionisation de l'air et une attaque de l'isolant autour de la goutte. Une



Isolant	Tension RMS	Amplitude
25 $\mu\text{m}$ Teflon	700 V	110 $\rightarrow$ 27 $^\circ$ [34, 35]
12 $\mu\text{m}$ PET	310 V	110 $\rightarrow$ 30 $^\circ$ [35]
100 $\mu\text{m}$ Teflon	1500 V	110 $\rightarrow$ 40 $^\circ$ [36]

TAB. 2.3: Variations d'angle de contact de l'eau sur divers isolants en tension alternative.

couronne hydrophile autour de la position étalée de la goutte est mise en évidence par figure de souffle.

Le choix de la fréquence n'est pas trivial dans la mesure où les liquides employés ne sont pas des conducteurs parfaits. Selon la fréquence, deux comportements sont possibles [22–25] : l'électromouillage ou la *diélectrophorèse*, respectivement pour des fréquences basses et élevées. La diélectrophorèse est le phénomène d'attraction des diélectriques vers les zones de fort champ électrique. Elle se produit pour des fréquences de tension trop élevées pour que les charges du liquide puissent les suivre, et ce dernier se comporte donc comme un diélectrique. En particulier, le champ pénètre dans le liquide. La fréquence de coupure  $f_c$  entre les deux régimes est la suivante :

$$f_c = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0 [\epsilon_r + \epsilon_p D/2d]} \quad (2.10)$$

avec  $\sigma$ ,  $d$  et  $\epsilon_r$  conductivité, épaisseur et constante diélectrique du liquide,  $d$  et  $\epsilon_p$  épaisseur et constante diélectrique de l'isolant. Pour les liquides que nous employons, les valeurs typiques sont  $\sigma=5 \text{ S.m}^{-1}$ ,  $15 < \epsilon_p D/2d < 120$ ,  $\epsilon_r = 80$ , ce qui donne une gamme  $400 \times 10^6 < f_c < 1000 \times 10^6 \text{ Hz}$ . Ces fréquences sont très élevées comparées à celles employées dans nos expériences (1 kHz, 10 kHz). Nous pourrions donc considérer que le liquide se comporte comme un conducteur parfait.

## Bilan

En conclusion, il apparaît que la saturation englobe une multitude de phénomènes différents selon le système considéré, et qui résulte en une déviation du comportement en  $V^2$  prévu par la théorie de Lippmann. Le détail de chaque comportement dépend du dispositif expérimental : réactions spécifiques entre l'isolant et les solutions conductrices, courant alternatif ou continu, ou encore qualité de l'isolant. En effet, la tension de saturation peut être plus élevée sur des isolants préparés de façon à ne pas comporter de défauts induisant le claquage [37]. De plus, certaines approximations employées (conducteur parfait, plans conducteurs infinis. . .) atteignent leurs limites dans les situations particulières des expériences. Les pistes évoquées précédemment sont donc des explications partielles, qui ne permettent pas de prévoir quantitativement l'apparition de la saturation.

D'un point de vue expérimental, il apparaît finalement que la gamme de fonctionnement des échantillons est différente de ce qui était annoncé sur la figure 2.4, comme le montre la figure 2.9. L'épaisseur minimale d'isolant nécessaire est donc plus petite qu'en absence de saturation. La gamme de tension utile pour l'expérience est également plus basse que ce à quoi l'on pourrait s'attendre en théorie, puisque le mouillage total ( $\theta = 0$ ) ne peut être atteint.

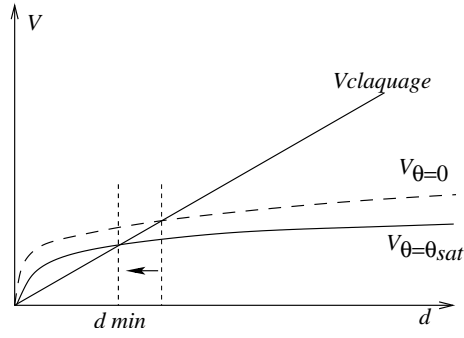


FIG. 2.9: Gamme de fonctionnement optimal de l'expérience avec saturation. Lorsque  $\theta_{max} = \theta_{sat} > 0$ , des tensions plus faibles sont utilisées, et la valeur de  $d_{min}$  peut donc être inférieure à celle nécessaire sans saturation.

## 2.4.2 Expulsion de gouttelettes

Lorsque le champ électrique est relativement fort ( $V > V_{sat}$ ), des gouttelettes sont expulsées du liquide sur l'isolant, au niveau de la ligne triple [12, 38]. Elles restent reliées à la goutte mère par de fins canaux. Ces gouttelettes sont transitoires et ont tendance à disparaître très rapidement une fois la tension coupée, par évaporation ou en étant réaspirées dans la goutte mère. La figure 2.10 présente ces structures sur du verre silanisé et du téflon traité au plasma, pour de l'eau pure et du glycérol pur. La tension d'apparition de ces gouttelettes ne dépend pas de l'hydrophobicité du substrat. Vallet *et al.* ont étudié les conditions d'apparition de ces structures [34], qui semblent être liées à une instabilité coulombienne, et ont montré que la tension seuil augmente lorsque la conductivité du liquide diminue. Toutefois, les mécanismes de formation de ces structures ne sont pas totalement élucidés.

Mugele *et al.* [38] ont proposé un mécanisme expliquant la stabilité des gouttelettes expulsées, une fois qu'elles sont apparues. Pour cela, le système est assimilé à un circuit électrique RC, les canaux jouant le rôle de la résistance et les gouttes celui des capacités. En régime stationnaire, la taille caractéristique de ces structures est ainsi donnée par la relation suivante :

$$r_c = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_0 V^2}{\gamma} \quad (2.11)$$

Cela donne pour les photos de la figure 2.10 des tailles allant de 7 à 24  $\mu\text{m}$  environ. Il est difficile de conclure car les structures ont différentes échelles, avec coalescence de gouttes plus petites, et morcellement des grandes gouttes. Le système fluctue beaucoup. Il apparaît également que la viscosité du fluide joue un rôle important, en limitant la formation de gouttes au profit d'excroissances longilignes (voir photo (C)).

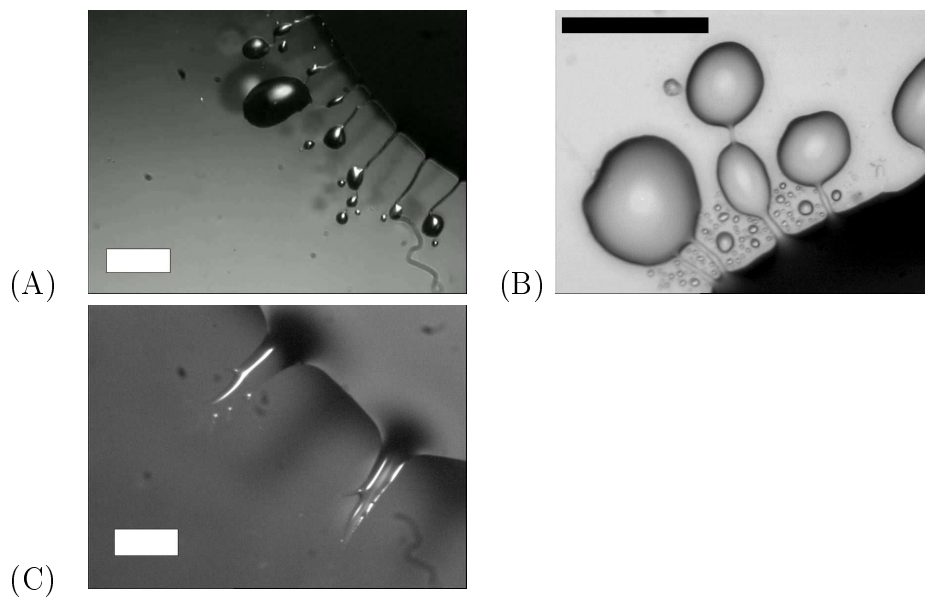


FIG. 2.10: Expulsion de gouttelettes. (A) : eau pure et glycérol sur  $700 \mu\text{m}$  de verre silanisé,  $V=875 \text{ V}$  ; (B) : eau pure sur  $10 \mu\text{m}$  de teflon AF1600 traité au plasma,  $V=475 \text{ V}$  ; (C) : glycérol sur  $700 \mu\text{m}$  de verre silanisé,  $V=1391 \text{ V}$ . Échelles :  $150 \mu\text{m}$ .

Deuxième partie

Courbure de goutte sous champ

# Chapitre 3

## Présentation générale

### 3.1 Contexte

Dans l'introduction, nous avons dérivé la relation suivante pour l'angle de contact en fonction de la tension appliquée pour le cas d'un liquide conducteur dans l'air (équation 2.6 page 11) :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{1}{2} \frac{CV^2}{\gamma}$$

Cette relation est généralement observée expérimentalement et convient parfaitement pour une description macroscopique du système, avant saturation et dans l'approximation de condensateurs plans infinis. Toutefois, il serait intéressant d'élucider le comportement du système à un niveau microscopique, localisé au voisinage de la ligne triple. L'étude du champ électrique près de la ligne de contact est d'un intérêt fondamental pour une compréhension complète du phénomène d'électromouillage, et une piste pour expliquer les comportements limites précédemment évoqués. L'absence de variation de l'angle de contact pour des champs très élevés (saturation) est en partie expliquée par des phénomènes de claquage au niveau de la ligne triple, induisant une ionisation de l'air et une attaque physique de l'isolant [34]. La ligne triple est en effet le siège de champs électriques extrêmement forts. De même, l'expulsion de gouttelettes à fort champ [34, 38] est liée à une déformation de la ligne de contact. Le seuil d'expulsion des gouttelettes étant lié à la conductivité du liquide, il est clair que le champ électrique joue un rôle essentiel dans les mécanismes de déstabilisation de l'interface. Par conséquent, l'étude de la forme exacte de l'interface liquide/air soumise à un champ électrique peut donner des informations permettant d'expliquer ces phénomènes limitants de l'électromouillage.

Nous nous proposons donc d'étudier la variation de courbure induite par le champ électrique appliqué à la goutte de liquide conducteur lors d'une expérience d'électromouillage.

### 3.2 Modèle théorique et simulations

La question de l'effet de pointe dans la goutte a déjà été abordée par Vallet *et al.* [34], qui ont calculé une solution explicite au champ électrique en imposant la forme de

la goutte. Il en est de même pour Shapiro *et al.*, qui ont calculé les formes d'équilibre de gouttes sessiles sous différents champs extérieurs appliqués. Pour le champ électrostatique, des formes ont été imposées afin de pouvoir calculer le champ. Le problème abordé maintenant est de résoudre le champ électrique dans un système aux frontières libres, la forme de la goutte influençant le champ et réciproquement.

Considérons une goutte de volume  $\mathcal{V}$  soumise à un champ électrique. Soit  $\mathcal{V}_S$  le volume où se trouve le champ électrique, c'est-à-dire l'air, et le solide sous la goutte. Nous nous intéressons ici à la déformation de l'interface liquide/air,  $\mathcal{V}_S$  est donc l'air autour de la goutte. En réécrivant la relation 1.2 page 5 en rajoutant le terme d'énergie électrostatique, on obtient :

$$\begin{aligned}\mathcal{G} &= \gamma \int_{LG} dS_{LG} + \int_{\mathcal{V}} \rho g z d\mathcal{V} - \frac{\varepsilon_0}{2} \int_{\mathcal{V}_S} E^2(r) d\mathcal{V}_S - \lambda \int_{\mathcal{V}} d\mathcal{V} \\ &= \gamma \int_{\mathcal{V}} r \sqrt{1 + \dot{r}^2} dz - \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} \rho g z r^2 dz - \frac{\varepsilon_0}{2} \int_{\mathcal{V}_S} E^2(r) r^2 dz - \lambda \int_{\mathcal{V}} r^2 dz\end{aligned}\quad (3.1)$$

avec  $\lambda$  multiplicateur de Lagrange traduisant la conservation de volume. La variation d'énergie de l'air autour de la goutte ( $\mathcal{V}_S$ ) est la même que la variation associée à un déplacement de l'interface liquide/air ( $\mathcal{V}$ ). On peut donc écrire avec les mêmes coordonnées  $dz$  la relation suivante pour le saut de pression  $p$  dans la goutte :

$$\gamma \left( -\frac{\ddot{r}}{(1 + \dot{r}^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{1}{(1 + \dot{r}^2)^{(1/2)}} \right) = -\rho g z + \frac{\varepsilon_0}{2} E^2(r) + \lambda \quad (3.2)$$

On peut donc écrire en tout point :

$$\lambda = \gamma C(r) + \rho g z - \frac{\varepsilon_0}{2} E^2(r) = \text{cste} \quad (3.3)$$

$\lambda$  permet de définir la courbure de la goutte sans champ  $\lambda = \gamma C_0$ , et on obtient :

$$\gamma C_0 = \gamma C(r) - p_{hydr} - p_{elec} \quad (3.4)$$

Lorsque la pression hydrostatique  $-\rho g z$  est négligeable, définissons  $\tilde{C}(r) = \gamma(C(r) - C_0)$ . On obtient :

$$\gamma \tilde{C}(r) = \frac{\varepsilon_0}{2} E^2(r) \quad (3.5)$$

Là où le champ électrique est plus fort, la courbure augmente. L'excès de courbure  $\tilde{C}(r)$  est donc égal à la pression électrostatique.

La piste choisie par Mugele *et al.* [39] pour simuler numériquement cette situation consiste à calculer successivement le champ puis la forme jusqu'à atteindre l'équilibre, en se limitant à un système à 2 dimensions (coin de liquide infini dans la troisième direction). Dans ce système, la courbure  $C_0$  est nulle. Par souci de simplicité, nous appellerons donc *courbure*  $C$  l'excès de courbure  $\tilde{C}$ .

Les équations écrites dans le chapitre précédent restent valables, mais nous considérons cette fois un profil de goutte noté  $x(y)$ . La méthode consiste à résoudre l'équation de Poisson pour un système sans charges libres

$$\nabla [\varepsilon(x, y) \nabla \phi] = 0 \quad (3.6)$$

avec

$$\varepsilon(x, y) = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{dans l'air} \\ \varepsilon_0 \varepsilon_r & \text{dans le solide diélectrique} \end{cases}$$

en utilisant les éléments finis. La boîte à outils de résolution d'équations aux dérivées partielles de Matlab est utilisée. L'espace où est résolu l'équation 3.6 est fourni par l'utilisateur sous la forme d'une description de la géométrie des bords. Les conditions aux limites de Dirichlet (potentiel fixé) sur les bords de l'espace considéré sont également indiquées.

La géométrie de départ du système simulé consiste en un coin au potentiel  $\phi = 0$ , correspondant au liquide conducteur. Les bords de l'espace considéré sont également portés au potentiel 0. L'électrode sous le diélectrique d'épaisseur  $d$  est portée au potentiel 1. Le système est à pression fixée, et comme la courbure sans champ est nulle, la pression du système est nulle. La situation initiale est décrite sur la figure 3.1. Par souci de simplicité

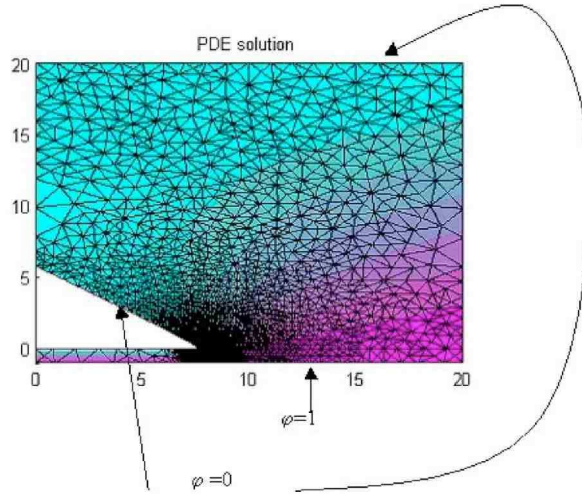


FIG. 3.1: Géométrie initiale pour le calcul du champ électrique. La situation de départ est un coin de liquide. Le calcul du champ correspondant permet d'obtenir la pression électrostatique et donc capillaire du système. Le champ est calculé pour le nouveau profil ainsi obtenu, jusqu'à une situation de convergence.

dans la programmation, l'angle asymptotique, qui correspond à l'angle de contact loin de la ligne triple, est fixé. L'énergie électrostatique, définie par  $\eta = \frac{\varepsilon_0 V^2}{2d\gamma}$ , est un paramètre variable. Cela correspond donc à un angle de Young différent pour chaque  $\eta$ . La relation de Lippmann s'écrit donc :

$$\cos \theta(V) = \cos \theta_Y + \eta \tag{3.7}$$

avec  $\theta_Y$  l'angle de contact de Young. Les étapes de la simulation sont les suivantes :

1. Le champ électrique et la pression électrostatique correspondante sont calculés pour le système de départ.
2. Par égalité des pressions capillaire et électrostatique (le système est à l'équilibre mécanique) en vertu de la relation 3.5, une nouvelle courbure, donc un nouveau profil, est calculé.
3. Le champ est calculé pour le nouveau profil ainsi obtenu.
4. Les étapes (1) à (3) sont répétées tant que le profil continue d'évoluer.

Au bout de 10 itérations environ, le profil d'équilibre final est atteint. Les profils obtenus pour différents paramètres  $\eta$  sont présentés sur la figure 3.2 [39], tournés de 90 degrés. Cette représentation graphique des profils  $x(y)$  est choisie de façon à mettre en évidence la variation du profil en fonction de la hauteur  $y$  de liquide. L'analyse des

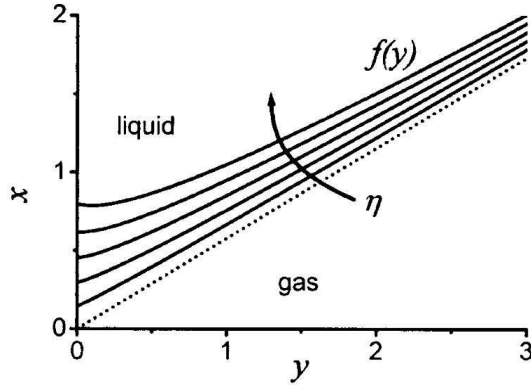


FIG. 3.2: Profils de goutte pour différents paramètres  $\eta = \frac{\epsilon_0 V^2}{2d\gamma}$  obtenus par Buehrle *et al.* [39]. Le paramètre électrostatique  $\eta$  varie de 0.2 à 1 par pas de 0.2.

résultats des simulations a montré les points suivants :

1. Il n'y a pas de saturation d'angle de contact.
2. la courbure de la goutte n'est plus constante en tout point de l'interface. Cette variation se produit sur une distance très courte (de l'ordre de l'épaisseur  $d$  de l'isolant).
3. L'angle tend asymptotiquement vers l'angle de Young à la ligne de contact.

L'absence de saturation est traduite par le fait que pour tout  $\eta$ , l'angle de Young vérifie la relation de Lippmann avec l'angle asymptotique, que nous appellerons  $\theta_{Lipp}$ . La saturation ne s'explique donc pas par un effet de pointe dans le coin de liquide.

Les résultats 2 et 3 peuvent sembler contradictoires au premier abord, car l'angle de contact à la ligne triple traduit l'absence de force électrostatique à cet endroit précis. L'explication est en fait la suivante. La relation de Lippmann peut être obtenue en minimisant l'énergie de surface du système, en tenant compte d'une énergie de surface abaissée de  $CV^2/2$  pour l'interface eau/solide (en négligeant les effets de bord pour le calcul de la capacitance  $\mathcal{C}$ ). On ne peut toutefois pas retrouver la relation de Lippmann en écrivant



l'égalités des forces qui s'exercent sur la ligne triple, car il n'y a pas de force horizontale d'origine électrostatique qui s'y exerce, comme le montrent les résultats obtenus par Buehrle *et al.* [39].

La variation de courbure est illustrée sur la figure 3.3. Il existe un excès de champ

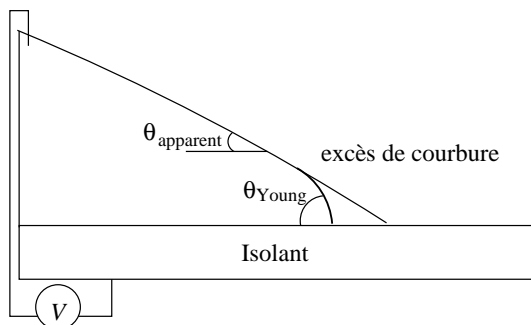


FIG. 3.3: Représentation schématique de l'excès de courbure.

électrique au voisinage de la ligne triple, qui induit une déformation de l'interface. L'angle de contact tend asymptotiquement vers l'angle de Young exactement à la ligne triple, mais il s'agit d'une limite purement théorique, qui se heurte dans les systèmes réels à 2 limites :

- (i) l'approche précédemment employée est celle des milieux continus, ce qui n'est plus justifié en dessous du nanomètre. En particulier, la loi de Laplace cesse d'être valide lorsque le rayon de courbure local est inférieur à la longueur de Tolman [16], en-dessous de laquelle  $\gamma$  n'est plus constante.
- (ii) pour le cas d'une solution d'électrolyte, la longueur de Debye  $\lambda_D$  (qui est de l'ordre de quelques Angströms pour les expériences typiquement réalisées) est une limite en-dessous de laquelle le liquide ne peut plus être considéré comme un conducteur. Ce modèle cesse d'être valable pour décrire le comportement quelques Angströms au-dessus de la ligne triple.

Ces résultats ont également été obtenus par un autre groupe [40], dans un système légèrement différent, toujours par simulation numérique. Le calcul d'éléments finis a été écrit par les auteurs, pour un système réaliste de goutte à volume fixé. La validité de la relation de Young *exactement* à la ligne triple semble donc un fait acquis. Il convient donc de décrire le phénomène d'électromouillage en termes de tenseurs de Maxwell à l'instar du groupe de Jones, qui traite la force d'origine électrique indépendamment de toute variation d'angle de contact [22–26]. Par ailleurs, des simulations non publiées menées sur des systèmes prenant en compte la conductivité finie des liquides employés montrent les mêmes résultats [41], à savoir (i) angle de Young à la ligne triple, (ii) absence de saturation, et (iii) variation de courbure sur la longueur de pénétration du champ dans la goutte, soit la longueur de Debye qui est de quelques Angströms (et qui rend l'observation impossible par des techniques optiques).

### 3.3 Modèle analytique

Pour mieux comprendre les résultats numériques décrits précédemment, nous avons développé un modèle analytique approché dans l'approximation de faibles champs appliqués et de faible variation d'angle de contact. Considérons un coin de forme quelconque de liquide conducteur, porté au potentiel  $V_0$  par rapport à une contre-électrode, posé sur un solide diélectrique d'épaisseur  $d$ . Par souci de simplicité, la permittivité relative  $\varepsilon_r$  est égale à 1 dans l'air et dans le diélectrique. Nous nous plaçons dans un modèle à 2 dimensions, c'est-à-dire que le coin est infini dans la troisième direction de l'espace (rayon de courbure infini). Considérons une transformation conforme  $w(z)$  du plan  $(x, y)$  vers l'espace  $(u, v)$  avec  $z = x + iy$  et  $w = u + iv$ , présentée sur la figure 3.4.  $w(z)$  permet de

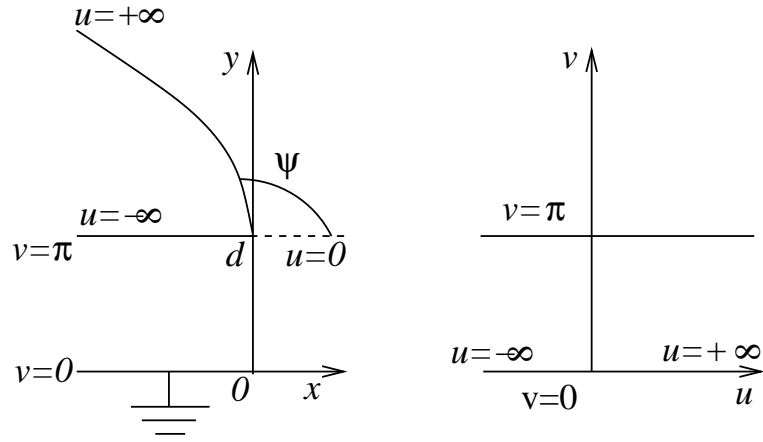


FIG. 3.4: Transformation conforme pour un coin de liquide. La droite  $x \in ]-\infty, +\infty[, y = 0, V = 0$  est transformé en la droite  $v = 0, x \in ]-\infty, 0], y = d, V = V_0$  est transformé en la demi-droite  $u \in ]-\infty, 0], v = \pi$ . L'interface liquide/gaz, de forme quelconque et portée au potentiel  $V_0$  est transformé en la demi-droite  $u \in [0, +\infty[, v = \pi$ .

transformer l'espace autour du coin au potentiel  $V_0$  et la contre-électrode au potentiel 0 en l'espace compris entre deux plans infinis, l'un au potentiel  $\pi$  et l'autre 0, autrement dit le problème se ramène au condensateur plan infini dans l'espace  $(u, v)$ . Considérons la transformation conforme réciproque  $z(w)$ , qui permet de revenir dans l'espace réel. En toute généralité,  $z(w)$  s'écrit :

$$z(w) = \int_0^w F(w) e^{i\Psi(w)} dw \quad (3.8)$$

$$\Rightarrow \frac{dz}{dw} = F(w) e^{i\Psi(w)} \quad (3.9)$$

avec

$$\left| \frac{dz}{dw} \right| = F(w) \text{ réel positif} \quad (3.10)$$

$$\arg \left( \frac{dz}{dw} \right) = \Psi(w) \quad (3.11)$$

$z(w)$  est une représentation paramétrique des équipotentielles du système, par conséquent :

- $v = 0, u \in ] - \infty, +\infty[$  décrit la contre-électrode au potentiel 0
- $v = \pi$  et
  - $u \in ] - \infty, 0]$  décrit l'interface solide/liquide
  - $u \in [0, +\infty[$  décrit l'interface libre liquide/gaz

L'abscisse curviligne  $s(u)$  qui décrit la surface de la goutte ( $v$  fixé,  $v = \pi$ ) est :

$$s(u) = \frac{d}{\pi} \int_0^u \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} du \quad (3.12)$$

$$\text{avec } \dot{x} = \left. \frac{\partial x}{\partial u} \right|_v \quad \text{et } \dot{y} = \left. \frac{\partial y}{\partial u} \right|_v$$

On peut donc écrire les relations 3.10 et 3.11 :

$$F(u) = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} \quad (3.13)$$

$$\tan \Psi = \frac{\dot{y}}{\dot{x}} = \frac{dy}{dx} \quad (3.14)$$

Pour  $u = 0$ ,  $\Psi$  est le complémentaire de l'angle de contact du liquide sur le substrat. Par définition, la courbure moyenne à 2 dimensions est :

$$\begin{aligned} C(u) &= \frac{\pi}{d} \frac{\ddot{x}\dot{y} - \ddot{y}\dot{x}}{(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)^{3/2}} \\ &= -\frac{\pi}{d} \left( \frac{d\Psi}{du} \right) \frac{1}{F} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$C(u)$  a bien la dimension de l'inverse d'une longueur. Le champ électrique s'écrit par définition de la transformation conforme :

$$E_x - iE_y(u) = \frac{V}{d} \frac{i}{\left( \frac{dz}{dw} \right)} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \text{et } |E(u)|^2 &= \left( \frac{V}{d} \right)^2 \frac{1}{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} \\ &= \left( \frac{V}{d} \right)^2 \frac{1}{F^2(u)} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Sur le liquide, la pression électrostatique  $p_{elec}$  est

$$\begin{aligned} p_{elec} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 |E|^2 \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left( \frac{V}{d} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Une relation entre  $\Psi$  et  $F$  peut être obtenue en utilisant la relation 3.5 pour le saut de pression  $p$  dû à l'interface liquide/air :

$$\gamma C_0 = \gamma C(u) + P_{elec} = \text{cste}$$

avec  $C_0$  courbure moyenne de la goutte dans la zone non affectée par le champ électrique (loin de la ligne de contact), et  $C(u)$  courbure moyenne en tout point, *a priori* variable selon l'abscisse.

Dans le système que nous étudions, loin de la ligne triple le liquide est un coin parfait, d'où  $C_0 = 0$ . Cela revient à ne considérer que la variation de courbure induite par le champ électrique. On a donc

$$-\gamma \frac{\pi}{d} \left( \frac{d\Psi}{du} \right) \frac{1}{F} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{F^2} \left( \frac{V}{d} \right)^2 = 0 \quad (3.19)$$

$$\Rightarrow \frac{d\Psi}{du} = \frac{\eta}{\pi F} \quad (3.20)$$

où  $\eta = \varepsilon_0 V^2 / 2d\gamma$  est le paramètre électrostatique défini précédemment [39], et qui figure dans l'équation de Lippmann. Nous pouvons donc en tirer la valeur de  $\Psi$  en intégrant la relation 3.20 :

$$\Psi(u) = \Psi_\infty - \frac{\eta}{\pi} \int_u^\infty \frac{du}{F(u)} \quad (3.21)$$

Afin de résoudre analytiquement le problème, considérons l'approximation de  $F(w = u + i\pi)$  aux ordres les plus bas. À l'ordre 0,  $F_0(u)$  est le profil sans champ. Il s'agit donc d'un coin rectiligne parfait, et la transformation conforme est bien connue dans ce cas :

$$F_0(w) e^{i\Psi_0(w)} = (e^w + 1)^\alpha \quad (3.22)$$

soit pour  $v = \pi$  et  $u > 0$  sur la surface libre de la goutte ( $e^u > 1$ ) :

$$F_0(u + i\pi) = |(e^u e^{i\pi} + 1)^\alpha| = (e^u - 1)^\alpha \quad (3.23)$$

$$\Psi_0(u + i\pi) = \pi\alpha \quad (3.24)$$

$\Psi_0 = \pi\alpha$  s'identifie à  $\pi - \theta_Y$ .

À l'aide de l'expression de  $F_0(u)$  à l'ordre 0, nous pouvons calculer  $\Psi_1$ , la contribution d'ordre 1 pour un faible champ appliqué, en injectant  $F_0$  dans l'expression 3.21. En particulier à la ligne triple ( $u = 0$ ) on a en posant  $e^{-u} = t$  :

$$\begin{aligned} \Psi_1(0) &= \Psi_\infty - \eta \int_0^{e^{-u}} t^{\alpha-1} (1-t)^{-\alpha} dt \\ &= \Psi_\infty - \frac{\eta}{\sin \Psi_0} \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\Rightarrow \Psi_\infty = \Psi_1(0) + \frac{\eta}{\sin \Psi_0} \quad (3.26)$$

$\theta_{Lipp} = \pi - \Psi_\infty$  est l'angle de Lippmann, loin de la ligne triple. On peut donc écrire pour  $\theta_1(0) = \pi - \Psi_1(0)$  :

$$\cos \Psi_\infty = \cos \left( \Psi_1(0) + \frac{\eta}{\sin \Psi_0} \right) \quad (3.27)$$

$$\Rightarrow \cos \theta_{Lipp} = \cos \left( \theta_1(0) - \frac{\eta}{\sin \theta_Y} \right) \quad (3.28)$$

En écrivant donc le premier ordre en  $\eta$  pour une faible contribution électrostatique, on obtient :

$$\cos \theta_{Lipp} = \begin{cases} \cos \theta_Y + \eta & \text{d'après l'équation 3.7} \\ \cos \theta_1(0) + \frac{\eta}{\sin \theta_Y} \sin \theta_1(0) & \text{en développant l'expression 3.28} \end{cases} \quad (3.29)$$

Une solution évidente du système d'équations précédent, en égalisant terme à terme les contributions d'ordre 0 et 1 en  $\eta$  est :

$$\theta_1(0) = \theta_Y \quad (3.30)$$

Ces calculs montrent donc également que même à tension très faible, l'angle asymptotique et l'angle à la ligne triple sont différents. En ne considérant que la correction d'ordre 1, l'angle à la ligne triple est l'angle de Young et non l'angle dit "de Lippmann".

La figure 3.5 représente le tracé en unités de  $d/\pi$  de 2 profils obtenus pour  $\theta_{Lipp} = 50^\circ$ , et  $\eta$  valant 0.75 et 1.6. L'angle de Young est respectivement de  $98^\circ$  et  $180^\circ$ . Le profil est

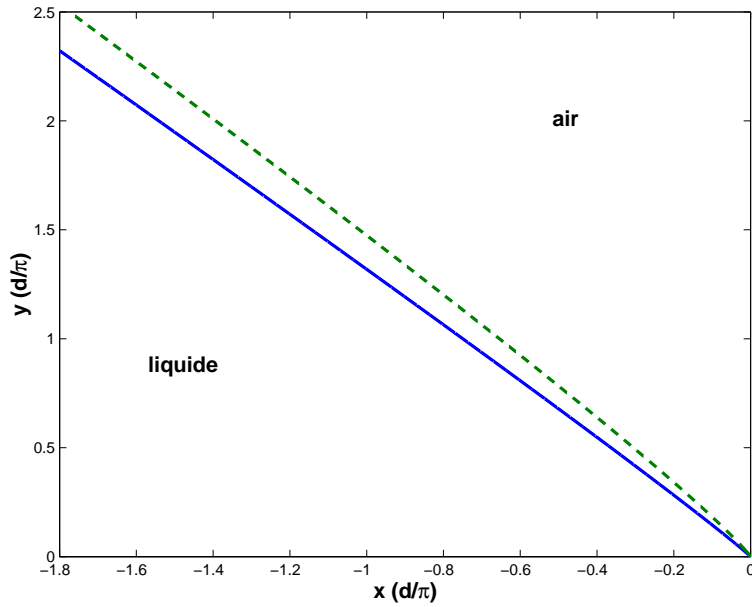


FIG. 3.5: Profils calculés par le modèle analytique pour  $\theta_{Lipp} = 50^\circ$ , en unités réduites. En bleu :  $\eta = 0.75$  soit  $\theta_Y = 98^\circ$ , en vert :  $\eta = 1.6$  soit  $\theta_Y = 180^\circ$ .

obtenu en calculant numériquement  $z(w)$  pour la surface libre (soit  $u > 0$  et  $v = \pi$ ) :

$$\begin{aligned} z(w) &= \int_0^w F(w) e^{i\Psi(w)} dw = x + iy \\ \Rightarrow \begin{cases} x &= \int_0^u F_0(u) \cos \Psi_1(u) \\ y &= \int_0^u F_0(u) \sin \Psi_1(u) \end{cases} \end{aligned} \quad (3.31)$$

avec  $\Psi_1$  obtenu à partir de 3.21 :

$$\begin{aligned} \Psi_1(u) &= \Psi_\infty - \frac{\eta}{\pi} \int_u^\infty (1 - e^u)^{-\alpha} du \\ &= \Psi_\infty - \frac{\eta}{\pi} \int_0^{e^{-u}} t^{\alpha-1} (1 - t)^\alpha dt \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'intégrale de la relation 3.32, obtenue en opérant le changement de variable  $t = e^{-u}$ , n'est autre que la fonction beta d'Euler incomplète  $B_{e^{-u}}(\alpha, 1 - \alpha)$ .

Nous avons également calculé l'angle du profil  $\theta$  en chaque point par  $\theta = \arctan y/x$ , représenté sur la figure 3.6

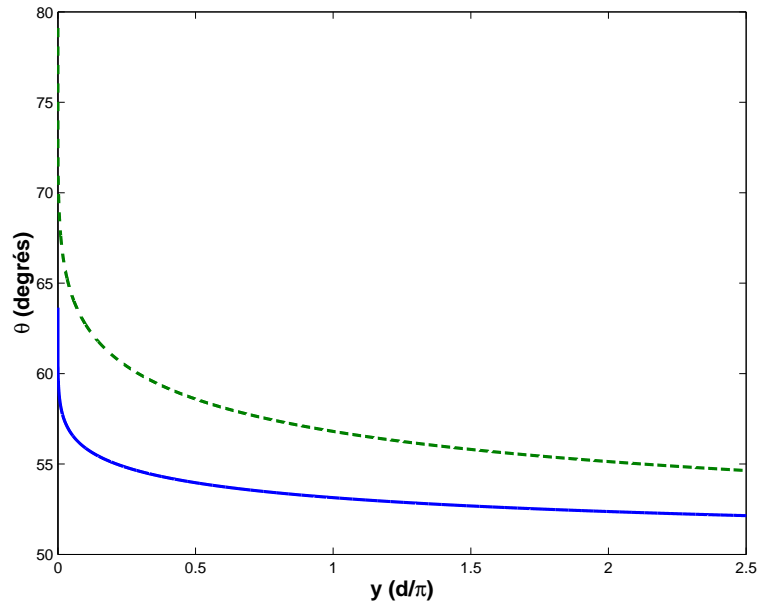


FIG. 3.6: Variation d'angle pour le modèle analytique pour  $\theta_L = 50^\circ$ , en unités réduites. En bleu :  $\eta = 0.75$  soit  $\theta_{Young} = 98^\circ$ , en vert :  $\eta = 1.6$  soit  $\theta_{Young} = 180^\circ$ .

Enfin, la courbure à 1 dimension a également été calculée, et est représentée sur la figure 3.7 en fonction de  $y$ , toujours en unités réduites. Ces courbes montrent que la déviation d'angle et de courbure est maximale très près de la ligne triple, dans une zone de la taille de  $d/\pi$ .

### 3.4 Bilan

Les résultats de simulations ainsi qu'un modèle analytique pour les faibles champs appliqués montrent que la courbure d'une goutte soumise à l'électromouillage varie au voisinage de la ligne triple à cause de l'effet de pointe au bord de la goutte. Le profil opère un raccord entre l'angle de Lippmann, dont la dépendance en  $V$  est obtenue en négligeant les effets de bord, et l'angle de Young, qui est une limite asymptotique exactement à la ligne triple, du fait de l'annulation de la force électrostatique horizontale sur la ligne triple. Notre objectif est maintenant de tenter d'observer expérimentalement cette variation. Pour cela, nous avons exploré diverses pistes.

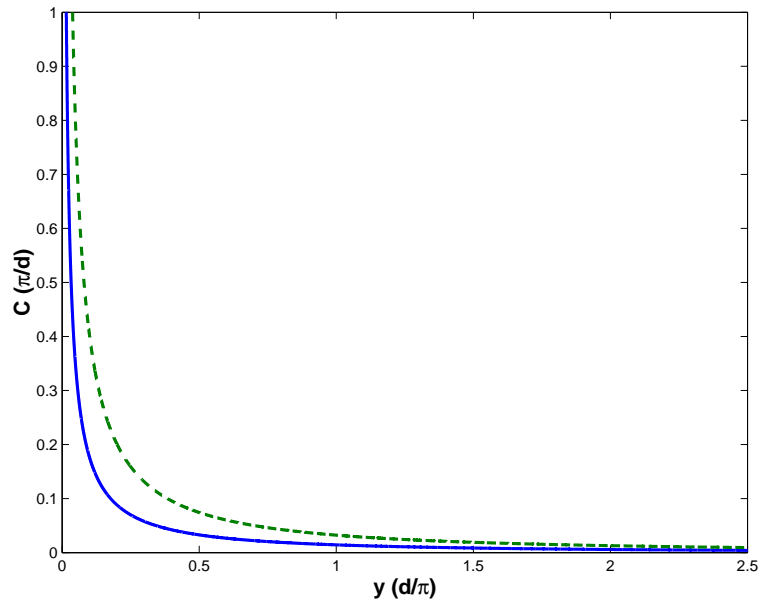


FIG. 3.7: Variation de courbure pour le modèle analytique pour  $\theta_L = 50^\circ$ , en unités réduites. En bleu :  $\eta = 0.75$  soit  $\theta_{Young} = 98^\circ$ , en vert :  $\eta = 1.6$  soit  $\theta_{Young} = 180^\circ$ .

# Chapitre 4

## Observation expérimentale de la forme de la goutte sous champ, près de la ligne triple

### 4.1 Démarches expérimentales

L'observation expérimentale de la variation de courbure lors d'une expérience d'électromouillage est une entreprise délicate du fait des contraintes de l'application du champ électrique. Deux pistes se sont offertes :

- (i) observation par interférométrie en vue de dessus : elle nécessite un angle de contact très faible, les substrats relativement fins sont envisageables.
- (ii) observation directe en vue latérale : elle convient pour les angles de contact élevés, l'échelle d'observation nécessite des isolants plus épais et donc des tensions plus élevées.

Nous avons successivement exploré ces deux pistes. Une partie des expériences a été réalisée lors d'un séjour de six mois dans le département de physique appliquée de l'Université de Ulm (Allemagne), dirigée par le professeur Stephan Herminghaus, où les mesures de courbure ont été conduites sous la direction de Frieder Mugele.

### 4.2 Interférométrie

#### 4.2.1 Principe

Le profil est obtenu à partir des franges d'interférence observées sur un coin de liquide présentant un angle de contact faible, observé par microscope sous lumière monochromatique. Sous l'hypothèse d'un angle suffisamment bas ( $< 20^\circ$  environ), le système se comporte comme un interféromètre de Fabry-Pérot. En vertu de cette approximation, entre deux maxima successifs la hauteur varie de :

$$\Delta h = \frac{\lambda}{2n_L} \quad (4.1)$$



avec  $\lambda$  et  $n_L$  respectivement longueur d'onde incidente et indice du milieu considéré. Nous nous proposons donc d'effectuer une expérience d'électromouillage, observée par microscopie.

Le dispositif expérimental est décrit figure 4.2.1.

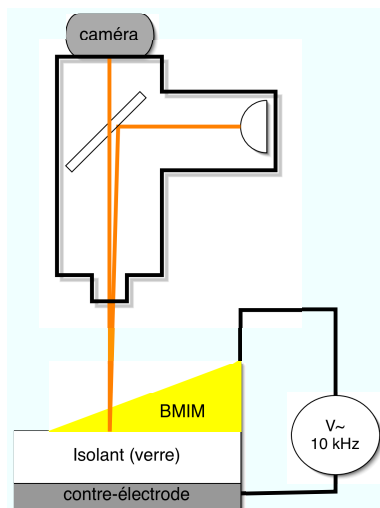


FIG. 4.1: Banc d'expérience d'interférométrie. Un microscope standard muni d'un filtre de longueur d'onde 633 nm a été utilisé. Les objectifs utilisés sont : 10 $\times$ , 20 $\times$ . Les images sont digitalisées sur ordinateur pour traitement.

Les substrats utilisés sont des lames de verre d'épaisseurs  $d=30,70,700 \mu\text{m}$ , nettoyées avec un tensioactif qui les rend hydrophiles (Mucosal). Le liquide choisi est le BMIMBF<sub>4</sub> (1-butyl 3-méthyl imidazolium tétrafluoroborate), un liquide ionique fortement conducteur de tension interfaciale 62 mN.m<sup>-1</sup> [42] et de densité 1.22. Les indices optiques sont respectivement de 1.5 pour le verre et 1.42 pour le BMIM. La longueur d'onde choisie grâce à un filtre est  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . L'angle de contact sur le verre à 0 V est de l'ordre de 10°.

## 4.2.2 Résultats

Les profils typiques extraits sont présentés figure 4.2, pour une goutte de BMIM sur du verre fin ( $d=70 \mu\text{m}$ ) pour 0 V et 375 V. La photo (A) est une image de l'expérience pour 375 V, avec l'échelle (5  $\mu\text{m}$ ). Le trait noir correspond à la zone typique d'où sont extraits les profils d'intensité présentés sur le second graphe. Les photos sont traitées par la procédure suivante :

1. Extraction du profil d'intensité par le logiciel de traitement d'image ImagePro, perpendiculairement à la ligne de contact. Une moyenne sur plusieurs lignes est réalisée.
2. La position des maxima est extraite en effectuant un ajustement parabolique sur 4 points autour du point le plus haut.
3. Le profil est reconstruit en utilisant l'expression 4.1.

Les graphes (B) et (C) représentent respectivement l'intensité extraite en fonction de l'abscisse, et la variation de hauteur correspondante. Sur le graphe (B), les pointillés bleus correspondent à une tension de 0 V, et le trait et les triangles verts à 375 V. Sur le graphe (C), les carrés bleus (resp. les triangles verts) sont les positions des maxima extraits du graphe (B), avec l'ajustement linéaire en pointillés bleus (resp. trait vert), pour 0 V (resp. 375 V).

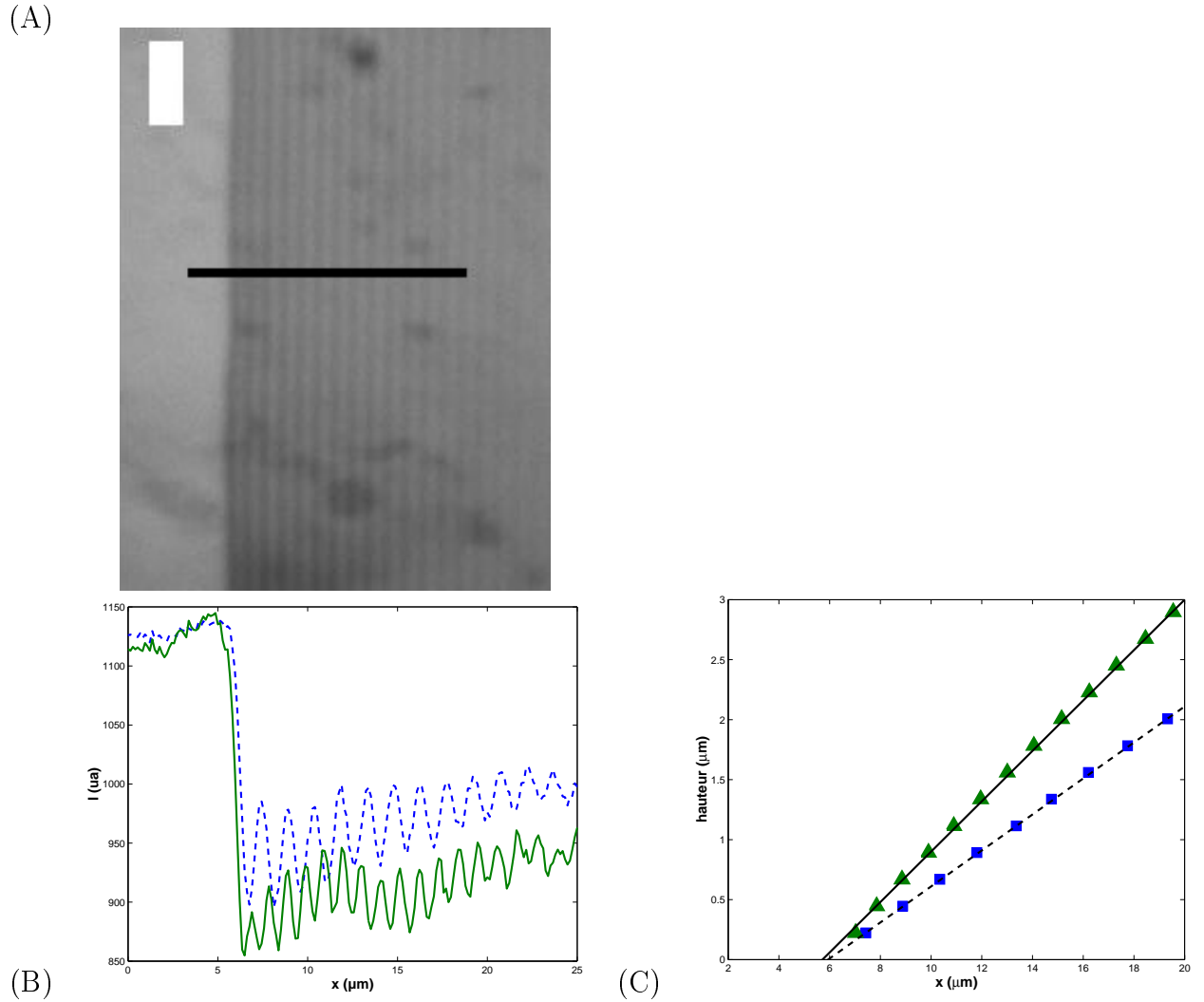


FIG. 4.2: Profils d'intensité typiques pour l'interférométrie, obtenus pour un échantillon de verre de  $70 \mu\text{m}$ . En haut : (A) photo de l'expérience, avec l'échelle ( $5 \mu\text{m}$ ). Le trait noir correspond à la zone typique d'où sont extraits les profils d'intensité présentés sur le graphe (B), sur lequel est tracée l'intensité en fonction de la position pour 0 V (pointillés bleus) et 375 V (trait vert).  $x = 0$  correspond à la gauche du trait noir, sur le substrat. Ensuite, (C) présente les variations d'épaisseur en fonction de l'abscisse pour ces 2 tensions. Carrés bleus : 0 V, avec l'ajustement linéaire en pointillés, triangles verts : 375 V, avec l'ajustement linéaire en trait plein. Les barres d'erreur sont  $\Delta x = \pm 0.25 \mu\text{m}$ .

La valeur théorique de l'intensité peut être obtenue grâce au formalisme de Jones décrit dans l'annexe A. Les graphes de la figure 4.3 présentent les valeurs d'intensité mesurée (trait plein bleu) et théorique (pointillés verts). Pour calculer cette valeur théorique, le

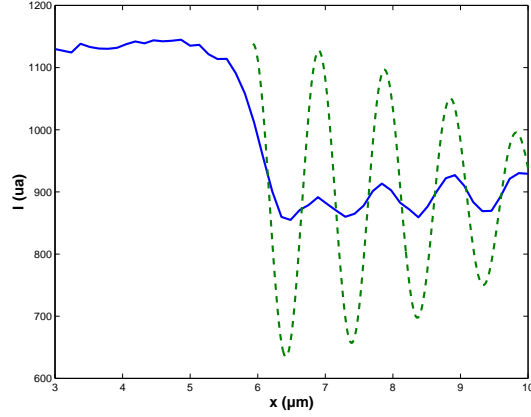


FIG. 4.3: Profils d'intensité théorique et mesurée. Intensité mesurée par interférométrie à 375 V (trait plein bleu) et intensité théorique (pointillés verts).

système considéré est le suivant :

1. milieu incident : air, indice  $n_0 = 1$  ;
2. liquide : BMIM, indice  $n_L = 1.42$ , épaisseur variable ;
3. substrat : verre, indice  $n_S = 1.5$  ;

De plus, l'ouverture numérique INA du microscope est prise en compte. Pour cela, l'intensité est intégrée pour une gamme d'angles d'incidence  $\theta \in [0, \alpha]$  où  $\alpha = \arcsin(\text{INA}/n_0)$ . On suppose que l'intensité incidente est telle que

$$I(\theta) = \begin{cases} I_0 & \text{si } 0 < \theta < \alpha \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.2)$$

On intègre donc l'intensité lumineuse sur tout le cône éclairé :

$$I^{s,p} = \frac{I_0}{2} \int_0^\alpha \int_0^\alpha R^{s,p}(\theta) R^{s,p}(\theta)^* \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.3)$$

L'intégration est réalisée numériquement sous Matlab avec  $I_0 = 1$ . Par souci de lisibilité sur le graphe, l'intensité est multipliée par la valeur maximale de l'intensité mesurée, tracée en bleue. L'effet de l'ouverture numérique est d'atténuer progressivement l'intensité réfléchi, mais pas dans les mêmes proportions que l'intensité mesurée. Il existe également une légère correction à la relation 4.1 pour  $\Delta h$

$$\Delta h = \frac{\lambda}{2n_L} \frac{1}{1 - \sin^2(\alpha_L/2)} \quad (4.4)$$

$$\text{avec } \alpha_L = \arcsin(\text{INA}/n_L) \quad (4.5)$$

Dans notre cas, cette correction vaut 0.92, donc très proche de 1. Toutefois, une correction supplémentaire doit être apportée si l'on considère que les interfaces ne sont pas parallèles. Cette approximation simplificatrice est loin d'être vérifiée dans notre dispositif, comme le montre l'écart entre l'intensité mesurée et la valeur attendue dans le cas d'interfaces parallèles. Wiegand *et al.* ont calculé le chemin optique exact dans le cas d'une interface

inclinée ou sphérique [43]. L'intensité décroît alors beaucoup plus vite avec l'épaisseur de liquide. Cela s'explique par le fait que de nombreux rayons sont réfléchis hors du champ du microscope.

Une mesure quantitative de la variation d'angle de contact avec la tension a été obtenue. Cependant, la mesure de la courbure elle-même n'a pu être effectuée car les points de mesure sont trop peu nombreux. Les angles obtenus pour différentes tensions appliquées sur des substrats d'épaisseurs différentes sont présentés figure 4.4. Les carrés bleus

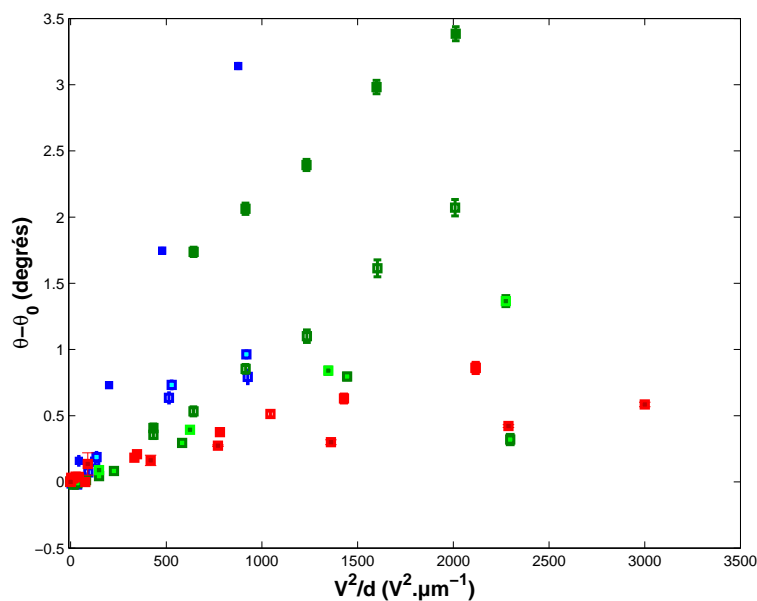


FIG. 4.4: Variation de l'angle de contact pour l'interférométrie  $\theta - \theta_0$ , en fonction de  $V^2/d$ . Les carrés bleus correspondent aux expériences sur isolant d'épaisseur  $d=700 \mu\text{m}$ , les triangles verts  $d=70 \mu\text{m}$  et les losanges rouges  $d=30 \mu\text{m}$ , pour des tensions variables entre 0 et 2000 V en alternatif à 10 kHz. Les barres d'erreurs sont obtenues par l'erreur sur la détermination des paramètres de l'ajustement linéaire.

correspondent aux expériences sur isolant d'épaisseur  $d=700 \mu\text{m}$ , les triangles verts  $d=70 \mu\text{m}$  et les losanges rouges  $d=30 \mu\text{m}$ , pour des tensions variables entre 0 et 2000 V en alternatif à 10 kHz. Les barres d'erreurs sont obtenues par l'erreur sur la détermination des paramètres de l'ajustement linéaire.

Les courbes indiquent une *augmentation* de l'angle de contact du liquide, alors que dans cette situation on s'attend à le voir diminuer, même si ce n'est que légèrement dans le cas de la saturation. Une expérience d'électromouillage classique observée par goniomètre ne montre aucune variation d'angle en fonction de la tension appliquée, car celui-ci est au départ trop aigu. En tout état de cause, le système est en régime de saturation.

Afin de mieux comprendre ce qui se produit à la ligne triple, nous avons étudié le déplacement relatif de la ligne de contact pendant l'expérience. Les positions de la ligne triple  $x$  ont été obtenues en extrapolant l'approximation linéaire de la variation de hauteur pour  $h = 0$ . La figure 4.5 présente les résultats obtenus. Les tensions réduites  $V^2/d$  appliquées sont en ordonnées, et  $x - x_0$  sont portés en abscisse. Le déplacement de la ligne triple se produit tantôt dans un sens (le front avance) tantôt dans l'autre (le front

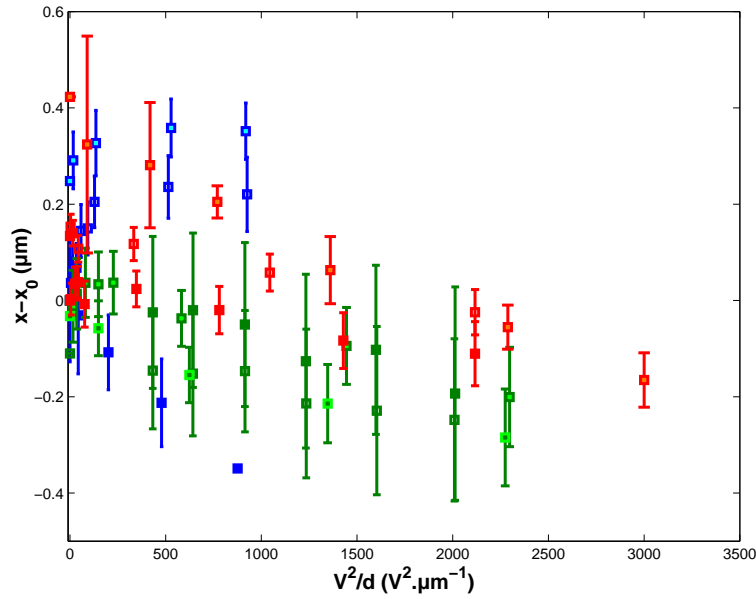


FIG. 4.5: Variation de la position de la ligne de contact pour l'interférométrie, pour les expériences de la figure 4.4. Les carrés bleus correspondent aux expériences sur isolant d'épaisseur  $d=700 \mu\text{m}$ , les triangles verts  $d=70 \mu\text{m}$  et les losanges rouges  $d=30 \mu\text{m}$ , pour des tensions variables entre 0 et 2000 V en alternatif à 10 kHz. Les barres d'erreurs sont obtenues par l'erreur sur la détermination des paramètres de l'ajustement linéaire.

recule), mais au sein d'une même expérience le front se déplace généralement dans la même direction. Les barres d'erreur sont obtenues à partir de l'erreur sur le résultat de l'ajustement linéaire du profil de goutte.

Les conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes :

- Une augmentation de l'angle de contact est systématiquement mesurée lorsque la tension est appliquée, et ce contrairement à ce qui est attendu.
- Cette augmentation peut être due à la pression électrostatique qui tendrait à étaler la goutte, si celle-ci n'était pas ancrée. Il est donc possible que l'on observe une manifestation de l'hystérésis qui ancre la ligne de contact, comme le montre le comportement aléatoire de la position de la ligne triple.
- Une limitation importante est due au fait que le système se trouve dans un régime de saturation dès l'application de la tension.

La dernière limitation étant relativement importante, nous avons donc également effectué des expériences dans le régime non saturé. Pour cela, un autre dispositif expérimental a été mis au point afin de pouvoir observer la goutte de profil.

## 4.3 Observation directe du profil

### 4.3.1 Avantages et inconvénients

L'observation directe du profil consiste à regarder la goutte non pas de dessus mais de côté. Il est ainsi possible d'utiliser des isolants hydrophobes afin de se trouver dans

le régime non saturé. Comme mentionné précédemment, l'observation directe du profil permet l'emploi d'isolants plus épais – nécessitant une plus haute tension – mais en contrepartie le phénomène doit être observable sur une plus grande échelle spatiale. La précision de l'observation est toutefois moindre car elle nécessite l'emploi d'une binoculaire au lieu d'un microscope. La variation de courbure estimée dans la gamme spatiale accessible par cette expérience est relativement faible, mais néanmoins encore présente, et nous allons essayer de la mettre en évidence.

### 4.3.2 Montage, substrat et liquide

Les substrats utilisés sont une pile de 1, 2 ou 3 lamelles de verre de  $150\ \mu\text{m}$ . La pile est posée sur une lame de verre recouvert d'ITO, qui sert de contre-électrode. Une goutte du liquide conducteur assure le bon contact électrique en évitant qu'une couche d'air ne s'intercale entre l'ITO et la pile. La lamelle en haut de la pile est recouverte d'une fine couche de teflon AF (dilution 1%, déposé à la tournette) pour rendre le substrat hydrophobe. Les substrats résultants ont donc les épaisseurs 150, 300 et  $450\ \mu\text{m}$ . Le liquide employé est le  $\text{BMIMBF}_4$ , de tension interfaciale  $62\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  et de densité 1.22. Le banc de mesure est décrit sur la figure 4.6.

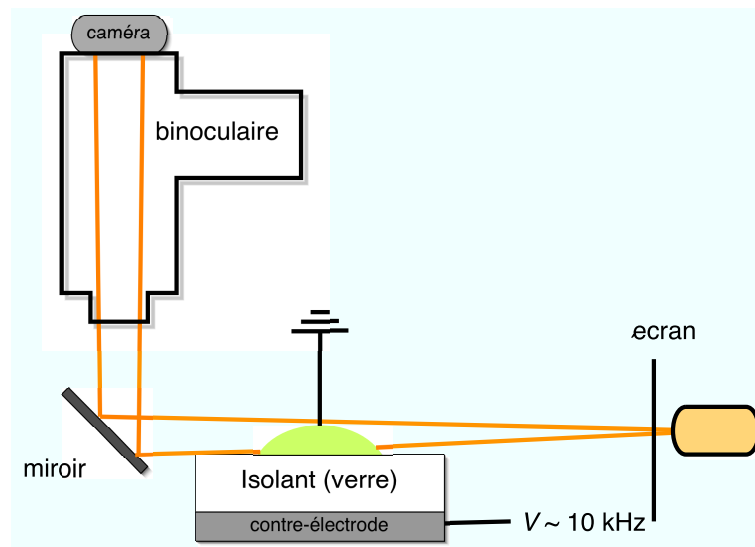


FIG. 4.6: Banc d'expérience pour l'observation directe. Une binoculaire sur laquelle est montée une caméra acquiert les photos, avec un grossissement variable (1 pixel= $1.32\ \mu\text{m}$  et 1 pixel= $7\ \mu\text{m}$  dans notre cas). La taille des images est  $1024 \times 1280$  pixels carrés, avec 16 bits de précision.

La goutte est éclairée par une fibre optique dont la lumière est diffusée à travers un écran. Un miroir placé sur le chemin optique permet une observation latérale de la goutte. L'observation et l'enregistrement des photos sont réalisés grâce à une caméra montée sur la binoculaire. Les photos acquises ont une précision de 16 bits, et une résolution de  $1024 \times 1280$  pixels carrés.

Le volume de liquide employé est de 3 à  $6\ \mu\text{L}$ , ce qui donne une taille typique de goutte inférieure à la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} = 2.3\text{mm}$ ). Une fine électrode en platine porte la goutte au potentiel alternatif, et la lame recouverte d'ITO est portée à la masse.

Des rampes de tension sont appliquées à une fréquence de 10 kHz, dans la gamme 0-700 V pour les échantillons de 150  $\mu\text{m}$ , 0-900 V pour 300  $\mu\text{m}$  et 0-1200 V pour 450  $\mu\text{m}$ . Pour chaque tension, une photo à faible et à fort grossissement est acquise. La photo à faible grossissement de la goutte entière est nécessaire pour obtenir la valeur du rayon de base de la goutte, utile au calcul de la courbure dans la seconde dimension. La photo à fort grossissement ne prend qu'une partie de la goutte, et est employée pour le calcul de la courbure.

Le comportement en électromouillage a été caractérisé sur ces échantillons par des expériences indépendantes. La figure 4.7 présente le comportement de l'angle de contact du liquide  $\theta$  en fonction de la tension appliquée. Les angles gauche et droit de la goutte

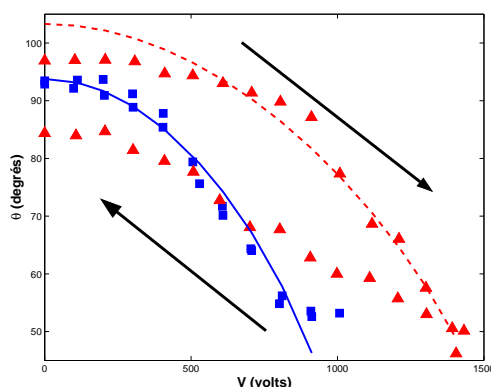


FIG. 4.7: Électromouillage du  $\text{BMIMBF}_4$  sur lamelles de verre et teflon. Variation de l'angle de contact lors de la séquence montée/descente en fonction de la tension  $V$ . Carrés bleus : 150  $\mu\text{m}$ ; triangles rouges 450  $\mu\text{m}$ . Les traits plein et en pointillés ont été obtenus à partir de l'ajustement de  $\cos \theta$  en fonction de  $V^2$  pour la montée en tension.

ont été mesurés grâce à un goniomètre, par tangente et ajustement parabolique sur le profil de goutte. Les mesures (carrés bleus et triangles rouges) présentent la moyenne sur ces mesures pour chaque tension. Les traits plein et en pointillés ont été obtenus à partir de l'ajustement de  $\cos \theta$  en fonction de  $V^2$  pour la montée en tension, pour les 2 épaisseurs d'isolant considérées ici (150 et 450  $\mu\text{m}$ ). Les pentes obtenues sont respectivement  $-9.1 \times 10^{-7}$  et  $-4.5 \times 10^{-7}$ .  $\cos \theta$  obéit à une loi quadratique en  $V^2$  pour la montée, et l'angle de contact ne sature pas pour les tensions appliquées lors des expériences de courbure, 700 V pour l'isolant de 150  $\mu\text{m}$ , 900 V pour l'isolant de 300  $\mu\text{m}$  et 1200 V pour l'isolant de 450  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.3 Extraction du profil et calcul de la courbure

Les photos de la figure 4.8 sont des exemples typiques de photos prises pendant l'expérience, pour 0 et 1100 V sur un substrat de 450  $\mu\text{m}$ .

Soit  $r(z)$  le profil en symétrie cylindrique. Un profil  $r(z)$  évite les divergences numériques dans le calcul de la dérivée lorsque l'angle de contact de la goutte est supérieur à  $90^\circ$ . La définition de l'interface  $r(z)$  que nous avons choisie est le point d'inflexion du passage du blanc au noir pour l'intensité lumineuse sur une ligne de pixels de l'image. La

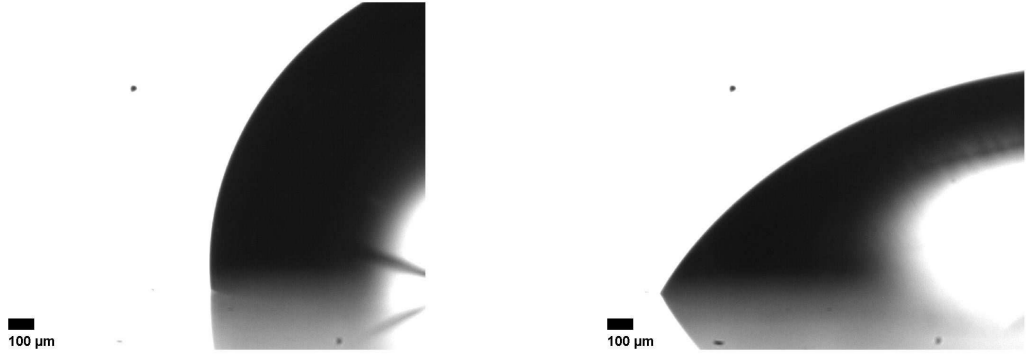


FIG. 4.8: Photo typique d'une goutte pendant l'expérience.  $V = 0$  V à gauche et  $V = 1100$  V à droite. Échelle :  $100 \mu\text{m}$ .

procédure suivante est utilisée pour obtenir une précision inférieure au pixel et éviter les marches d'escalier :

1. Récupération de l'intensité lumineuse ligne par ligne à partir de la photo.
2. Pour chaque ligne  $z$ , ajustement de l'intensité en fonction de la longueur sur 100 points autour de la transition noir/blanc par une fonction sigmoïdale

$$y = a_1 + \frac{a_2}{1 - e^{a_3(x-a_4)}} \quad (4.6)$$

et obtention du point d'inflexion  $a_4$  correspondant au point  $r$  du profil  $r(z)$ .

On obtient donc un profil qui est cohérent avec les notations choisies dans les simulations numériques. La figure 4.9 montre un exemple de l'application de cette procédure.

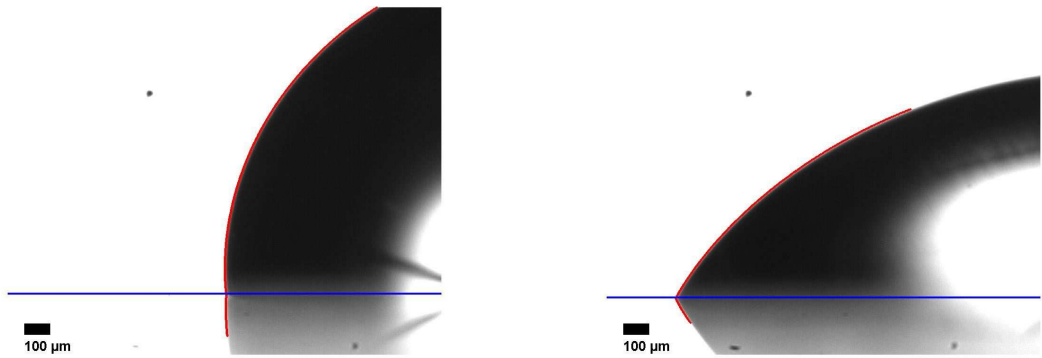


FIG. 4.9: Profils de gouttes typiques extraits numériquement, pour 0 et 1100 V. Sur les photos de la figure 4.8, en rouge les profils extraits. Le trait horizontal bleu désigne la position de la ligne triple. Échelle  $100 \mu\text{m}$ .

Le calcul de la courbure moyenne nécessite une double dérivation du profil, et s'écrit



d'après l'équation 1.13 du chapitre 1.2 :

$$C(r) = -\frac{\dot{r}}{(1 + \dot{r}^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{1}{(1 + \dot{r}^2)^{(1/2)}} \quad (4.7)$$

Nous avons employé la méthode numérique des différences finies pour calculer les dérivées successives. Les points sont régulièrement espacés de 1 pixel en abscisse. Un premier lissage est obtenu en moyennant le profil sur  $k_0$  pixels. La dérivée  $\dot{r}_n$  est calculée par les différences finies :

$$\dot{r}_n = \frac{r_{n+k} - r_{n-k}}{2k} \quad (4.8)$$

Une procédure analogue est utilisée pour la dérivée seconde. Le nombre de points de lissage a été choisi de façon optimale à 10 ( $k_0 = k = 5$ ). Un test réalisé sur une calotte sphérique bruitée montre que ce choix décale la valeur de la courbure moyenne calculée d'environ 3%, ce qui est négligeable.

#### 4.3.4 Résultats obtenus

Malgré les lissages successifs, la dispersion de la valeur de la courbure dans le cas où celle-ci doit être constante (à 0 V) est très grande. Cela est dû aux dérivées successives, qui amplifient le bruit.

Nous sommes de plus confrontés à des artéfacts numériques lors de l'extraction du profil. Lorsque l'angle de contact devient aigu, le profil est artificiellement arrondi du fait de la taille finie des pixels dans une région proche de la ligne triple. Le nombre de pixels à négliger pour l'analyse du profil a été déterminé à partir d'une photo de goutte à 0 V qui présentait un angle de contact relativement bas ( $\sim 50^\circ$ ), et est égal à 20. Conjugué avec les pixels de lissage, la zone effectivement accessible commence environ 30  $\mu\text{m}$  au-dessus de la ligne triple. Pour chaque isolant, 2 expériences indépendantes ont été réalisées, et pour chacune de ces expériences, plusieurs photos à fort potentiel électrique ont été prises.

La figure 4.10 présente l'excès de courbure  $C(y) - C_0$  en fonction de la hauteur  $y$  de la goutte, sans champ, en unités de  $\mu\text{m}^{-1}$  et  $\mu\text{m}$ . Cette figure a été obtenue en effectuant la moyenne en chaque point  $y$  de la courbure sans champ sur toutes les expériences effectuées, puis en soustrayant la valeur moyenne de la courbure pour  $y > 500\mu\text{m}$ . Les valeurs de courbure  $C_0$  pour les expériences effectuées sont rassemblées dans le tableau 4.3.4.  $R_c$  est la valeur du rayon de courbure,  $R_c = 2/C_0$  dans le cas d'une calotte sphérique.  $C_{théo}$  est la courbure théorique d'une calotte sphérique correspondant au volume et à l'angle de contact dans chaque expérience. Les valeurs de  $C_{théo}$  obtenues correspondent bien aux valeurs mesurées.

Une dérive de  $3 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  pour une variation de hauteur de 900  $\mu\text{m}$  est observée. La variation de rayon de courbure correspondante est d'environ 200  $\mu\text{m}$ . L'incertitude sur le rayon de courbure dans la seconde dimension, qui provient de l'incertitude sur le rayon de base de la goutte et qui vaut approximativement  $\pm 20 \mu\text{m}$ , n'est pas responsable de cette dérive, mais d'un éventuel décalage de la valeur de la courbure. L'analyse d'une calotte sphérique bruitée ne montre pas de dérive, celle-ci n'est donc pas d'origine numérique.

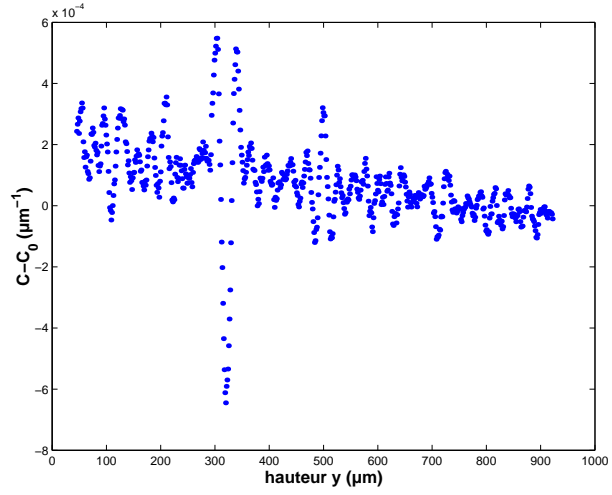


FIG. 4.10: Excès de courbure  $C(y) - C_0$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) en fonction de la hauteur  $y$  ( $\mu\text{m}$ ) de la goutte, sans champ.

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	volume ( $\mu\text{L}$ )	angle (degrés)	$C_0$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$R_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$C_{théo}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
150	4.5 4.3	93	$1.6 \times 10^{-3}$	1250	$1.6 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
300	1.8 2.3	94	$1.8 \times 10^{-3}$ $1.9 \times 10^{-3}$	1111 1052	$2.1 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ $2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
450	3.2 5.7	94	$1.8 \times 10^{-3}$ $1.5 \times 10^{-3}$	1111 1333	$1.8 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ $1.5 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
Moyenne			$1.7 \times 10^{-3}$	1176	$1.8 \times 10^{-3}$

TAB. 4.1: Courbure des gouttes sans champ.

Une origine possible est la gravité. La longueur capillaire du système est de  $\kappa^{-1} = 2.3\text{mm}$ , et la taille caractéristique des gouttes est de  $\mathcal{V}^{1/3} \approx 1.8\text{mm}$ , ce qui est en-dessous. La variation de courbure induite par la gravité a été estimée par des simulations de formes de gouttes avec et sans champ avec Surface Evolver. La variation de courbure est indétectable avec notre technique de calcul de différences finies, et donc largement inférieure à la dérive observée.

Les valeurs de courbure  $C_0$  sous champ sont récapitulés dans le tableau 4.3.4. Cette courbure asymptotique est obtenue en effectuant la moyenne pour une hauteur supérieure à  $500\ \mu\text{m}$ , puis en moyennant sur les différentes photos prises au sein d'une même épaisseur d'isolant.  $C_{théo}$  est la courbure théorique d'une calotte sphérique correspondant au volume et à l'angle de contact mesuré dans chaque expérience. Les angles de contact sont obtenus en ajustant une droite aux 10 premiers points du profil extrait de la photo. Les rayons de courbure sont calculés à titre indicatif par  $R_c = \frac{2}{C_0}$ , en faisant donc l'approximation que les courbures dans les deux plans principaux sont égales.

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Potentiel (Volts)	volume ( $\mu\text{L}$ )	angle (degrés)	$C_0$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$R_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$C_{théo}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
150	700	4.5 4.3	51	$0.8 \times 10^{-3}$	2500	$0.9 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
300	900	1.8 2.3	62 60	$1.1 \times 10^{-3}$	1818	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ $1.3 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
450	1200	3.2 5.7	61 63	$1.1 \times 10^{-3}$ $1 \times 10^{-3}$	1818 2000	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ $1 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
Moyenne				$1 \times 10^{-3}$	2000	$1.1 \times 10^{-3}$

TAB. 4.2: Courbure asymptotique des gouttes sous champ.

On constate que les valeurs de  $C_{théo}$  et  $C_0$  coïncident relativement bien. Intéressons-nous donc à ce qui se passe près de la ligne triple.

Les courbes de la figure 4.3.4 montrent les excès de courbure  $C(y) - C_0$  en fonction de la hauteur  $y$  de la goutte, pour la tension maximale appliquée lors d'expériences sur des isolants d'épaisseur différente : 700 V pour l'isolant de  $150\ \mu\text{m}$ , 900 V pour l'isolant de  $300\ \mu\text{m}$  et 1200 V pour l'isolant de  $450\ \mu\text{m}$ . Les graphes sont tracés en unités de  $\mu\text{m}^{-1}$  et  $\mu\text{m}$ .

À titre de comparaison, nous avons également calculé et tracé la courbure dans le cadre du modèle analytique présenté dans le paragraphe 3.3. Les paramètres  $\theta_{Lipp}$  et  $\eta$  ont été choisis à partir de la courbe d'électromouillage de référence 4.7, et valent respectivement  $95^\circ$  et 0.5.  $\eta$  a été obtenu par  $\cos \theta(V) - \cos \theta_0$ , où  $\cos \theta_0$  est l'angle de départ de l'expérience (*cf* figure 4.7). Ce modèle n'est toutefois valable que pour les faibles champs appliqués, et aucune interprétation quantitative ne peut être faite quant à la comparaison avec nos expériences.

Une variation de courbure est clairement détectable sur les graphes, jusqu'à une hauteur d'environ  $100\ \mu\text{m}$  au-dessus de la ligne de contact. Au-delà, la dérive éventuelle, ainsi

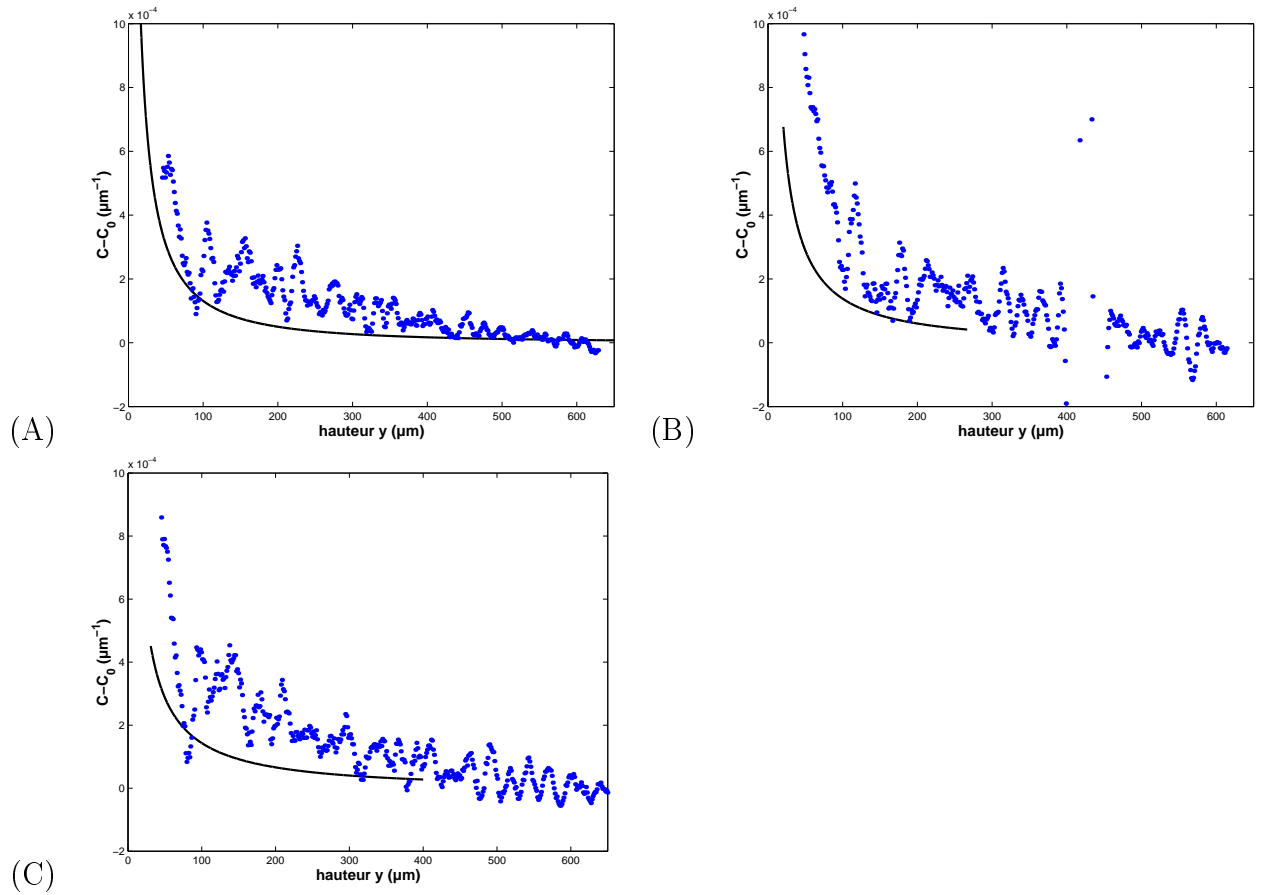


FIG. 4.11: Variation de courbure à fort champ pour différentes épaisseurs d'isolant, en fonction de la hauteur, en  $\mu\text{m}$  et  $\mu\text{m}^{-1}$  respectivement pour l'axe des abscisses et celui des ordonnées. (A) : 700V pour l'isolant de  $150\mu\text{m}$ ; (B) 900V pour l'isolant de  $300\mu\text{m}$ ; (C) 1200V pour l'isolant de  $450\mu\text{m}$ . Les points bleus sont les résultats de l'analyse des photos, et les traits pleins la courbure calculée à partir du résultat analytique des équations 3.31 pour le profil. Les paramètres choisis pour ce calcul sont  $\theta_{Lipp} = 65^\circ$  et  $\eta = 0.5$  (soit  $\theta_Y = 95^\circ$ ).

que la dispersion, ne permettent pas d'affirmer que la variation observée est due au champ. La variation de rayon de courbure – hors dérive – près de la ligne triple est d'environ 500, 700 et 600  $\mu\text{m}$  respectivement pour les épaisseurs 150, 300 et 450  $\mu\text{m}$ .

# Chapitre 5

## Conclusion et perspectives

De récents travaux de simulation numérique du calcul du champ électrique près de la ligne triple dans des systèmes aux frontières libres [39, 40], ainsi qu'un modèle analytique montrent que la courbure d'une goutte de liquide conducteur n'est plus constante près de la ligne triple. En effet, l'angle de contact *exactement* sur la ligne triple est toujours l'angle de Young, qui dépend uniquement des tensions de surface des milieux en présence. Le champ électrique ne joue que pour l'augmentation de l'interface liquide/solide. D'un point de vue énergétique, l'énergie interfaciale eau/isolant est effectivement réduite, ce qui se traduit par un étalement de la goutte et donc un angle de contact qui obéit à la loi de Lippmann. Toutefois, les forces horizontales qui s'exercent *exactement* à la ligne triple – et dont la contribution est négligeable par rapport aux effets de surface – ne sont pas affectées par le champ électrique. En conséquence, le profil de l'interface présente une variation de courbure, qui correspond au raccord entre l'angle de Young à la ligne triple et l'angle de Lippmann observé macroscopiquement. Cette variation de courbure témoigne d'une pression électrostatique très forte qui règne près de la ligne triple de la goutte. Cet effet est négligé avec raison dans l'équation de Lippmann, car il apparaît clairement que la zone de raccord entre l'angle de Young et l'angle macroscopique de Lippmann est très petite, inférieure à l'épaisseur de l'isolant.

L'angle de contact de Young sur la ligne triple est une limite purement théorique. Les systèmes réels présentent deux limites à cette théorie, dont la non validité de l'approximation des milieux continus pour les longueurs inférieures au nanomètre. De plus, l'influence de la conductivité finie du liquide, qui se traduit par une longueur de pénétration du champ (longueur de Debye  $\lambda_D$ ) n'est pas prise en compte dans les calculs et simulations présentées ici. Pour des solutions d'électrolytes l'effet semble limité à la longueur de Debye [41], résultat qui attend encore une confirmation.

Nous avons exploré par deux méthodes le profil de l'interface d'une goutte soumise à un champ électrique afin de détecter à différentes échelles une éventuelle variation de courbure causée par un effet de pointe du champ électrique. Les expériences à bas angle de contact, réalisées dans le régime de saturation, semblent montrer une tendance pour l'angle de contact à augmenter avec la tension, contrairement à ce qui est attendu. Cet effet peut être lié à l'hystérésis de mouillage, ou être le signe de comportements limites accompagnant la saturation, et son interprétation n'est donc pas claire.

Les mesures macroscopiques du profil de gouttes de liquide conducteur sous champ électrique hors du régime de saturation ont permis de mettre en évidence une variation de courbure près de la ligne triple, imputable au champ électrique. Cette variation est clairement visible dans une zone d'environ  $100 \mu\text{m}$  au-dessus de la ligne de contact, et est de l'ordre de 10%. Au-delà, la dispersion de la courbure est trop importante pour que la variation de courbure soit visible. Ce résultat est encourageant pour la poursuite de ce type d'expériences. En particulier, les résultats des simulations et des calculs analytiques montrent que cette variation de courbure se produit sans qu'il y ait saturation, mais pour le cas idéal du conducteur parfait. Il serait donc intéressant de vérifier expérimentalement si cette variation de courbure intervient dans la saturation pour les solutions d'électrolytes.

Un substrat beaucoup plus épais permet d'étendre la zone de variation de la courbure, au prix de l'application de tensions très élevées. Par ailleurs, une piste pour s'affranchir des problèmes liés aux électrolytes (qui permettent la pénétration du champ dans le liquide) est d'employer du mercure, qui est un métal donc un conducteur presque parfait.

Les expériences d'observation latérale de goutte posent des problèmes d'interprétation très près de la ligne triple, à cause de la présence d'artéfacts liés à la taille des pixels, et qui impliquent de commencer l'analyse environ 20 pixels au-dessus de la ligne de contact. Une alternative pour la technique d'observation serait à chercher du côté de techniques telles que l'AFM (*Atomic Force Microscopy*, microscope à force atomique). Cette technique, basée sur la mesure d'interactions entre une sonde (dont la pointe est de taille nanométrique) et un substrat a été employée avec succès pour la mesure de profils de liquides [44]. Elle permet une résolution micronique pour la mesure de profils. Toutefois, la mise en œuvre de cette technique nécessite une étude à part entière. En effet, concilier AFM et électromouillage n'est pas trivial car le champ électrique intervient également dans la mesure par AFM.

## Troisième partie

# Modification de forme de goutte induite électriquement



# Chapitre 6

## Présentation générale

### 6.1 Contexte et motivations

Dans la première partie de cette thèse, nous avons cherché à élucider les mécanismes fondamentaux du phénomène d'électromouillage, qui sont encore loin d'être compris en totalité malgré de récents progrès concernant le comportement à la ligne triple. Notre démarche est maintenant différente. En effet, nous cherchons à tirer parti des propriétés de l'électromouillage pour des problèmes liés au mouillage classique. Ces propriétés remarquables sont de pouvoir modifier de façon continue et réversible le mouillage d'un liquide conducteur sur un solide. Il est particulièrement intéressant d'envisager les situations expérimentales nécessitant de changer le mouillage sur des zones particulières du substrat. Deux exemples sont décrits ci-dessous.

Le premier exemple concerne l'étude du démouillage de film instable [45–50]. Un film instable sur un solide peut démouiller selon plusieurs mécanismes :

1. Démouillage spinodal : des instabilités de la surface sont amplifiées, et le démouillage se produit lorsque l'amplitude des variations atteint l'épaisseur du film. Les motifs de démouillage qui apparaissent sur le solide présentent une longueur d'onde particulière dans l'espace de Fourier.
2. Démouillage hétérogène : le démouillage est nucléé sur des défauts présents sur la surface du solide, ou par activation thermique. Les motifs créés n'ont alors aucune longueur d'onde particulière.

L'étude du démouillage hétérogène est fort active, car celui-ci se produit plus rapidement que le démouillage spinodal. De nombreux phénomènes sont observables, notamment sur le profil du film de liquide qui démouille [45, 46, 48, 49]. Des simulations existent [48, 51] pour étudier l'influence de la taille des défauts ainsi que du contraste de mouillage, mais également des expériences réelles. Les substrats présentent naturellement des défauts, mais il est parfois nécessaire de préparer des échantillons présentant des défauts préparés par l'expérimentateur pour en analyser l'influence [46].

Le second exemple concerne un domaine d'intérêt majeur du mouillage classique : l'étude de l'hystérésis de mouillage [52–58]. L'angle de contact défini par la relation de Young est un cas idéal. Expérimentalement, deux angles sont mesurés : l'angle d'*avancée*

et l'angle de *recul*, qui correspondent aux angles d'équilibre selon que la goutte est obtenue par avancée du front (poussée par une seringue par exemple) ou en rétractant le liquide. La figure 6.1 en est un exemple. Ces deux angles sont des angles d'équilibre. L'hystérésis de mouillage est la différence d'angle d'avancée  $\theta_{avancée}$  et de recul  $\theta_{recul}$ . Généralement,  $\theta_{avancée} > \theta_{recul}$ . Les différentes hypothèses pour expliquer l'origine de ce phénomène

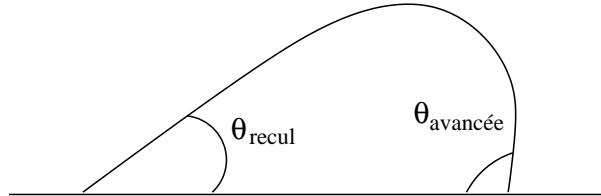


FIG. 6.1: Hystérésis de mouillage.  $\theta_{avancée}$  et  $\theta_{recul}$  sont les deux angles observés expérimentalement lors du mouvement d'une goutte.

invoquent l'existence de défauts microscopiques sur le substrat, qui ancrent la ligne de contact pendant son avancée ou son retrait [58]. Un surcoût énergétique est nécessaire pour franchir la barrière de défauts et enclencher le mouvement. L'ancrage peut être le fait d'un défaut unique ou un effet collectif. Il existe de nombreux modèles théoriques pour les défauts uniques [59] ainsi que pour l'effet collectif des défauts répartis plus ou moins aléatoirement sur le substrat [52–54].

Des simulations numériques sont également conduites, en définissant des paramètres de force d'ancrage du défaut [59–61]. Ces forces dépendent de la tension de surface, de la taille du défaut, et s'expriment comme une force de rappel élastique de la ligne de contact. Le profil du front de liquide est étudié en fonction de la densité et de la force des défauts. En particulier, des événements de type *avalanche* sont analysés [60].

Par ailleurs, des simulations sont également menées pour étudier le profil d'un front de liquide sur une surface comportant des bandes de mouillabilité alternativement forte et faible [62, 63]. L'objectif est d'étudier sur un système modèle la déformation de la ligne de contact d'un front de liquide en mouvement sur des surfaces présentant des hétérogénéités de mouillage.

Les études expérimentales [55–57] impliquant la réalisation d'échantillons présentant des défauts contrôlés existent, et apportent quelques éléments de réponse sur l'hystérésis. Ces travaux sont cependant peu nombreux et difficiles à mettre en œuvre car la réalisation expérimentale de défauts est délicate. Des expériences ont été conduites pour étudier de manière spécifique l'avancée et le recul d'un front de liquide sur une surface [64, 65]. Pour cela, l'avancée (resp. le recul) d'un liquide est généré sur un substrat présentant des défauts de mouillage de morphologies très variées (points de densité spatiale variable, confinement dans une zone de forme géométrique particulière). La dynamique et la déformation de la ligne de contact sont ainsi mesurées.

Plus généralement, le changement de forme de gouttes de liquides intervient dans de nombreux thèmes de recherche. La microfluidique, qui cherche à manipuler de petites quantités de liquide, en est un exemple. Déplacer, couper ou mélanger des gouttes à de petites échelles fait apparaître de nouveaux problèmes dus à la petite taille des gouttes

manipulées. En particulier, la scission de gouttes, cas extrême de la déformation, est difficile, car le coût énergétique pour diviser une goutte et donc augmenter sa surface est très grand. Il est donc intéressant de développer des techniques permettant d’obtenir une grande déformation de goutte par un contraste de mouillage élevé entre deux zones sur le substrat, par exemple en diminuant l’angle de contact de la goutte.

## 6.2 Défauts de mouillage

Dans les simulations, une grande variété de géométries et de contrastes de mouillage est aisément envisagée. Toutefois, expérimentalement il est difficile de créer des substrats présentant un contraste de mouillage donné, car les contrastes possibles sont limités tout simplement par les procédés disponibles pour les obtenir. D’un point de vue expérimental, les défauts peuvent être de trois types, comme le montre la figure 6.2 :

- (a) Défauts chimiques : une partie de la surface est de nature chimique et donc de tension interfaciale différente de la matrice.
- (b) Défauts physiques : la surface présente une rugosité pouvant induire un angle apparent (macroscopique) différent de l’angle microscopique.
- (c) Défauts mixtes : les deux natures précédentes sont combinées.

Ces défauts sont de taille microscopique par rapport à la goutte de liquide, mais il existe des effets de coopération entre les défauts même distants, résultant en un angle macroscopique différent de l’angle idéal de Young. On peut définir un contraste de mouillage  $\Delta\gamma = \gamma_{substrat} - \gamma_{défaut}$  entre le substrat et les défauts.

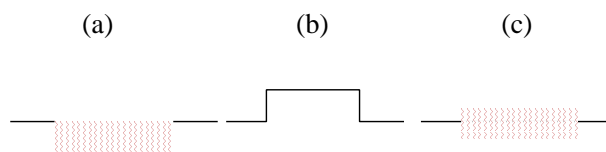


FIG. 6.2: Les trois types de défauts de mouillage : (a) défaut chimique, (b) défaut physique, (c) défaut mixte.

Dans tous les cas, de la canthotaxie (c’est-à-dire une indétermination de l’angle de contact) peut se produire [66, 67], respectivement aux arêtes des rugosités et sur les limites entre deux zones de mouillabilité différente. En effet, en ces points particuliers l’angle de contact peut prendre toute une plage de valeurs, correspondant toutes à une situation d’équilibre. La figure 6.3 illustre cet effet. Toutes les valeurs comprises entre les deux valeurs limites d’angle de contact sur chacune des zones son alors autorisées.

Un domaine où cet effet joue un rôle important est l’étude de systèmes complexes présentant des comportements de mouillage extrêmes, comme la super-hydrophobicité [68–70]. Ces comportements sont causés par une structure particulière du substrat, qui est extrêmement rugueux. À cause de la canthotaxie, l’angle apparent de la goutte est donc radicalement différent de l’angle du liquide sur un substrat plan. La qualité hydrophile ou hydrophobe est largement augmentée lorsque le solide est rugueux. L’application de l’électromouillage à ce type de structure donne lieu à des transitions morphologiques de la goutte, passant d’un état super-hydrophobe à un mouillage total [42].

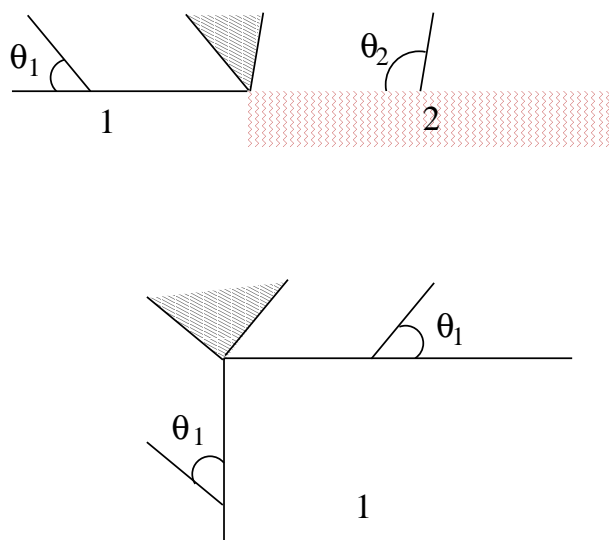


FIG. 6.3: Canthotaxie : exactement à la limite entre deux zones de mouillabilité différente (haut), ou aux arêtes des rugosités (bas), toute une plage d'angle (zone hachurée) est accessible.

La réalisation expérimentale de surfaces présentant des contrastes de mouillage entre plusieurs zones explore les pistes suivantes :

- Défauts chimiques : ils sont obtenus également par photochimie [55], ou par silanisation du substrat [46, 71]. Le dépôt d'un autre matériau sur la surface est également possible : croissance d'îlots d'oxyde sur du silicium, dépôt de résine ou d'encre [57, 58, 65]. Un masque permet de contrôler la forme et la densité de ces défauts.
- Défauts physiques : souvent appelés rugosité, ils sont obtenus par attaque photochimique du substrat recouvert d'un masque [55, 56]. La rugosité est contrôlée par le temps d'exposition (hauteur des rugosités) et la densité de trous dans le masque.
- Les masques peuvent être positifs ou négatifs, ce qui change le signe du contraste de mouillage. Afin d'augmenter le contraste des échantillons, des liquides au comportement différent sont employés sur chacun des substrats [46, 57, 71].

### 6.3 Objectifs

Une vérification expérimentale des théories concernant le démoillage hétérogène, l'hystérésis de mouillage, ou la création d'échantillons pour la microfluidique nécessite la réalisation d'échantillons avec un état de surface contrôlé : un substrat avec des défauts bien définis, physiques ou chimiques. La difficulté expérimentale de la réalisation de tels échantillons est grande, car il faut créer des contrastes de mouillage variés pour explorer une large gamme de contrastes de mouillage. De plus, les deux natures des défauts, physique et chimique, se conjuguent souvent.

L'électromouillage permet de contrôler de façon continue, réversible et sur une large gamme ( $50 - 110^\circ$ ) l'angle de contact d'un liquide sur un solide. Son efficacité à manipuler efficacement des gouttes a déjà été prouvée [8–11, 72, 73]. Ainsi, un principe couramment

employé en microfluidique est de créer des gradients de tension de surface en activant successivement des électrodes voisines disposées sur un réseau, mais nous voulons aller plus loin.

Notre objectif est de créer des substrats permettant de modifier non seulement la mouillabilité de défauts (zones minoritaires) mais également celle de la matrice (zone majoritaire, ou fond), afin de montrer que cet effet peut être une solution expérimentale pour créer des surfaces présentant des contrastes de mouillage (aussi bien positifs que négatifs) adaptables au cours de l'expérience, et variant sur une plage relativement grande. L'avantage de tels défauts serait d'être décorrélés de l'état initial de surface. Cela permettrait d'obtenir l'équivalent de défauts exclusivement chimiques.

Pour créer des échantillons présentant des zones de mouillabilité différente grâce à l'électromouillage, il faut nécessairement envisager des géométries d'électrodes non triviales, donnant lieu à des champs électriques dont le calcul est plus complexe que pour le condensateur plan. Un exemple est le calcul pour un réseau d'électrodes adjacentes [74]. Nous proposons une nouvelle géométrie d'électrodes ainsi que les calculs de champ électrique correspondants, permettant de créer un substrat présentant un contraste de mouillage ajustable, aussi bien positif (défaut mouillant) que négatif (défaut non mouillant), et tel que l'on puisse faire varier de façon indépendante la tension de surface effective sur le fond et le défaut.

# Chapitre 7

## Principe

### 7.1 Le condensateur bicouche

En électromouillage, la tension interfaciale eau/isolant est réduite lorsque le champ électrique est appliqué entre le liquide et la contre-électrode. Une solution pour créer deux zones de mouillage est de graver des trous dans l'électrode, ou de lui donner une forme particulière comme l'illustre la photo 7.1, où la contre-électrode a une forme de croix avec des bras d'environ 3 mm de large. Lorsque la tension électrique est appliquée,

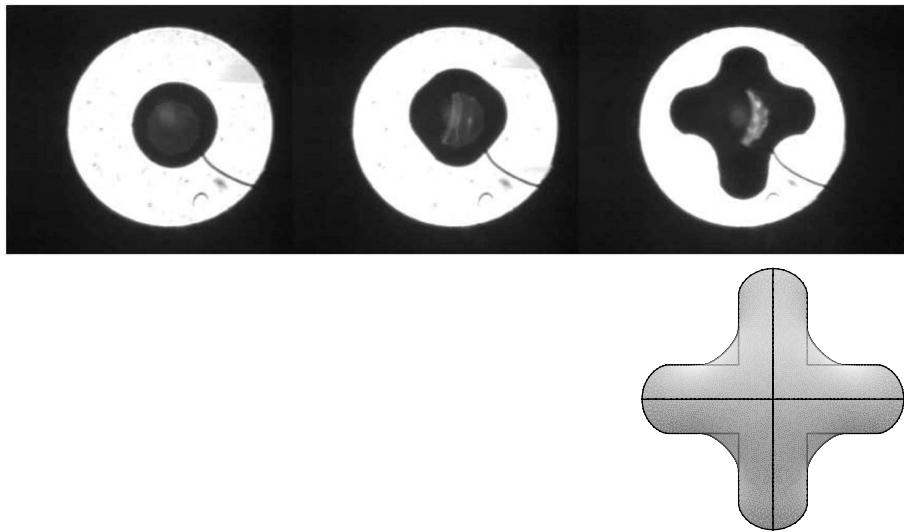


FIG. 7.1: Électromouillage eau dans air sur une électrode gravée en forme de croix. En haut photo prise pendant l'expérience. L'isolant est une lamelle de verre de  $170\ \mu\text{m}$  avec une couche de Teflon AF déposée à la tournette pour la rendre hydrophobe, et les tensions appliquées sont de 0, 514 et 1000 V. L'échelle approximative est de 3mm pour la largeur des bras de la croix. En bas : simulation avec Surface Evolver, pour  $\theta_{fond}=100^\circ$  et  $\theta_{croix}=30^\circ$ .

la tension interfaciale est réduite uniquement sur la zone en regard de l'électrode, et est inchangée ailleurs. La seconde figure est le résultat d'une simulation de forme de goutte posée sur un substrat présentant deux bandes perpendiculaires mouillantes, réalisé avec Surface Evolver. Les formes obtenues sont qualitativement identiques.

Un tel échantillon reproduit exactement le type de défauts classiques décrits au chapitre précédent, car il n'autorise qu'un seul type de contraste de mouillage : mouillant ou non mouillant, selon que les trous ou l'électrode sont majoritaires.

Notre objectif est d'obtenir des échantillons présentant des défauts de mouillage dont le contraste est contrôlable à volonté, aussi bien positif (défaut mouillant) que négatif (défaut non mouillant), et tel que l'on puisse faire varier de façon indépendante la tension de surface effective sur le fond et le défaut. Pour cela, nous avons développé des échantillons avec deux contre-électrodes, constituant ainsi des condensateurs bicouches. Le principe d'un condensateur bicouche est présenté figure 7.2.

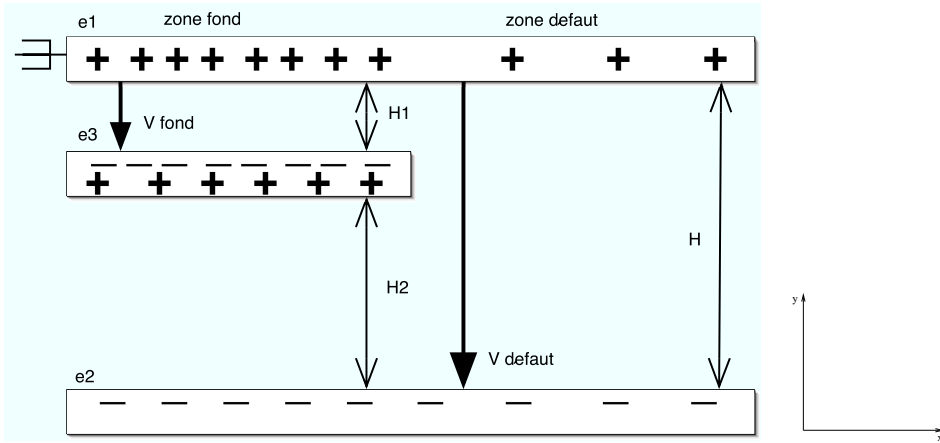


FIG. 7.2: Schéma de principe du condensateur bicouche. Le condensateur est formé de deux plans conducteurs infinis  $e_1$  et  $e_2$ , entre lesquels est intercalé un conducteur semi-infini  $e_3$ . L'électrode du dessus est à la masse, et les deux électrodes sont aux potentiels indépendants  $V_{fond}$  et  $V_{défaut}$ .

Dans ce cas, un unique défaut linéaire est considéré. Selon que le liquide conducteur est en regard de l'électrode du bas  $e_2$  (zone défaut) ou de l'électrode gravée  $e_3$  (zone fond), la tension de surface effective dépend du potentiel appliqué à ladite électrode. L'électrode  $e_1$  représente en réalité le liquide conducteur utilisé lors des expériences. Cela permet donc de créer un échantillon unique afin d'explorer une gamme de contrastes plus large, avec des défauts plus ou moins mouillants que le substrat.

Le contraste de mouillage entre les zones fond et défaut est défini par :

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \gamma_{fond} - \gamma_{défaut} \\ \Delta\gamma &= \frac{1}{2} (\mathcal{C}_{fond} V_{fond}^2 - \mathcal{C}_{défaut} V_{défaut}^2) \end{aligned} \quad (7.1)$$

avec  $\mathcal{C}_{fond}$  et  $\mathcal{C}_{défaut}$  la capacité par unité de surface du condensateur formé par l'électrode  $e_1$  et respectivement  $e_3$  et  $e_2$ . Le contraste peut être positif (défaut mouillant), négatif (défaut non mouillant). Il est possible en théorie d'annuler ce contraste pour le choix suivant de tensions :

$$\frac{V_{fond}}{V_{défaut}} = \sqrt{\frac{\mathcal{C}_{défaut}}{\mathcal{C}_{fond}}} \quad (7.2)$$

## 7.2 Champ électrique dans l'échantillon

Le calcul précédent ne prend toutefois pas en compte les effets de bord du système. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il existe des effets de pointe très importants localisés près de la ligne triple. On suppose que le système est à 2 dimensions (translation infinie dans la troisième direction). En toute rigueur, il convient donc d'intégrer exactement l'énergie électrostatique sur le volume de solide diélectrique sous la goutte, puis de le diviser par la surface, pour se ramener en unités d'énergie par unité de surface. L'intégrale se réduit donc à une intégrale sur la hauteur de solide sous la goutte, pour chaque abscisse  $x$ . La tension de surface effective eau/solide s'écrit alors

$$\gamma_{ES}^{eff}(x) = \gamma_{ES} - \frac{1}{2} \int_{H_i} E(x,y) D(x,y) dy \quad (7.3)$$

avec  $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E$ . Afin de pouvoir calculer la valeur de la tension de surface effective en chaque point de la surface de l'isolant, il faut donc connaître exactement le champ électrique  $E$  dans l'échantillon. Nous avons calculé l'expression exacte du champ pour la géométrie présentée plus haut, mais également pour deux situations particulières où l'électrode supérieure est également tronquée. Par la suite, nous appellerons  $V_f$  et  $V_d$  les potentiels appliqués respectivement au fond et au défaut.

### 7.2.1 Calcul exact du champ

Dans ce premier modèle, nous considérons le cas où l'eau recouvre toute la surface. Cela correspond au cas où l'électrode supérieure est infinie, comme le montre le schéma 7.2. La première étape consiste à utiliser le théorème de superposition afin de séparer le problème (a) en 2 problèmes (b) et (c) aisément solubles, comme le montre la figure 7.3. La seconde étape consiste à calculer le champ dans chaque sous-système. Le sous-système

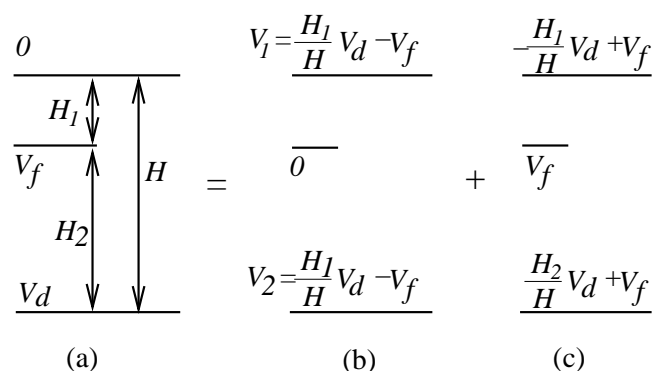


FIG. 7.3: Théorème de superposition : le champ électrique dans la configuration (a) est la somme des champs électriques dans les configurations (b) et (c). (b) correspond à la transformation conforme traitée plus loin, et (c) correspond à une situation de champ uniforme, égal à  $E_y = V_d/H$ .

(c) est trivial car il correspond à un champ uniforme entre deux plans infinis. Le sous-système (b) nécessite l'emploi d'une transformation conforme.



La transformation conforme  $w(z)$  est une fonction analytique qui transforme le plan  $(x, y)$  dans l'espace réel en un plan  $(u, v)$ , avec  $z = x + iy$  et  $w = u + iv$ .  $z(w)$  est la fonction réciproque, qui permet de revenir dans l'espace réel.  $u \in ]-\infty, +\infty[$  et  $v \in [0, \pi]$  paramètrent  $(x, y)$  et le potentiel  $V$ . La transformation conforme pour le système (b),

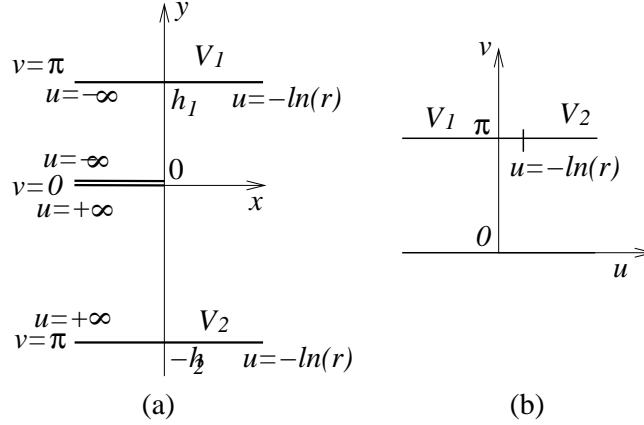


FIG. 7.4: Transformation conforme : (a) est le système réel, et (b) la transformation conforme.  $V_1$  et  $V_2$  ont été définis sur la figure 7.3.

résumée sur la figure 7.4, s'écrit :

$$z(w) = -\frac{1}{\pi} [h_2 \ln(h_2 + h_1 e^w) + h_1 \ln(h_1 + h_2 e^{-w})] \quad (7.4)$$

soit sous une forme compacte

$$z(w) = -\frac{h_2}{\pi} \left( w + (1+r) \ln \left[ r + \frac{e^{-w}}{1+r} \right] \right) \quad (7.5)$$

avec

$$h_{1,2} = \frac{H_{1,2}}{H} \quad (7.6)$$

$$r = \frac{H_1}{H_2} \quad (7.7)$$

$z(w)$  est une représentation paramétrique du système. On a donc :

- $v = 0, u \in ]-\infty, +\infty[$  décrit la contre-électrode semi-infinie

$$y = \Im(z) = 0 \quad (7.8)$$

$$x = \Re(z) \leq 0 \quad (7.9)$$

- $v = \pi$  : la situation est plus compliquée, selon que  $u \rightarrow +\infty$  ou  $u \rightarrow -\infty$ . On a :

- $z_{u \rightarrow +\infty} \rightarrow -\frac{1}{\pi} [h_2 \ln(h_1 e^u e^{i\pi}) + h_1 \ln(h_1)]$

$$\Rightarrow y = \Im(z) = -h_2 \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} \circ z_{u \rightarrow -\infty} &\rightarrow -\frac{1}{\pi} [h_2 \ln(h_2) + h_1 \ln(h_2 e^{-u} e^{-i\pi})] \\ &\Rightarrow y = \Im(z) = h_1 \end{aligned} \quad (7.11)$$

$v = \pi$  décrit donc les deux électrodes infinies pour différentes valeurs de  $u$  :

- $u \in ] \ln r, \infty[$  pour l'électrode inférieure
- $u \in ] -\infty, \ln r[$  pour l'électrode supérieure

Le champ électrique pour le système (b) est :

$$E_x - iE_y = \frac{i}{dz/dw} (h_1 V_d - V_f) \frac{1}{\pi H} \quad (7.12)$$

$$= -i \frac{V_f}{H_1} \left( \frac{r e^w + 1}{e^w - 1} \right) \left( \frac{H_1 V_d}{H V_d} - 1 \right) \quad (7.13)$$

En ajoutant le champ uniforme  $E_y = V_d/H$  obtenu pour le système (c), on obtient :

$$\begin{aligned} E_x - iE_y &= -i \frac{V_f}{H_1} \frac{1 - r R e^{u+iv}}{1 - e^{u+iv}} \\ \text{avec } R &= \frac{V_d - V_{fond}}{V_f} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Nous désirons calculer l'intégrale du champ sur  $y$  pour tout  $x$  fixé. La condition  $x$  constant donne donc une relation  $u(v)$  entre  $u$  et  $v$ , qui se calcule en écrivant  $dx = 0$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv = 0 \quad (7.15)$$

puis en intégrant la relation  $du/dv$  ainsi obtenue. Le calcul de cette relation est fastidieux mais ne présente aucune difficulté, et nous ne le reproduisons pas ici. En vertu de cette relation, on peut écrire l'intégrale comme :

$$\int E^2(x, y) dy = \frac{V_{fond}^2}{\pi r H} \int_0^\pi \frac{e^{-u} - 2rR \cos v + (rR)^2 e^u}{\sin v} du(v) \quad (7.16)$$

Pour obtenir l'excès d'énergie dû à l'effet de pointe  $\delta\gamma$ , le calcul de l'intégrale 7.16 doit être effectué numériquement, du fait de la relation entre  $u$  et  $v$ . L'expression approchée pour  $x \ll H$  s'écrit :

$$\delta\gamma(x) \sim \varepsilon_0 \varepsilon_r V_{fond}^2 \frac{(1 - rR)^2}{4\pi r H} \ln \left[ \frac{2\pi x (1 + r)^2}{rH} \right] + cst \quad (7.17)$$

L'effet de pointe favorise le mouillage de l'eau le long du bord du défaut. La faible divergence logarithmique de la tension interfaciale est en réalité limitée par l'épaisseur finie de l'électrode. Ce calcul montre également que le saut de tension de surface effective se produit sur une zone de la taille de l'épaisseur totale de l'isolant.

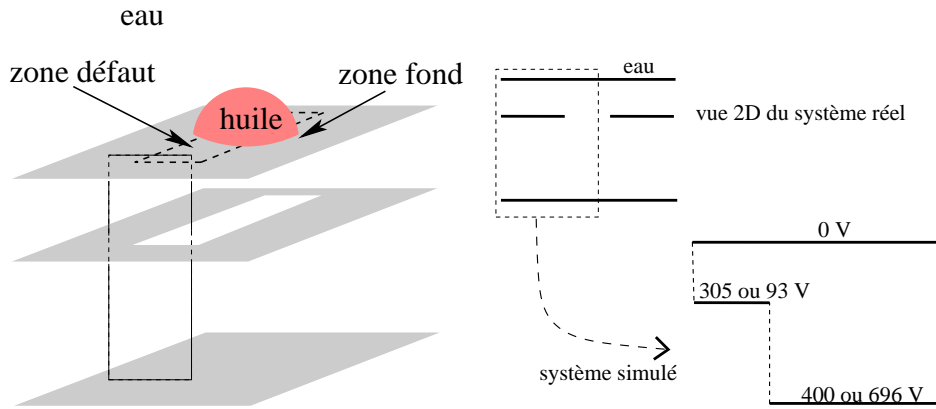


FIG. 7.5: Géométries simulées avec Matlab, pour un défaut mouillant et non mouillant, avec la vue schématique de l'expérience correspondante. À gauche, vue 3D de la cellule. Le trait noir indique l'endroit de la coupe 2D représentée à droite, avec le système simulé correspondant.

## 7.2.2 Simulations numériques

Des simulations numériques de ce système sous Matlab donnent également un aperçu des équipotentiellles et de l'étendue de l'effet de pointe. La géométrie des systèmes simulés est présentée figure 7.5.

Le trait noir représente l'endroit où le système est simulé en 2D. Par symétrie, seule une moitié du système est simulée. On considère donc non pas une électrode avec un trou entre deux plans infinis, mais une électrode semi-infinie entre deux plans, correspondant à la partie gauche du système réel. Le système réel s'obtient en effectuant une symétrie par rapport à l'axe  $y$ .

Le système consiste en une électrode représentant le fond, une électrode représentant le défaut, et une électrode représentant l'eau. Le rapport des hauteurs a été choisi égal à 0.43, ce qui correspond à la valeur expérimentale du rapport des capacités des échantillons avec film de teflon collé que nous allons décrire au chapitre suivant. Les potentiels choisis sont résumés dans le tableau 7.1.

Type de défauts	$V_f$	$V_d$
mouillant	305 V	400 V
non mouillant	93 V	696 V

TAB. 7.1: Paramètres choisis pour les simulations sous Matlab

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  vaut 1 partout par souci de simplicité. Les équipotentiellles obtenues sont présentées sur la figure 7.6.

Nous avons considéré là un cas extrême : l'électrode supérieure infinie, qui correspond à l'eau loin de la goutte. Cependant, l'électrode supérieure peut être tronquée au niveau du défaut. Pour un défaut mouillant, l'huile fait une excroissance, il n'y a donc plus d'eau au-dessus de l'électrode du défaut. C'est le contraire qui se produit pour le défaut non mouillant, où l'huile rentre. La figure 7.7 est un illustration en 3D de ces deux situations. Le trait noir représente l'endroit où le système est simulé en 2D. La figure 7.8 montre les équipotentiellles résultantes pour chacun des cas de la figure 7.7. Comme nous l'avons vu

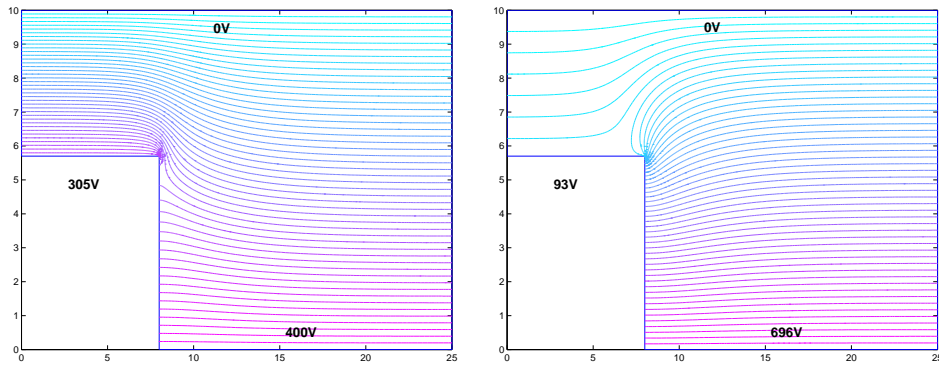


FIG. 7.6: Équipotentiels simulés avec Matlab, pour un défaut mouillant (gauche) et non mouillant (droite).

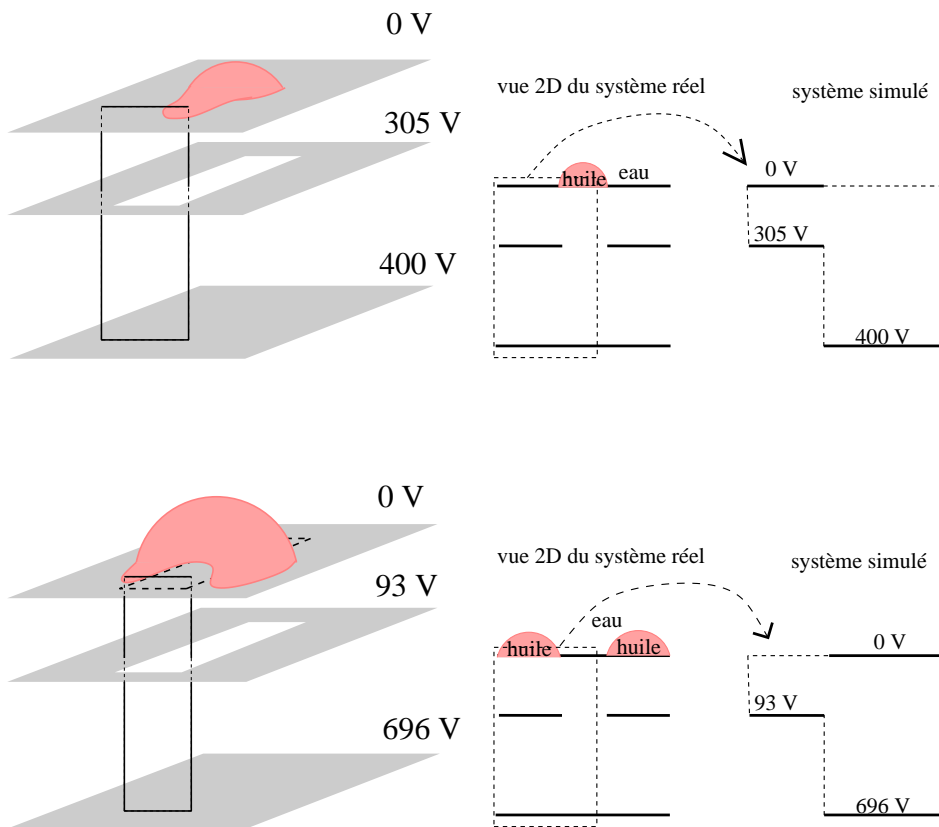


FIG. 7.7: À gauche, vue 3D de la situation pour les cas mouillant et non mouillant. Le trait noir indique l'endroit de la coupe 2D représentée à droite, avec le système simulé correspondant.

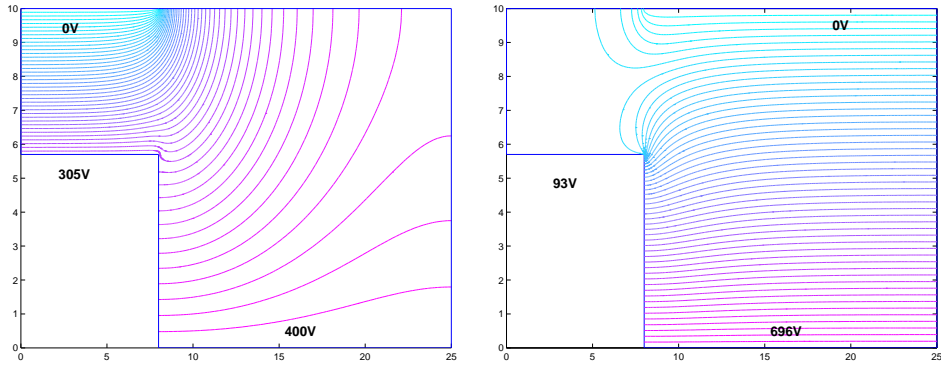


FIG. 7.8: Équipotentiels obtenus avec Matlab, pour un défaut mouillant et non mouillant, pour une électrode supérieure tronquée.

au début du paragraphe, la tension de surface effective eau/solide s'écrit

$$\gamma_{ES}^{eff}(x) = \gamma_{ES} - \frac{1}{2} \int_{H_i} E(x,y)D(x,y)dy$$

avec  $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ . L'intégrale du champ électrique a été effectuée sur les résultats obtenus avec Matlab, et les résultats obtenus sont présentés figure 7.9. Nous avons pu également calculer l'excès d'effet de pointe dans les zones proches du défaut décrites sur la figure 7.7. Comme on peut le constater, l'effet de pointe est un peu plus prononcé dans le cas de l'électrode tronquée, surtout pour le défaut mouillant.

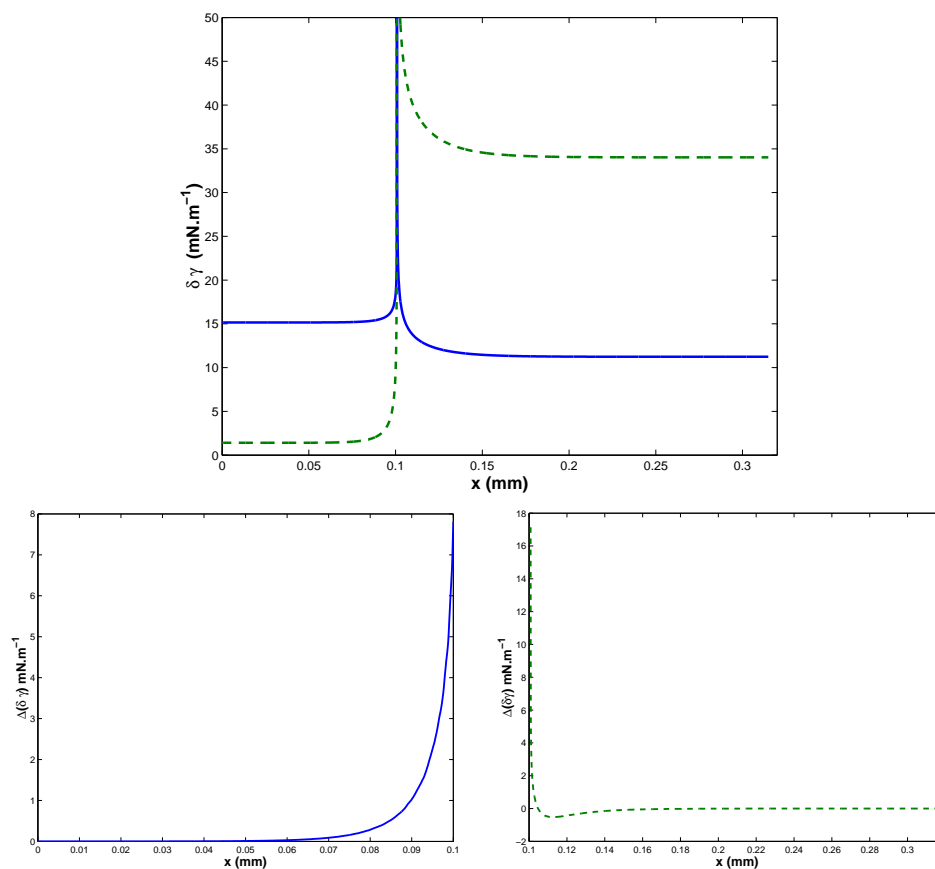


FIG. 7.9: Tension de surface effective calculée avec Matlab, pour un défaut mouillant (trait bleu) et non mouillant (pointillés verts). Sur la seconde ligne est représenté l'excès d'effet de pointe dans le cas de l'électrode supérieure tronquée, pour un défaut mouillant (trait bleu, gauche) et non mouillant (droite, pointillés verts).

# Chapitre 8

## Dispositif expérimental

### 8.1 Échantillons

Le système total est en fait composé de la superposition des conducteurs dessinés sur la figure 7.2 et de son symétrique par rapport à la verticale. Cela définit un bicondensateur tel que entre deux plans infinis est intercalé un conducteur avec un trou.

Le condensateur bicouche est composé de deux lames de verre recouvertes d'ITO (indium tin oxide), un conducteur transparent de  $500 \text{ \AA}$  d'épaisseur et de résistance surfacique  $70\Omega$ . La première lame est épaisse (1 mm) et sert de support. La seconde est fine ( $170\mu\text{m}$ ), et contient le défaut linéaire ( $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ) réalisé par lithographie standard :

- (1) Les masques sont dessinés avec le logiciel de dessin technique Autocad, puis imprimés sur transparents
- (2) Une résine négative est déposée sur les lamelles fines de verre à la tournette.
- (3) Les échantillons sont exposés aux UV avec les masques préparés en (1), puis développés.
- (4) L'ITO est attaqué par un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$
- (5) L'excès de résine est rincé à l'acétone.

Les lamelles contenant le défaut gravé sont collées sur les lames support par de l'Araldite 2020 (colle époxy transparente). Afin de pouvoir accéder au contact sur chaque couche d'ITO, nous avons choisi des lamelles de diamètre inférieur aux lames, et nous les collons légèrement décentrées.

La couche supérieure d'isolant a été obtenue par deux méthodes différentes :

- (i) Collage de film de teflon de  $25\mu\text{m}$  d'épaisseur ( $\epsilon_r = 1.9$ ). Le collage est réalisé dans une étuve à  $60^\circ$  pour assurer la prise rapide de l'époxy 2020. Le plaquage du film est obtenu par de l'azote sous pression. Le schéma général est donné figure 8.1. Ce procédé fournit un film de teflon épais et très hydrophobe, mais la qualité de surface n'est pas optimale et présente des rugosités visibles à l'œil nu.
- (ii) Dépôt de  $10\mu\text{m}$  de parylène C ( $\epsilon_r = 3.15$ ) par CVD<sup>3</sup> (*chemical vapour deposition*), suivi d'un dépôt de teflon d'environ  $100\text{\AA}$  à la tournette (AF1600, DuPont, solution

---

<sup>3</sup>dépôt réalisé au LETI dans le groupe de Yves Fouillet

diluée à 0.1%, dépôt à 1000 tours/minute). Le parylène C est un excellent isolant électrique (tension de claquage  $224\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$  contre  $21\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$  pour le teflon). La couche fine de teflon permet d'avoir une surface très hydrophobe, sans modifier les propriétés électriques. L'état de surface est meilleur pour cette technique.

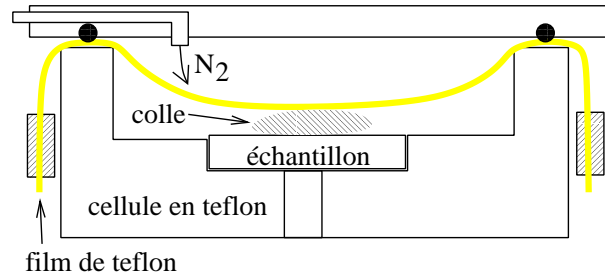


FIG. 8.1: Principe du collage du film de Teflon. Le film est plaqué de manière uniforme sur les lames de verre par la pression générée par une bouteille d'azote.

Le principe de la CVD est le suivant :

1. la poudre de dimère est vaporisée dans un four.
2. la vapeur de dimère est transformée en vapeur de monomère réactif dans un second four à pyrolyse.
3. le monomère se condense et polymérise sur les substrats sous vide à température ambiante, assurant un revêtement conforme de la surface, sans trous. Un bras froid assure le captage de la matière en excès.

Ce processus se déroule à température ambiante et ne nécessite pas de recuire l'échantillon. Selon la technique, les capacitances obtenues par mesure directe sont de  $4.4.10^{-7}\text{F}.\text{m}^{-2}$  pour la lamelle de verre et  $6.3.10^{-7}\text{F}.\text{m}^{-2}$  pour le film de teflon.

Le système envisagé est huile dans eau (bromododécane, densité 1.048,  $\gamma_{\text{huile}/\text{eau}} = 30\text{mN}.\text{m}^{-1}$  et une solution de sulfate de sodium, densité 1.048, concentration molaire  $M=0.39\text{mol}.\text{L}^{-1}$ ). Lors d'expériences d'électromouillage, les gouttes peuvent se déplacer très aisément car une inhomogénéité de surface crée des gradients de champ électrique. Une couronne hydrophile est réalisée par attaque chimique au Tetra-Etch(Gore) afin de piéger la goutte d'huile au départ de l'expérience. Le teflon exposé au Tetra-Etch pendant une minute devient hydrophile.

L'échantillon ainsi que la cellule sont représentés schématiquement figure 8.1.

La cellule est en teflon massif. Le joint entre la base et le couvercle est assuré par l'hydrophobicité du teflon. La couronne hydrophile est représentée en vert. Le dispositif, transparent, est éclairé par dessous et observé par dessus à l'aide d'une caméra CCD. La lamelle de verre empêche la formation du ménisque qui déformerait l'image. Les contacts  $V_f$  et  $V_d$  sont obtenus par des vis montées sur ressort, pour assurer le bon contact électrique. Le contact de la masse est réalisé par un anneau en laiton.

Une partie des expériences a également été réalisée dans un tube de verre d'environ 1cm de haut collé sur la surface teflonnée qui recouvre l'empilement de lamelles, après un traitement au Tetra-Etch. Dans ce cas, la masse est une électrode de platine plongeant dans l'eau.



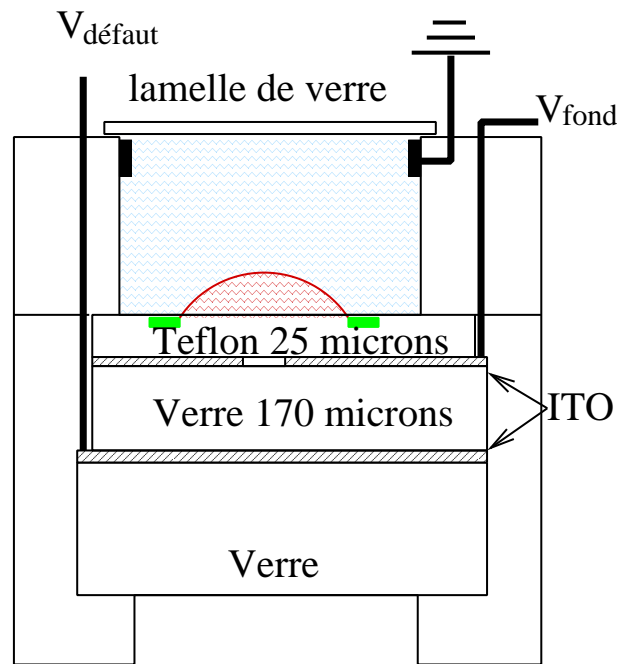


FIG. 8.2: Schéma de l'échantillon condensateur bicouche dans sa cellule. La cellule est en teflon massif. Le joint entre la base et le couvercle est assuré par l'hydrophobicité du teflon. La couronne hydrophile est représentée en vert. Le dispositif, transparent, est éclairé par dessous et observé par dessus à l'aide d'une caméra CCD. La lamelle de verre empêche la formation du ménisque qui déformerait l'image.

## 8.2 Principe d'observation

L'échantillon, transparent, est placé sur un banc d'observation par strioscopie inverse. Ce procédé repose sur la déviation par la goutte de rayon lumineux initialement parallèles. Cela permet d'observer les déformations de la goutte grâce au contraste obtenu entre le substrat plan, qui apparaît blanc, et la goutte – noire. Le principe est présenté figure 8.3.

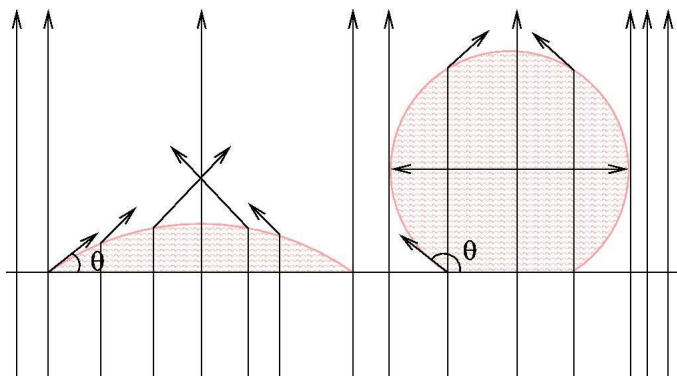


FIG. 8.3: Principe d'observation de la goutte.

Lors d'une expérience d'électromouillage traditionnelle sans défauts, donc axisymétrique, l'angle de contact peut être obtenu à partir de la mesure de la surface apparente

de la goutte, connaissant son volume. Les liquides ont été choisis de densités voisines  $d = 1.048 \pm 3 \times 10^{-3}$ , ce qui donne une longueur capillaire très grande ( $\kappa^{-1} \simeq 3$  cm). La goutte prend alors la forme d'une calotte sphérique et de simples considérations géométriques permettent de calculer l'angle de contact connaissant le volume et la surface apparente. Deux cas se présentent :

1. Angle de contact inférieur à  $90^\circ$  : la surface apparente est la surface de contact de la goutte sur le substrat, et on a [19]

$$\begin{aligned} \cos \theta &= -1 + \frac{\alpha^2}{\beta} + \frac{\alpha\beta}{4 + \alpha^3} & (8.1) \\ \text{avec } \alpha &= \frac{S}{\pi^{1/3} \left(\frac{3}{2}\mathcal{V}\right)^{2/3}} \\ \text{et } \beta &= \left(16 + 8\alpha^3 + \alpha^6 + 2(4 + \alpha^3)^{3/2}\right)^{1/3} \end{aligned}$$

2. Angle de contact supérieur à  $90^\circ$  : la surface apparente est la surface équatoriale de la goutte , et on a [75]

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{-x_0 + \sqrt{\Delta}}{2} & (8.2) \\ x_0 &= 2 \cos \left( \frac{1}{3} \arctan \frac{\sqrt{4 - q^2}}{q} \right) \\ q &= \left( 2 - \frac{3\mathcal{V}\sqrt{\pi}}{S^{3/2}} \right) \\ \Delta &= x_0^2 + 4 \frac{q}{x_0} \end{aligned}$$

Ce calcul est développé dans l'annexe B. Lorsque la surface apparente est la surface équatoriale, les incertitudes sur la mesure de surface sont beaucoup plus grandes car la surface est hors du plan focal d'observation.

# Chapitre 9

## Résultats et discussion

### 9.1 Expériences réalisées

#### 9.1.1 Annulation du défaut

L'objectif de l'annulation du défaut était d'une part de vérifier la validité du modèle, et de caractériser le comportement de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée. Une rampe de tension croissante et décroissante a été appliquée au système en ajustant les tensions des deux voies pour ne plus voir de défaut. Le rapport expérimental d'annulation de défaut est  $\frac{V_d}{V_f} = 2.3$  pour le film de teflon, et de 6.9 pour parylène+teflon. Le diaporama 9.1 présente les photos de la goutte pendant une expérience typique sur film de teflon collé, avec les rampes de tension correspondantes. La forme de la goutte est bien circulaire au cours de cette expérience, le défaut est bien annulé par le choix judicieux du rapport de tensions.

Le graphe 9.2 présente la variation d'angle de contact en fonction de la tension, obtenue à partir des expériences d'annulation du défaut. À faible tension, l'angle ne varie pas car la goutte est ancrée sur la couronne hydrophile avec un angle de contact  $\theta_0$ . Lorsque la tension appliquée est telle que l'énergie électrostatique est suffisante pour que la goutte ne soit plus ancrée, la courbe prend un comportement en  $V^2$ . L'angle de contact sature à un angle  $\theta_{sat} = 107^\circ$  environ.

Le retour présente une hystérésis d'électromouillage. Les ajustements linéaires du cosinus de l'angle en fonction de la tension pour la montée et la descente en tension ont la même pente à 10% près, mais différent par l'ordonnée à l'origine (qui correspond à l'hystérésis de mouillage proprement dit). En conséquence, l'écart entre  $\theta_{montée}$  et  $\theta_{descente}$  diminue lorsque la tension augmente. La pente de l'ajustement est de  $1.2 \times 10^{-5}$  pour le film de teflon et de  $1 \times 10^{-4}$  pour parylène+teflon.

#### 9.1.2 Création de défauts

Les diaporamas 9.4 et 9.3 présentent les photos obtenues pour des défauts mouillants et non mouillants, avec les rampes de tension correspondantes. Pour le défaut mouillant, le rapport des tensions choisi pour cette expérience est de 7.4, qui est supérieur au rapport

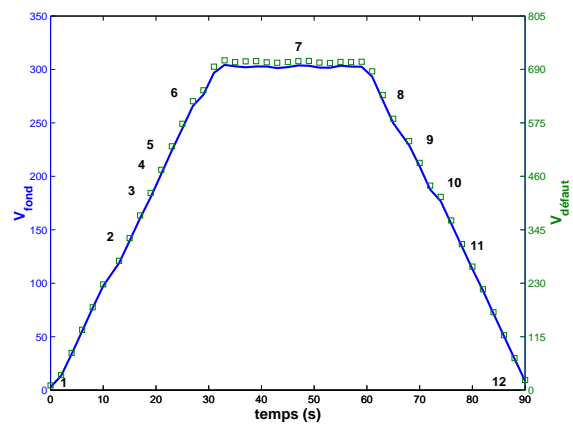
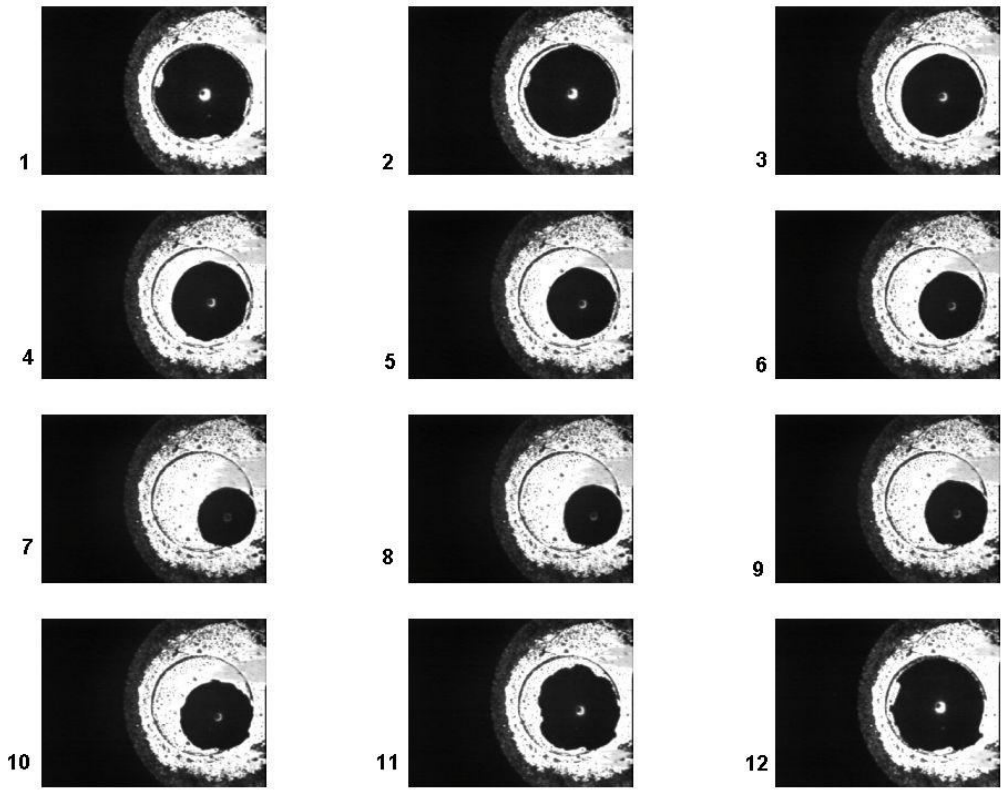


FIG. 9.1: Formes de goutte obtenues sur le film de teflon, avec un rapport des tensions  $V_{fond}$  et  $V_{défaut}$  égal à 2.3 afin d'annuler le défaut. Chaque tension est représentée sur le second graphe en fonction du temps, avec les numéros des photos correspondantes.  $V_{fond}$  : trait bleu,  $V_{défaut}$  : carrés verts.

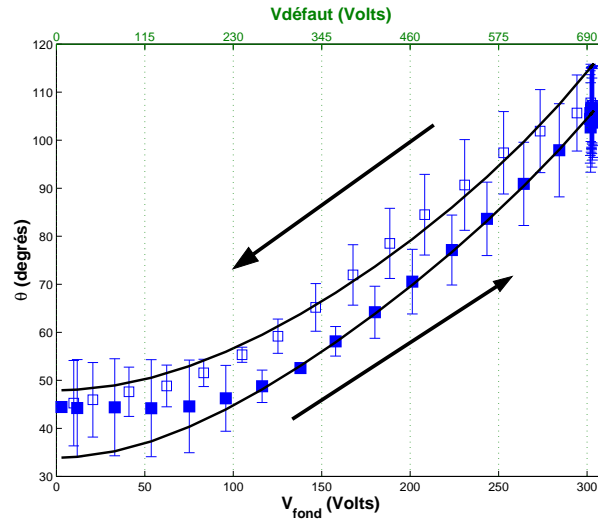


FIG. 9.2: Angles de contact de l'huile en fonction de la tension  $V_{fond}$  sur l'axe des abscisses du bas, obtenus à partir de l'expérience d'annulation du défaut. La tension  $V_{défaut}$  est portée sur l'axe des abscisses vert en haut du graphe. Les carrés sont la moyenne sur plusieurs expériences. Les lignes sont le résultat de l'ajustement linéaire de  $\cos \theta$  en fonction de  $V^2$ . Les barres d'erreur sont l'écart-type du calcul de la moyenne.

d'annulation du défaut . Les photos présentent clairement des gouttes avec des oreilles sortantes, le défaut étant plus mouillant que le fond. Pour le défaut non mouillant, le rapport des tensions choisi pour cette expérience est de 1.2, ce qui est inférieur au rapport d'annulation du défaut. Les photos présentent clairement des gouttes avec des oreilles rentrantes, le défaut étant moins mouillant que le fond.

Il est donc possible de déformer la goutte afin de faire apparaître ou rentrer des oreilles. Les expériences réalisées sur parylène+teflon donnent des résultats similaires. L'influence du substrat est donc négligeable, mis à part la gamme de variation d'angle de contact qui dépend évidemment du substrat employé.

### 9.1.3 Combinaison de défauts

Au cours d'une même expérience, il est possible de passer successivement d'un défaut annulé à un défaut plus ou moins mouillant. Nous avons donc effectué des expériences avec des rampes de tension telles que le rapport crée un défaut annulé, puis mouillant et non mouillant. Un diaporama des photos obtenues pour un échantillon de parylène+teflon est présenté figure 9.5, avec les rampes correspondantes. Le rapport des axes des ordonnées gauche ( $V_{fond}$ ) et droit ( $V_{défaut}$ ) vaut 6.9, ce qui correspond à l'annulation du défaut. Le rapport des tensions est inférieur (respectivement supérieur) au rapport d'annulation, pour le défaut mouillant (respectivement non mouillant).

Il est donc possible pour un unique échantillon de passer continûment d'un défaut annulé à mouillant et non mouillant.

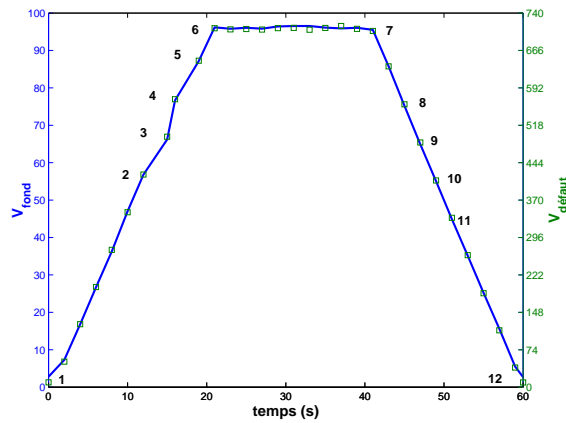
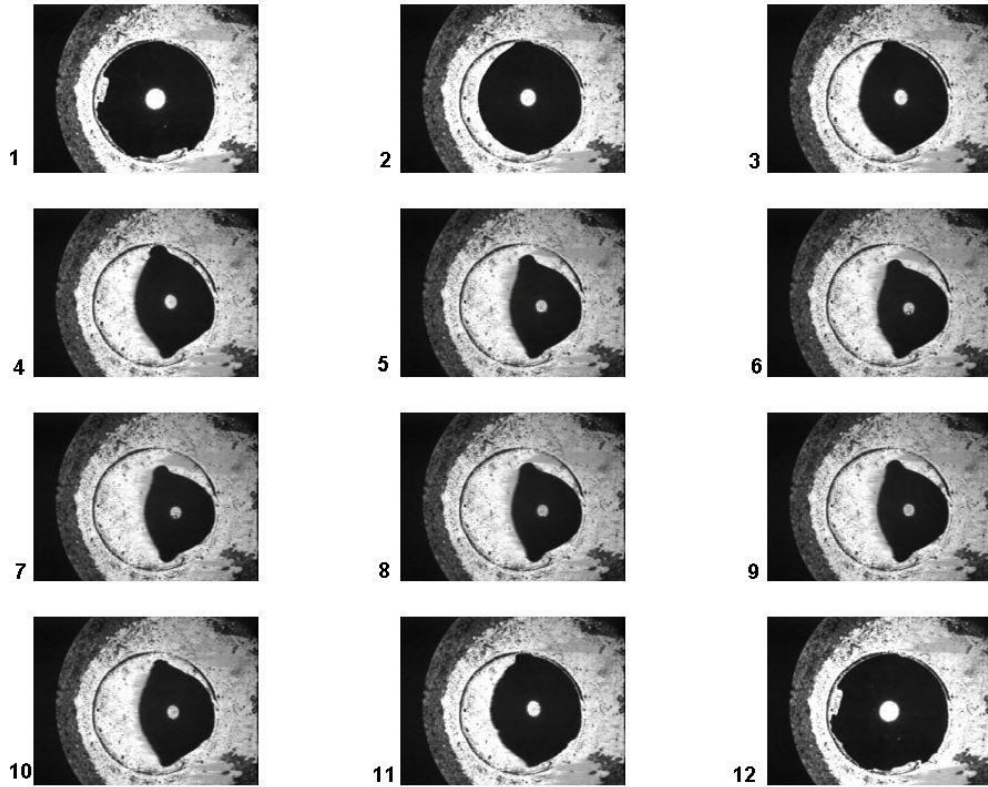


FIG. 9.3: Forme de goutte obtenues pour des défauts mouillants sur le film de teflon, avec les rampes de tension correspondantes. Le rapport des tensions a été choisi égal à 7.4. Chaque tension est représentée sur le second graphe en fonction du temps, avec les numéros des photos correspondantes.  $V_{fond}$  : trait bleu,  $V_{défaut}$  : carrés verts.

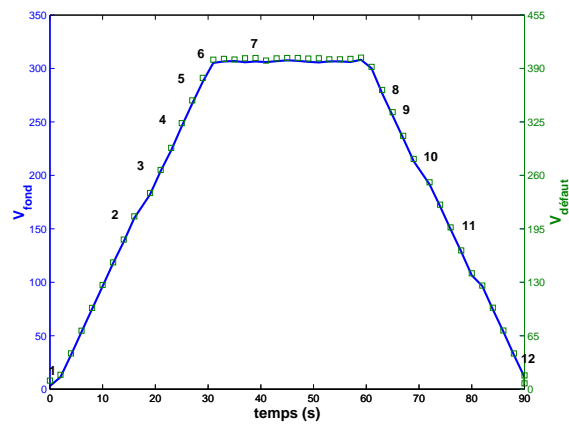
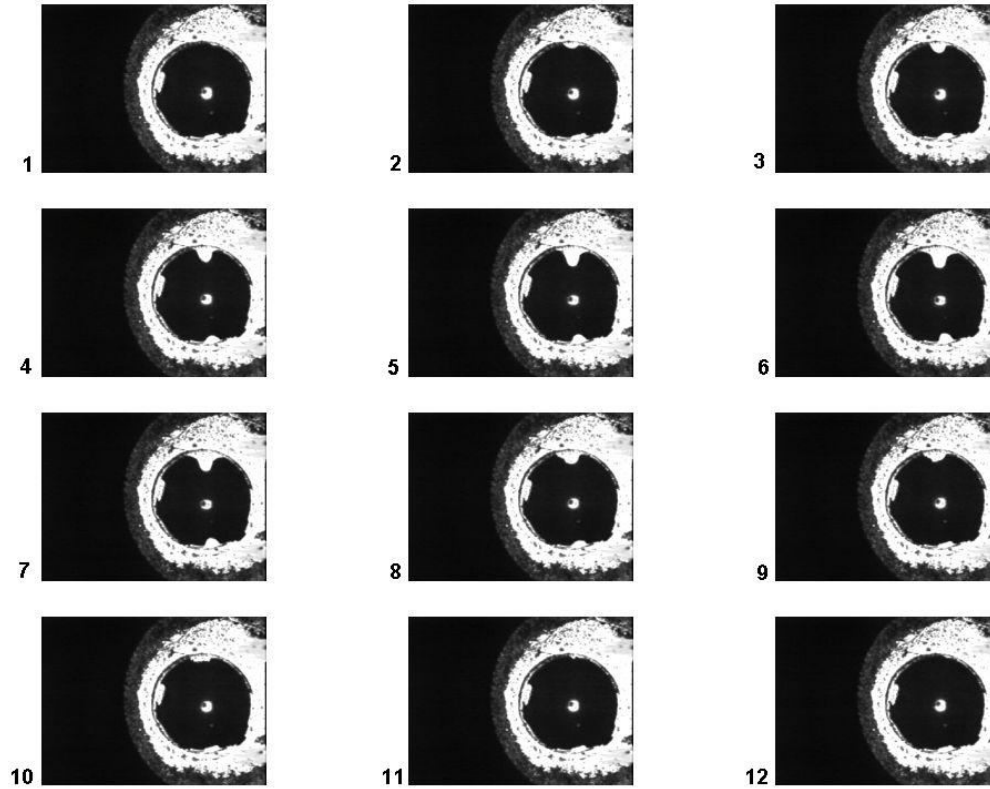


FIG. 9.4: Forme de goutte obtenues pour des défauts non mouillants pour le film de teflon, avec les rampes correspondantes. Le rapport des tensions a été choisi égal à 1.3. Chaque tension est représentée sur le second graphe en fonction du temps, avec les numéros des photos correspondantes.  $V_{fond}$  : trait bleu,  $V_{défaut}$  : carrés verts.

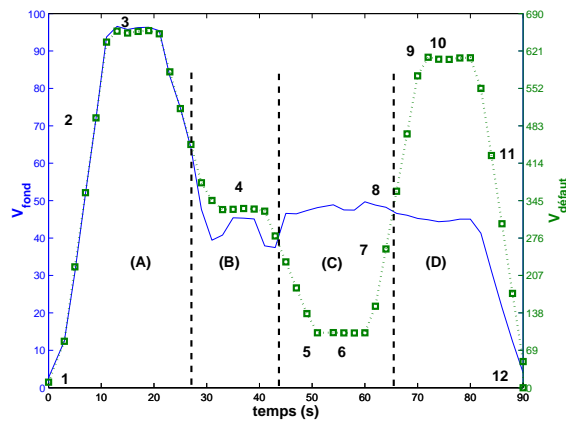
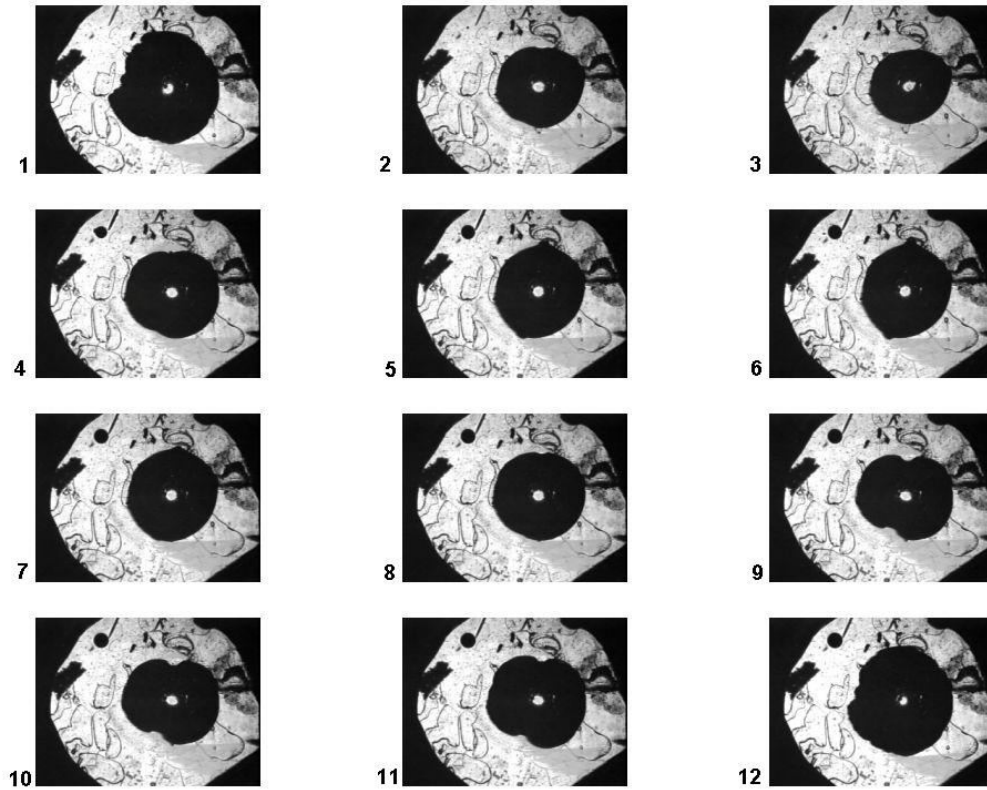


FIG. 9.5: Formes de gouttes obtenue pour le parylène+teflon, avec les rampes correspondantes. Chaque tension est représentée sur le second graphe en fonction du temps, avec les numéros des photos correspondantes.  $V_{fond}$  : trait bleu,  $V_{défaut}$  : carrés verts. L'échelle de l'axe des ordonnées pour  $V_{défaut}$  est choisie pour correspondre à l'annulation du défaut. (A) correspond à l'annulation du défaut, (B) à un défaut légèrement non mouillant, (C) un défaut mouillant et (D) à nouveau un défaut non mouillant.



### 9.1.4 Bilan

Le tableau 9.1 récapitule les contrastes de mouillage obtenus par des défauts classiques, comparés à nos résultats. Ce contraste s'exprime comme  $w = \cos \theta_{défaut} - \cos \theta_{fond}$  [55]. Les valeurs de contraste que nous avons obtenues sont calculées comme suit :

$$w = \pm(\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}) \quad (9.1)$$

$$\Rightarrow w = \pm(\cos \theta_0 - \cos \theta_{sat}) \quad (9.2)$$

Fond	défaut	liquide	contraste $w$
silane	silane	huile silicone	+1.96 [46]
Si(100)	SiO <sub>2</sub>	étain	+1.12 [55]
verre silanisé	résine	glycérol	+0.44
		hexadecane	+0.1 [71]
		huile	+0.07
verre+ polyacrilique fluoré	stylo feutre	huile silicone	+0.2 [65]
SiO <sub>2</sub>	Si(100)	étain	-1.12 [55]
Si	résine	eau+glycérol	-0.44 [65]
silane	silane	eau	-0.3 [46]
transparent	stylo feutre	hexadecane	-0.19
		heptane	-0.02 [57]
Parylène +Teflon Teflon		bromododécane dans eau	-0.67 → +0.67 -1.04 → +1.04

TAB. 9.1: Contrastes de mouillage entre le fond et le défaut

Notre dispositif permet d'obtenir toute la gamme de contrastes de mouillage entre -0.67 et 0.67 pour (parylène+teflon) et -1.04 à 1.04 pour le film de teflon collé, et ce pour un unique échantillon.

## 9.2 Comparaison avec les modèles : Surface Evolver

Grâce aux courbes d'angle de contact en fonction de la tension appliquée pour un défaut annulé, nous pouvons connaître la valeur de l'angle de contact pour les défauts mouillants et non mouillant que nous avons créés, en supposant que les effets de bord électrostatiques que nous avons calculés au paragraphe 7.2.1 sont négligeables. Afin de mettre en évidence ces effets sur la déformation de la goutte, nous proposons de comparer les formes expérimentales aux formes obtenues par simulation numérique sur un substrat présentant un contraste de mouillage. Ce contraste peut être un saut abrupt entre deux zones de mouillabilité différentes, ou une variation continue reflétant les effets de pointe d'origine électrostatique qui se traduisent par un mouillage favorisé le long du défaut. Pour réaliser ces simulations, nous allons utiliser le programme Surface Evolver.

## 9.2.1 Principe de simulation

Surface Evolver minimise une énergie (pour le cas qui nous intéresse l'énergie interfaciale du système) par le principe des éléments finis. À partir d'une forme de départ, le système évolue jusqu'à sa forme d'équilibre en maintenant le volume constant, en opérant des raffinements du maillage et des itérations de régression (de type Newton ou gradient conjugué) vers la situation d'équilibre. La gravité peut également être ajustée, mais dans notre cas celle-ci est négligeable.

Mis à part le volume, le programme prend comme paramètre d'entrée le rapport des tensions interfaciales sous la forme de l'opposé du cosinus de l'angle de contact de la goutte sur le solide. Cet angle peut dépendre de la position  $(x, y)$  sur le solide. Dans les cas qui nous préoccupent, la tension de surface ne dépend que d'une coordonnée. Nous appellerons  $e(x)$  cette énergie de surface réduite :  $e(x) = -\cos\theta(x)$ . Le principe du calcul est d'utiliser le théorème de Green pour transformer l'intégrale sur la surface en une intégrale sur le contour :

$$E = \int_S e(x) dS = \int_S \vec{\nabla} \times \vec{W} d\vec{S} = \oint_{\mathcal{L}} \vec{W} d\vec{L} \quad (9.3)$$

Il faut donc exprimer l'énergie sous la forme  $W(\vec{x})$  telle que la composante normale de  $\vec{\nabla} \times \vec{W}$  soit  $e(x)$ . Nous avons donc choisi

$$W(\vec{x}) = \begin{pmatrix} -y \cdot e(x) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

Au départ, la goutte a une forme quelconque, que nous choisissons carrée. Pour minimiser les calculs, nous exploitons les symétries du système en ne calculant la forme pour un quart de calotte, puis en appliquant deux symétries. Les longueurs sont exprimées en unités de  $(\mathcal{V}/4)^{1/3}$ .

L'objet dont on cherche la forme d'équilibre est défini de la façon suivante :

- (i) déclaration des sommets numérotés, qui définissent la forme de départ
- (ii) déclaration d'arêtes orientées par la donnée de 2 sommets
- (iii) déclaration de faces par la donnée d'une séquence algébrique d'arêtes afin que la normale de la surface pointe à l'extérieur

La séquence de commandes est choisie librement par l'utilisateur.

La syntaxe permet en outre de définir des contraintes sur les sommets, les arêtes et les faces. Ces contraintes peuvent être énergétiques ou géométriques. Comme l'énergie est calculée sur le contour de chaque face du maillage, l'énergie est exprimée comme une contrainte sur les arêtes. Ainsi dans le système qui nous intéresse, la contrainte attribuée aux arêtes qui touchent le solide ( $z = 0$ ) est l'énergie définie par le vecteur 9.4.

Les contraintes géométriques sont nécessaires pour assurer la bonne évolution du système. Les arêtes qui constituent le dessous de la goutte sont ainsi contraintes à rester dans le plan  $z = 0$ , et les arêtes qui se trouvent dans les deux plans de symétrie  $x = 0$  et  $y = 0$  sont également contraintes à y rester.

Un dernier type de contrainte évite de voir la goutte se déformer de façon non physique en obligeant certaines arêtes à rester dans la zone fond ou défaut, tout en étant libres de se déplacer dans ces zones. En l’absence de ce dernier type de contrainte, après quelques itérations la goutte formerait des excroissances.

Les principales commandes employées pour atteindre l’équilibre sont les suivantes :

**r** raffine le maillage en coupant les arêtes en deux ;

**g** exécute un pas dans la régression ;

**u, V** remodèlent le maillage respectivement en égalisant les angles de chaque face, et en déplaçant les sommets vers une position moyenne entre deux arêtes ;

**U** enclenche le mode “gradient conjugué” qui permet une convergence plus rapide, uniquement lorsque le système est proche de la solution d’équilibre ;

D’autres commandes permettent de supprimer les arêtes et les faces qui sont trop petites ou trop grandes selon les critères de l’utilisateur, afin d’obtenir le maillage le plus adapté au problème.

Nous avons effectué les simulations en utilisant les angles obtenus à partir de la courbe d’électromouillage de référence obtenue en annulant le défaut pour deux types de contrastes : deux zones distinctes ayant chacune un angle de contact différent mais fixe, et une seule zone avec un angle de contact variable selon une direction. La première routine nous a été fournie par Marc Fermigier (ESPCI, Paris).

## 9.2.2 Résultats obtenus

Par la suite, nous noterons  $W(x)$  la composante selon  $x$  du vecteur  $\vec{W}(x)$ . Tout d’abord, le système consiste en un quart de bloc posé sur une surface comportant deux zones de tension interfaciale  $\gamma_f$  et  $\gamma_d$ . Pour un volume réel de  $80\mu\text{L}$ , la largeur du défaut est de 0.18. Nous avons choisi deux photos représentatives pour le défaut mouillant et non mouillant. Les angles de contact nécessaires à la simulation ont été obtenus à partir des tensions appliquées lors de ces 2 expériences et de la courbe d’électromouillage obtenue pour l’annulation du défaut. Les valeurs des angles de contact sur le fond et le défaut sont résumées dans le tableau 9.2.

Type de défauts	$\theta_f$	$\theta_d$
mouillant	$107^\circ$	$64^\circ$
non mouillant	$45^\circ$	$106^\circ$

TAB. 9.2: Paramètres choisis pour les simulations sous Surface Evolver

Les valeurs des tensions sont celles que nous avons employées pour les simulations numériques de l’effet de pointe sous Matlab (*cf* paragraphe 7.2.2). Les formes obtenues sont présentées sur la figure 9.6.

Nous avons également simulé des surfaces présentant une transition continue entre les deux valeurs d’angle du fond et du défaut, telle que la largeur de raccord corresponde à

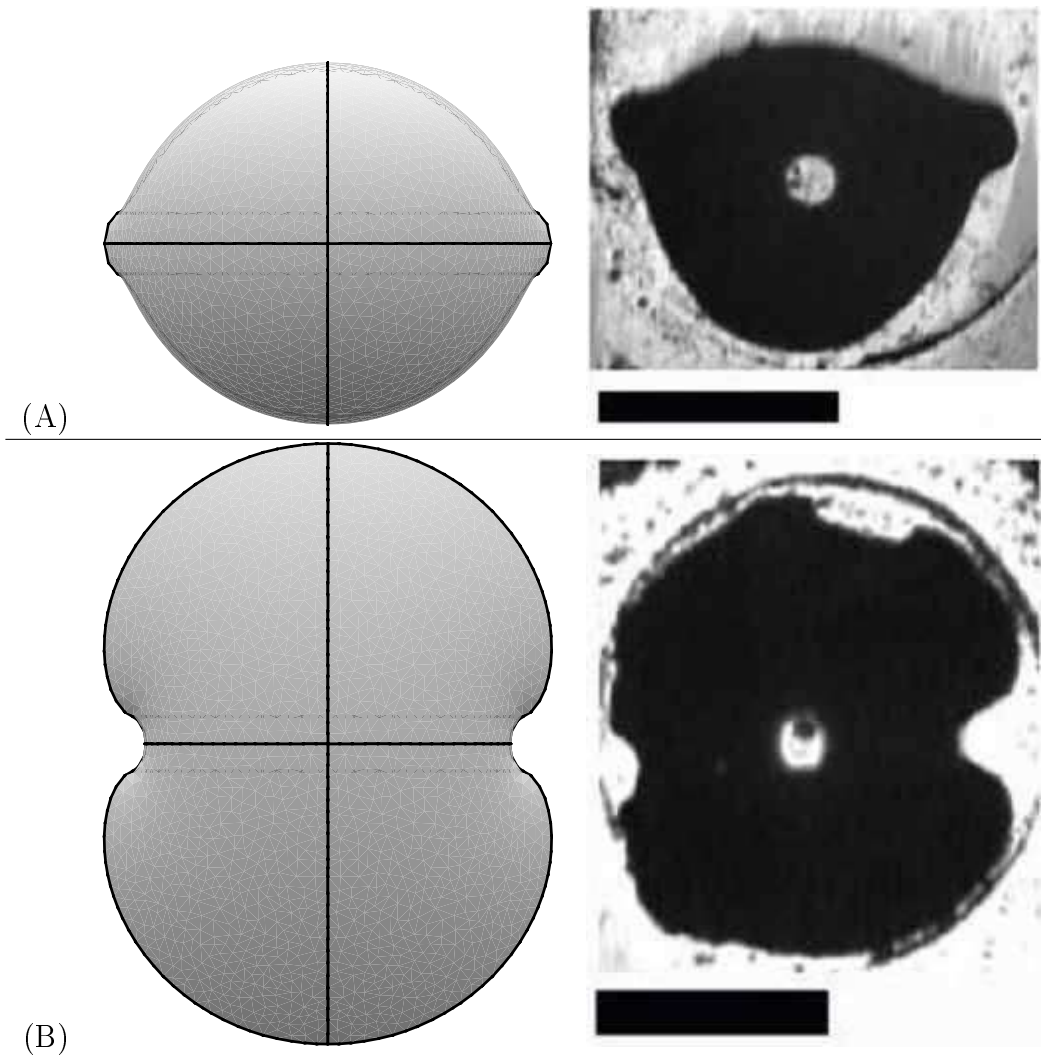


FIG. 9.6: Simulation de goutte sur deux zones de mouillabilité différente, présentant donc une marche de tension de surface. (A) : défaut mouillant ( $\theta_f = 107^\circ$  et  $\theta_d = 64^\circ$ ), (B) : défaut non mouillant ( $\theta_f = 45^\circ$  et  $\theta_d = 106^\circ$ ). Barres : 5 mm.

l'épaisseur totale de l'isolant. Pour tenir compte du fait que le système favorise l'alignement de la ligne triple sur le bord du défaut, nous avons rajouté un terme qui défavorise le mouillage pour le défaut non mouillant, et qui le favorise pour le défaut mouillant. Cette contribution a la forme d'une gaussienne telle que  $W(x) = \pm 1 \cdot y$  selon que le défaut est mouillant ou non, et de largeur  $lar$  :

$$\begin{aligned}
W(x) = & -y \cdot \left(\frac{1}{2} (\tanh(f(x+l)) + \tanh(f(-x+l))) (e_f - e_d) \right. \\
& + (\pm 1 - 0.5) (\tanh(f(x+l)) + \tanh(f(-x+l))) (e_f - e_d) \\
& \left. \times ((\exp(-(x-l)^2/lar) + \exp(-(x+l)^2/lar))\right) \quad (9.5)
\end{aligned}$$

avec

$$f = 100 \text{ raideur de la tangente hyperbolique}$$

$$l = 0.18 \text{ demi-largeur du défaut}$$

$$lar = \frac{l}{500} \text{ largeur de la gaussienne}$$

$$e_f = -\cos \theta_f$$

$$e_d = -\cos \theta_d$$

Le profils énergétiques ainsi obtenus sont présentés figure 9.7 pour les valeurs d'angle de contact des défauts mouillants et non mouillants obtenus sur le film de teflon. Les formes

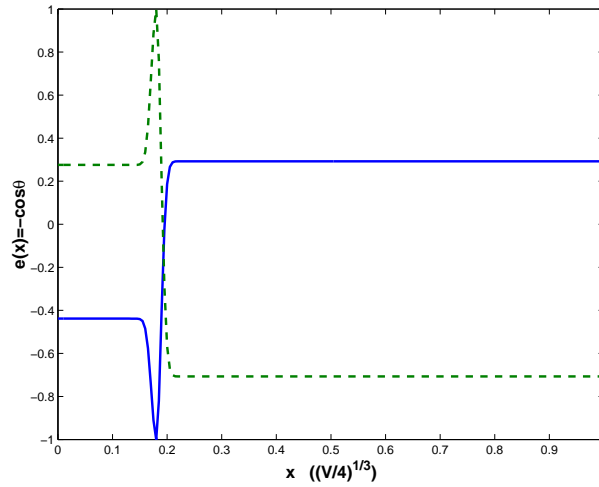


FIG. 9.7: Profils énergétiques pour la simulation avec Surface Evolver. En abscisse, la coordonnée  $x$  en unités réduites, en ordonnée  $e(x) = -\cos \theta(x)$ . Trait bleu : défaut mouillant ( $\theta_f = 107^\circ$  et  $\theta_d = 30^\circ$ ); pointillés verts : défaut non mouillant ( $\theta_f = 45^\circ$  et  $\theta_d = 106^\circ$ )

obtenues sont présentées sur la figure 9.8.

Dans le cas du saut de tension de surface entre deux zones, la forme simulée est nettement différente des formes obtenues expérimentalement. Dans la simulation, la goutte a tendance à augmenter sa surface sur la zone fond en s'étalant perpendiculairement au défaut et elle perd sa forme ronde. La forme résultante dans le cas de l'angle de contact variable avec effet de pointe, la forme est beaucoup plus ronde, et similaire qualitativement

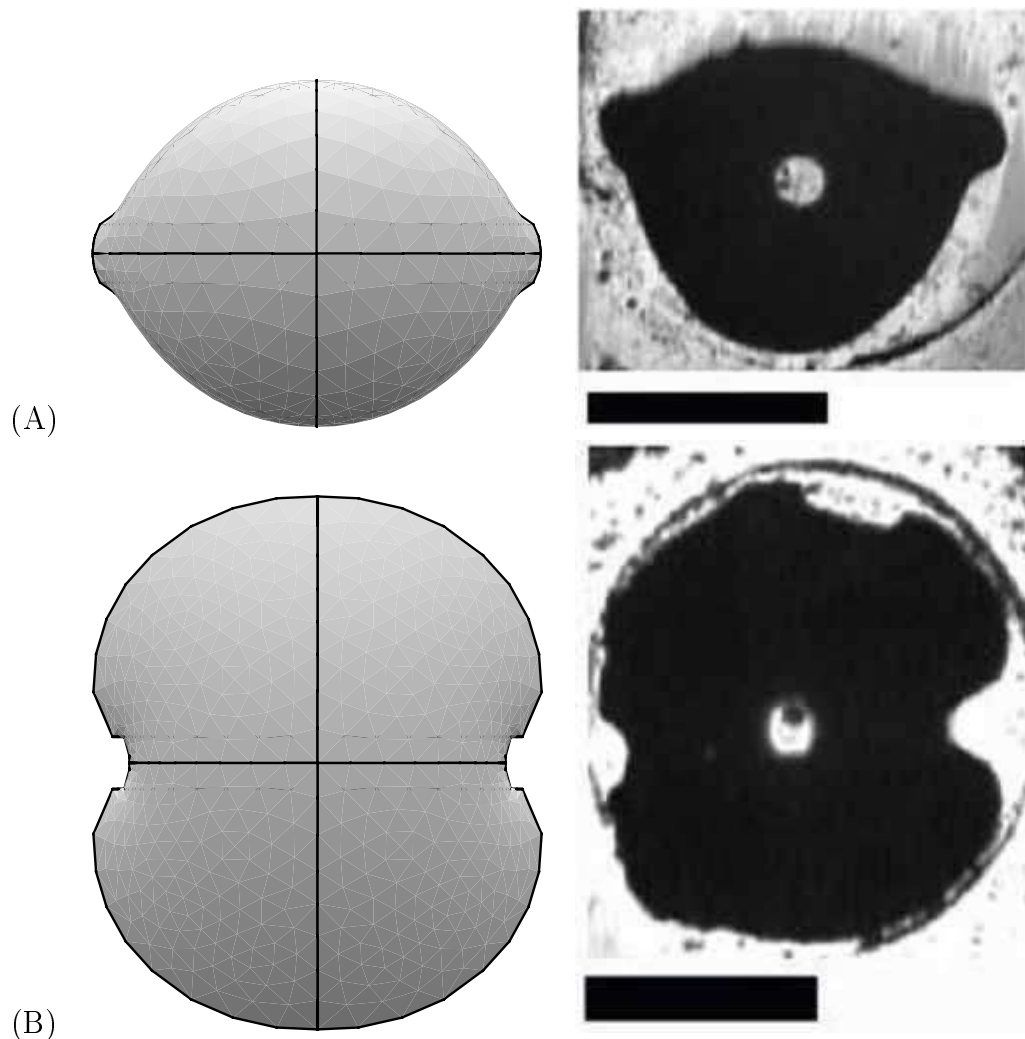


FIG. 9.8: Simulation de goutte avec angle de contact variable, présentant une zone favorisant le mouillage le long du défaut pour le défaut mouillant, et le défavorisant pour le cas non mouillant. (A) : défaut mouillant ( $\theta_f = 107^\circ$  et  $\theta_d = 64^\circ$ ), (B) : défaut non mouillant ( $\theta_f = 45^\circ$  et  $\theta_d = 106^\circ$ ). Échelle des expériences : 5mm.

à ce qui est observé expérimentalement. Dans les deux types de simulation, les formes obtenues diffèrent des formes observées car les défauts simulés sont moins prononcés que les défauts réels.

# Chapitre 10

## Conclusion et perspectives

Nous avons proposé une nouvelle géométrie d'électrodes permettant de créer des substrats dont la mouillabilité est ajustable sur deux zones complémentaires, par électromouillage. Jusqu'à présent, ce type d'échantillons (surtout employés en microfluidique) ne permettait de changer la mouillabilité que sur une seule zone car une seule électrode était employée.

Grâce à l'emploi de deux électrodes formant un condensateur bicouche, nous pouvons augmenter la gamme accessible de contrastes de mouillage et donc déformer la goutte de façon plus variée sur un unique échantillon. Avec notre dispositif, nous avons prouvé la possibilité d'annuler l'effet du défaut, et de créer un défaut plus ou moins mouillant que le fond, par le choix des tensions appliquées sur chaque électrode. Ce travail a également permis d'apporter de nouvelles informations sur le champ électrique dans un dispositif d'électromouillage dont la géométrie est complexe. Un effet de pointe, avec une divergence logarithmique de la tension de surface effective eau/isolant, a été mis en évidence. De plus, notre modèle du champ électrique permet d'estimer la précision spatiale de la zone défaut, qui est de l'ordre de l'épaisseur totale de l'isolant.

La comparaison des formes obtenues avec des simulations de formes de gouttes sur des substrats présentant une variation de mouillabilité similaire à nos échantillons donne des formes légèrement différentes de celles observées. Les effets de pointe, qui favorisent le mouillage du liquide le long du défaut n'expliquent qu'en partie cet écart. Il existe une attraction supplémentaire qui tend à aligner la ligne triple au-dessus du bord du défaut, ce qui se traduit par une déformation plus importante que prévu de la goutte.

Un prolongement de ces travaux en vue de l'étude de l'hystérésis et du démouillage est de réaliser des masques présentant une géométrie de défaut différente, comme des trous disposés aléatoirement. L'emploi d'isolants à forte constante diélectrique et de bonne résistance au claquage, comme le parylène, permet de réduire l'épaisseur totale d'isolant (et donc la précision des défauts) à quelques microns.

Notre dispositif ne permet pas de mesurer directement l'angle de contact sur chaque zone car nous observons la goutte par dessus. Il serait intéressant d'effectuer des expériences de déformation de goutte en observation latérale afin de mesurer effectivement l'angle de contact. Pour ce faire, un dispositif eau dans air semble plus aisée à mettre en œuvre.

Par ailleurs, la géométrie particulière d'électrode que nous proposons offre des pers-



pectives pour l'étude des transitions morphologiques de gouttes, notamment la scission.

## Quatrième partie

### Étude de films minces sous champ

# Chapitre 11

## Présentation générale

### 11.1 Contexte et motivations

Dans cette partie, nous nous intéressons également aux questions de mouillage classique, et aux possibilités expérimentales offertes par l'électromouillage de sonder diverses propriétés de la matière au moyen du champ électrique. Jusqu'à présent, nous avons vu comment l'électromouillage permettait de modifier la tension de surface effective entre un solide et un liquide conducteur, et par là d'agir sur la ligne de contact : étalement et rétractation, d'où éventuellement déplacement de liquides. Ces effets sont macroscopiques. Il nous semble donc intéressant d'étudier un autre effet de l'application du champ électrique dans un dispositif d'électromouillage, à savoir la *pression électrostatique*, et ses effets sur les films minces de liquides diélectriques.

Nous avons considéré les interactions interfaciales sous la forme de tensions de surface  $\gamma$ , qui régissent l'affinité de solides et de liquides à une échelle macroscopique. Nous rappelons que  $\gamma$  est le résultat de la sommation des interactions de van der Waals sur tout le volume, et traduit essentiellement la différence des énergies de cohésion des corps en présence [13]. Toutefois, la description en termes de tension de surface est insuffisante lorsque le système considéré est de taille proche de la taille moléculaire. En particulier, lorsqu'un film de liquide d'épaisseur nanométrique se forme, les interfaces sont si proches qu'il convient de prendre en compte non seulement les interactions solide/liquide (donc  $\gamma$ ), mais également les interactions solide/gaz (ou autre fluide ambiant) à travers ce film mince. Il y a donc une contribution énergétique supplémentaire, qui peut induire des comportements qui peuvent être opposés à ceux prévus par les seules tensions de surfaces. Ces interactions expliquent par exemple le caractère autophobe de certains liquides : un film très mince est mouillant, mais une répulsion des interfaces à forte épaisseur empêche la formation d'un film épais [13]. Ces interactions sont décrites par une énergie par unité de surface appelée *potentiel d'interface effectif*.

### 11.1.1 Le potentiel d'interface effectif

Considérons un système solide/liquide/gaz pour fixer les idées. Le paramètre qui caractérise les propriétés de mouillage de ce système est le paramètre d'étalement  $S$  :

$$\begin{aligned} S &= \gamma_{solide\ sec} - \gamma_{solide\ mouillé} \\ &= \gamma_{SG} - (\gamma_{LS} + \gamma_{LG}) \end{aligned} \quad (11.1)$$

Deux cas de figure se produisent :

$S > 0$  :  $\gamma_{SG} > (\gamma_{LS} + \gamma_{LG})$ , il est plus avantageux d'intercaler un film de liquide entre le solide et le gaz.

$S < 0$  :  $\gamma_{SG} < (\gamma_{LS} + \gamma_{LG})$ , Il est plus avantageux de maximiser la surface de contact solide/gaz. Le liquide se rassemble en une goutte dont l'angle de contact est fini et donné par la relation de Young.

Il existe également des interactions à longue portée – quelques dizaines de nanomètres – à travers un film mince de liquide, que nous avons évoquées dans l'introduction. Ces interactions, de type van der Waals, sont décrites de manière générale par la constante de Hamaker  $A$ , et s'expriment en fonction de la distance  $e$  comme suit :

$$W(e) = -\frac{A}{12\pi e^2} \quad (11.2)$$

Les interactions de van der Waals sont très faibles, mais de longue portée. La constante de Hamaker est une grandeur qui caractérise un système, et qui dépend des caractéristiques physiques (indices de réfraction, constantes diélectriques, longueur d'onde d'absorption) des différents milieux en présence. Selon le signe de la constante de Hamaker  $A$ , les interactions sont attractives ou répulsives, tendant respectivement à diminuer et augmenter l'épaisseur du film de liquide s'il est en contact avec un réservoir.

L'expression 11.2 n'est valable que pour des épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres. Pour des systèmes plus épais, le retard des interactions est important et induit un déclin encore plus rapide de celles-ci en fonction de l'épaisseur de film [76] :

$$W(e) = -\frac{B}{3e^3} \quad (11.3)$$

avec  $B$  constante de Hamaker retardée.  $B$  est quelques ordres de grandeur plus petite que  $A$ , et il n'existe pas d'expression théorique simple pour la calculer.

$A$  se calcule par la méthode de Lifshitz lorsque les deux milieux ambiants sont identiques en sommant les interactions des dipôles en présence pour le cas de deux plans infinis, mais dans le cas le plus général pour deux milieux 1 et 2 interagissant à travers le milieu 3, son expression approchée est la suivante :

$$A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \quad (11.4)$$

$$A_{\nu=0} = \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) \quad (11.5)$$

$$A_{\nu>0} = \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\left( \sqrt{(n_1^2 + n_3^2) + \sqrt{n_2^2 + n_3^2}} \right) \sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)}} \quad (11.6)$$

avec  $k_B$  constante de Boltzmann,  $T$  température,  $h$  constante de Planck et  $\nu_e \sim 3 \times 10^{15}$  Hz la fréquence typique d'absorption dans l'UV.

Le terme  $A_{\nu=0}$  correspond au terme statique, qui ne dépend donc pas de l'épaisseur de liquide. Il ne dépend pas non plus de la température.  $A_{\nu>0}$  est la somme des interactions sur toutes les fréquences. Elle dépend de la température.

Le raccord entre l'interaction retardée et non retardée est continu. En conséquence, la "constante" de Hamaker est loin d'être constante. Du fait du déclin de la contribution non statique,  $A$  varie dès que le film excède 10 nm. Lorsque ces deux contributions sont de signe opposé, on peut assister à un changement de signe de la constante de Hamaker à partir d'une épaisseur de liquide ou d'une température critique, telle que la contribution  $A_{\nu>0}$  devienne beaucoup plus faible que  $A_{\nu=0}$ .

On définit le *potentiel d'interface effectif*  $P(e)$  comme l'énergie par unité de surface du système en fonction de l'épaisseur  $e$ , et la *pression de disjonction*  $\Pi(e)$  comme :

$$P(e) = S + W(e) \quad (11.7)$$

$$\Pi(e) = -\frac{dP}{de} \quad (11.8)$$

La pression de disjonction est la pression nécessaire pour augmenter l'épaisseur  $e$  de liquide d'une unité. Selon le profil de  $P(e)$ , les régimes de mouillage sont plus variés. La figure 11.1 résume les principaux cas de figure. Ces cas sont [14, 77] :

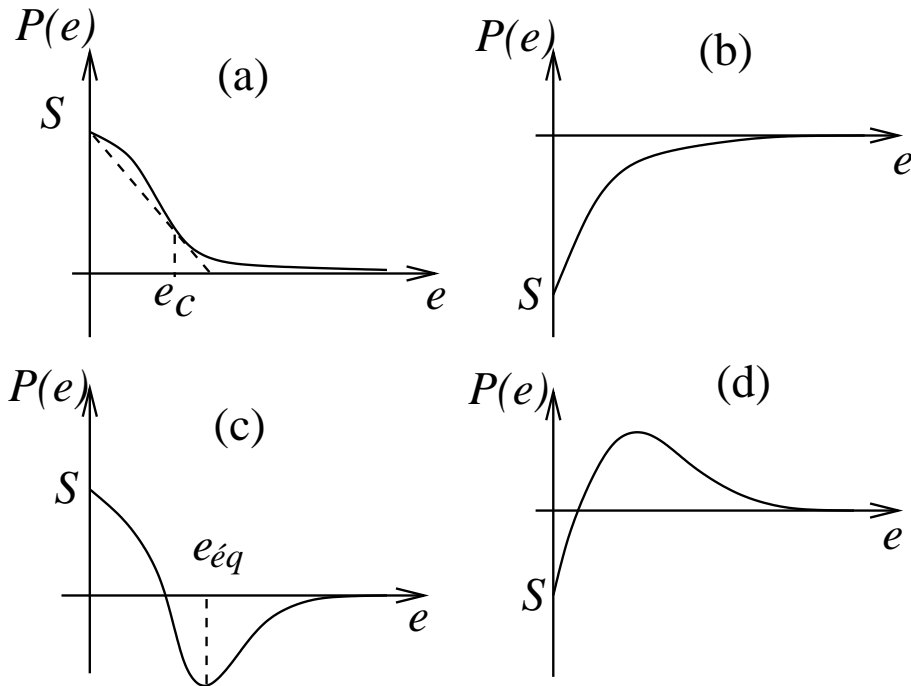


FIG. 11.1: Principaux régimes de mouillage : (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage pseudo-partiel, (d) mouillage total ou partiel selon l'épaisseur du film.

- (a) :  $S > 0$  et potentiel répulsif à longue distance. Les interactions à courte et à longue portée favorisent le mouillage du liquide sur le solide. L'épaisseur d'équilibre est  $e = \infty$ , le mouillage est total.
- (b) :  $S < 0$  et potentiel attractif. Les interactions à courte et à longue portée défavorisent le mouillage du liquide sur le solide, celui-ci se rassemble donc en un réservoir qui fait un angle  $\theta$  défini par la relation de Young. L'épaisseur d'équilibre est  $e = 0$ , le mouillage est partiel.
- (c) :  $S > 0$  et potentiel attractif. Les interactions à courte et longue portée sont antagonistes. Le potentiel résultant présente donc un minimum d'énergie :  $e = e_{\acute{e}q}$ . Si le volume est fixé, deux épaisseurs coexistent d'après la loi des tangentes communes :  $e = \infty$  et  $e = e_{\acute{e}q}$ . Le mouillage est alors dit *pseudo-partiel* ou frustré, car il y a coexistence d'une goutte réservoir et d'un film de quelques nanomètres d'épaisseur.
- (d) :  $S < 0$  et potentiel répulsif. De même que pour (c), deux épaisseurs d'équilibre sont admises :  $e = 0$  et  $e = \infty$ , soit mouillage partiel et total. Ce cas de figure existe dans certaines situations très particulières, lorsque le solide, de type mouillant, est recouvert d'une mince couche de traitement non mouillant. Selon l'épaisseur du film, différents domaines du potentiel d'interface sont explorés : un film très mince est sensible à la couche non mouillante, et un film épais va "voir" le solide mouillant. Le comportement sera donc de mouillage partiel ou total selon l'épaisseur de film.

Pour les cas (a) et (c), il existe une contrainte supplémentaire en cas de volume fixé [77]. Celle-ci est représentée sur le schéma (a) uniquement par souci de lisibilité. La contrainte de volume fixe implique une tangente commune (trait hachuré) entre  $e = 0$  et une autre épaisseur limite  $e_c$ . Ainsi, si le liquide n'est pas en contact avec un réservoir, le film initialement totalement mouillant ne s'amincit que jusqu'à cette épaisseur  $e_c$ . Il y a coexistence d'une crêpe d'épaisseur  $e_c$  et de solide sec.

D'autres profils sont possibles, notamment le cas (c) avec  $S < 0$ . Le raccord entre les zones  $e = 0$  et le comportement asymptotique en  $1/e^2$  (puis  $1/e^3$ ) n'est décrit par aucun modèle général, et dépend du système. L'exploration du potentiel d'interface effectif est difficile dans cette zone, contrairement aux extrêmes aisément accessibles ; des oscillations peuvent se produire. L'exploration de ce potentiel est donc d'un intérêt fondamental crucial. La connaissance de ce potentiel permet d'accéder aux interactions au sein des fluides, conduisant à une description complète des phénomènes impliquant les interfaces.

### 11.1.2 Les transitions de mouillage

Il existe différents types de transitions d'un état à un autre : les transitions du premier ordre, et les transitions du second ordre (continues ou critiques). Dans le premier cas, l'épaisseur de liquide subit une variation discontinue d'épaisseur, éventuellement accompagnée d'hystérésis, et dans le second celle-ci est au contraire continue. Au sein de chacune de ces deux grandes familles, il existe encore une distinction, selon les paramètres que l'on fait varier : les transitions à courte et à longue portée. Les premières jouent sur les paramètres à courte portée représentés par les tensions interfaciales, et les secondes sur les interactions à longue portée par l'intermédiaire de la constante de Hamaker.

Les transitions du premier ordre ont fait l'objet de nombreuses études théoriques [78–80] et expérimentales [81–84]. Les systèmes majoritairement employés sont des alcanes sur l'eau. La transition est mise en évidence par mesure de l'épaisseur du film d'alcane sur l'eau en faisant varier la température [81–84] ou la pression du système [82]. La présence d'une discontinuité ainsi que d'hystérésis dans la mesure de l'épaisseur d'équilibre indique que la transition est du premier ordre. Une transition a également été obtenue par Yeh *et al.* en faisant varier la composition du système [85].

La transition du premier ordre peut être suivie d'une transition du second ordre, qui se manifeste par une variation continue de l'épaisseur d'équilibre, lorsque le paramètre extérieur continue de varier [82, 83, 86]. Lorsque la fenêtre expérimentale ne permet pas d'observer les deux transitions, des expériences portant uniquement sur la seconde transition, critique, peuvent également être réalisées [87], qui montrent une divergence de l'épaisseur du film selon une loi de puissance en  $(T_w - T)^{-1}$ ,  $T_w$  étant la température de transition. Les transitions critiques à longue portée (LRCW, *long range critical wetting*) sont souvent observées et aisément explicables en terme de changement de signe des interactions de van der Waals, mais de très rares expériences rapportent l'observation de transitions critiques à courte portée (SRCW, *short range critical wetting*), dans des systèmes très particuliers [88] : près du point triple du système. La variation d'épaisseur est dans ce cas logarithmique, en  $\ln((T_w - T)^{-1})$ .

Nous nous intéressons plus particulièrement aux transitions de type longue portée, car elles sont beaucoup plus générales que le SRCW. L'idée générale est de modifier le signe et l'amplitude de la constante de Hamaker en jouant sur des paramètres physiques qui font varier les indices de réfraction et les constantes diélectriques des composants du système, afin d'observer une transition ou une séquence réversible de transitions mouillage partiel/pseudo-partiel/total.

## 11.2 Modèle théorique

En électromouillage, la transition de mouillage partiel  $\rightarrow$  total est impossible à cause du phénomène de saturation, mais la séquence inverse total  $\rightarrow$  pseudo-partiel  $\rightarrow$  partiel est possible.

Considérons un système eau/huile/isolant tel que  $S > 0$  et  $A < 0$ , soit un régime de mouillage total. L'épaisseur du polymère est  $d$ , et celle de l'huile  $e$ . Le potentiel d'interface effectif de ce système s'écrit :

$$P(e) = P(e)_{cap} + P(e)_{elec} \quad (11.9)$$

$$= S - \frac{1}{2}CV^2 - \frac{A}{12\pi e^2} \quad (11.10)$$

où  $C$  est la capacitance du système polymère+huile, et  $\gamma_{hp}$  la tension interfaciale huile/polymère. En toute rigueur, la capacitance est la mise en série du polymère et de l'huile, soit  $\varepsilon_0/C = d/\varepsilon_p + e/\varepsilon_h$ . Notons  $C_p = \varepsilon_0\varepsilon_p/d$  la capacitance du polymère seul. On peut donc

écrire

$$\mathcal{C} = \frac{\mathcal{C}_p}{1 + \frac{e\varepsilon_p}{d\varepsilon_h}} \quad (11.11)$$

L'équation 11.10 se réécrit donc

$$P(e) = S - \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_p V^2}{\left(1 + \frac{e\varepsilon_p}{d\varepsilon_h}\right)} - \frac{A}{12\pi e^2} \quad (11.12)$$

Lorsque le film d'huile est très fin,  $e/d \ll 1$  et l'on peut écrire :

$$P(e) \simeq S - \frac{1}{2} \frac{\mathcal{C}_p V^2}{\gamma} \left(1 - \frac{e\varepsilon_p}{d\varepsilon_h}\right) - \frac{A}{12\pi e^2} \quad (11.13)$$

Pour obtenir l'épaisseur d'équilibre du système, il convient de minimiser cette énergie par rapport à  $e$ . On obtient donc

$$e_{\acute{e}q} = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_h |A|}{3\pi \mathcal{C}_0^2 V^2} \right)^{1/3} \quad (11.14)$$

Le potentiel résultant est représenté figure 11.2. L'ajout de l'énergie électrostatique au

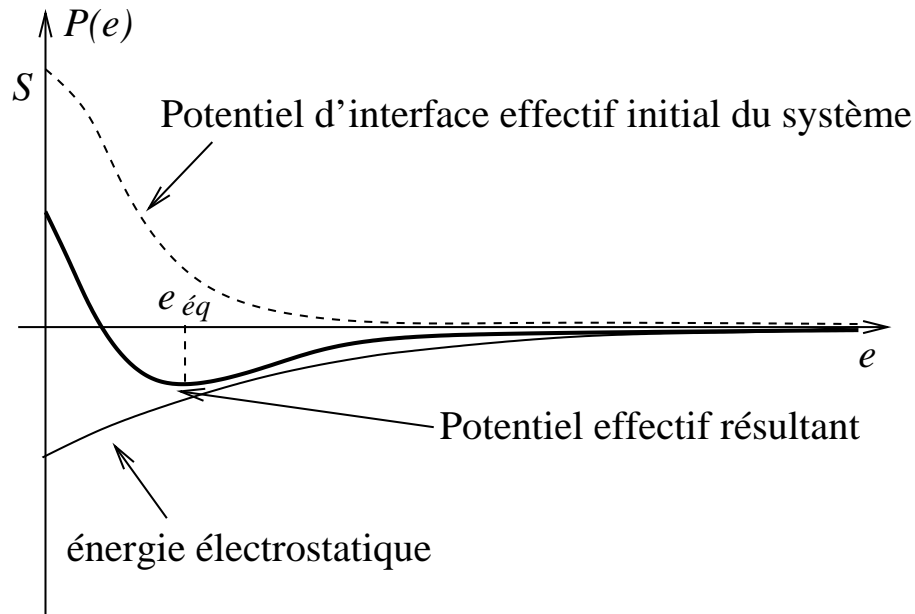


FIG. 11.2: Potentiel d'interface effectif du système. Les pointillés représentent le potentiel d'interface sans tension appliquée, le trait fin l'énergie électrostatique, et le trait épais le potentiel d'interface résultant.

système conduit à un profil correspondant au régime pseudo-partiel, dont l'épaisseur d'équilibre dépend de la tension appliquée. Connaissant  $V$ , et mesurant  $e_{\acute{e}q}$ , il serait donc possible en théorie de reconstruire le profil du potentiel d'interface effectif du système sans tension appliquée, et de mesurer par exemple la constante de Hamaker du système. La figure 11.3 présente une vision schématique de la transition attendue dans le système. Les estimations théoriques publiées pour les épaisseurs d'équilibre sont de l'ordre de quelques nanomètres pour des tension de 20 V sur un isolant de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



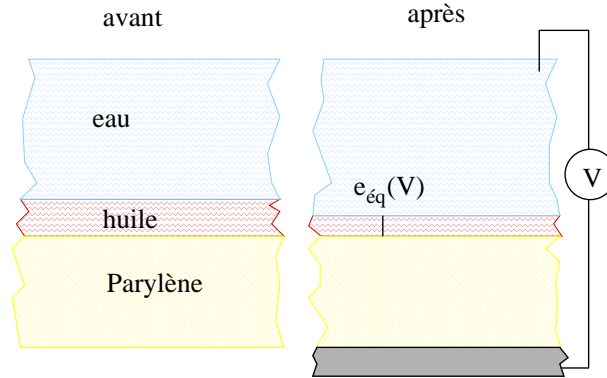


FIG. 11.3: Transition de mouillage attendue. Le système considéré est huile/eau/polymère. Lorsque la tension est appliquée, le système subit une transition réversible vers un état pseudo-partiel d'épaisseur d'équilibre  $e_{eq}(V)$ . Le réservoir n'est pas représenté.

### 11.3 Objectifs

L'étude des transitions de mouillage entre les régimes décrits précédemment est un moyen de sonder les interactions interfaciales, en mesurant l'influence de paramètres physiques "classiques" comme la température ou la pression.

Un dispositif expérimental est également spécifiquement dédié à la mesure des interactions décrites précédemment : l'appareil à force de surface (*Surface Force Apparatus*, SFA). Le principe est d'appliquer une force sur le film intercalé entre deux plaques de mica, dont la distance peut être variée avec précision, par exemple grâce à un cristal piézo-électrique. L'épaisseur de film entre les plaques est mesurée par interférométrie, ou par mesure de capacité.

Le SFA permet de mesurer les interactions dans les films d'épaisseur nanométrique [89], afin d'en tirer la valeur de la constante de Hamaker ou pour observer le comportement de liquides lorsque leur épaisseur n'est que de l'ordre de quelques molécules [90, 91]. En effet, dans ce cas le film mince se réorganise et l'amincissement se produit par le drainage successif de monocouches de molécules.

Nous avons cherché à combiner les deux approches, afin de sonder les propriétés interfaciales au moyen d'un nouveau principe expérimental utilisant l'électromouillage. Jusqu'à présent, celui-ci était employé comme un moyen de contrôler la surface de contact eau/solide, donc comme un moyen d'agir sur la forme de gouttes à une échelle macroscopique. Toutefois, l'électromouillage, autrement dit l'application d'une différence de potentiel entre un liquide conducteur et une contre-électrode à travers des matériaux diélectriques, fournit également une *pression*, d'origine électrostatique. Le principe que nous proposons d'employer revient à induire une transition de mouillage dans le système, qui est en théorie réversible avec la tension appliquée. L'électromouillage offre en théorie un nouveau paramètre physique variable par l'expérimentateur pour induire des transitions de mouillage, puis étudier la réponse d'un film de liquide diélectrique en fonction de la tension – donc de la force – appliquée, tel un SFA électrostatique. L'électromouillage serait également dans ce cas une alternative expérimentale très intéressante aux transitions

de mouillage induites en faisant varier la température ou la pression, du fait du pilotage très aisé de la contrainte appliquée.

Nous avons étudié une approche en vue de créer un dispositif expérimental permettant de faire varier l'épaisseur d'un film mince dans le régime pseudo-partiel, sous l'effet d'un champ électrique. Nous présentons et analysons un dispositif expérimental ainsi qu'une géométrie de substrat en vue de vérifier le modèle décrit précédemment.

# Chapitre 12

## Démarche expérimentale

### 12.1 Principe d'observation

Les estimations théoriques publiées pour les épaisseurs d'équilibre étant de l'ordre de quelques nanomètres, nous avons décidé d'utiliser l'ellipsométrie pour mesurer l'épaisseur du film d'huile au cours de l'expérience. Le dispositif expérimental complet est présenté sur la figure 12.1. Les vecteurs  $p$  et  $s$  sont les axes parallèle et perpendiculaire au plan

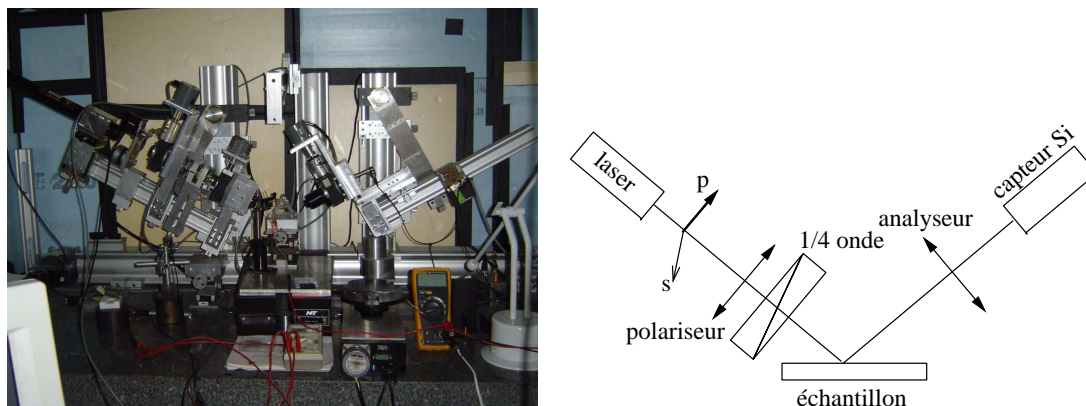


FIG. 12.1: Photo et principe du dispositif de la mesure ellipsométrique : le laser traverse un polariseur, une lame quart d'onde, le système étudié, et enfin un analyseur. Un détecteur au silicium recueille l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon.

d'incidence. Le champ électrique incident  $E_0 e^{i\omega t + \Phi}$  se décompose en deux composantes selon ces axes. À la sortie de l'échantillon, ces composantes s'écrivent  $E_0 \sin \psi e^{i\omega t + \Phi + \frac{i\Delta}{2}}$  et  $E_0 \cos \psi e^{i\omega t + \Phi + \frac{i\Delta}{2}}$ . On définit les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  par :

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (12.1)$$

L'ellipsométrie concerne donc la mesure de déphasages et d'*ellipticité* dans un espace qui n'est pas l'espace réel mais la sphère de Poincaré. Quelques rappels sur ce formalisme sont effectuées dans l'annexe C.

Le système le plus simple pour l'ellipsométrie est composé d'un substrat ellipsométrique et d'une monocouche (*a priori* inconnue). Dans ce cas, la mesure des deux angles  $\psi$  et  $\Delta$  permet d'obtenir la valeur de l'indice et de l'épaisseur de cette couche.

Il est également possible d'étudier des systèmes avec plusieurs couches sur le substrat. En théorie, la mesure de  $\psi$  et  $\Delta$  pour un système multicouche quelconque permet de calculer un couple d'inconnues – 2 indices, 2 épaisseurs ou 1 indice et une épaisseur – du système, n'appartenant pas forcément à la même couche. Toutefois, les autres paramètres physiques étant connus à une barre d'erreur près, lors d'une unique mesure ellipsométrique les erreurs de mesure se conjuguent et l'analyse quantitative est difficile. Il convient alors d'effectuer plusieurs mesures indépendantes sur le même échantillon, en faisant varier l'angle d'incidence du laser ou sa longueur d'onde [92].

Il existe plusieurs moyens de mesurer  $\psi$  et  $\Delta$  :

**Annulation** : le polariseur et l'analyseur sont tournés de façon à annuler le signal de sortie.  $\psi$  et  $\Delta$  se lisent alors directement car ce sont les angles respectifs de ces deux composants avec l'axe  $p$ . C'est une méthode très précise mais longue.

**Biréfringent tournant** : le polariseur et l'analyseur étant fixés à des angles connus, le signal est enregistré sur une période de rotation de la lame quart d'onde. Les harmoniques 2 et 4 de ce signal permettent de calculer  $\psi$  et  $\Delta$ . Cette technique permet de faire des mesures rapides. La variation de biréfringence de la lame peut être obtenue par d'autres méthodes, comme les contraintes élastiques.

Il existe également des ellipsomètres à angle d'incidence ou longueur d'onde variable. Ces dispositifs permettent d'obtenir autant d'inconnues du système, que de mesures indépendantes.

Nous avons choisi le principe du biréfringent tournant. Le polariseur est donc placé selon l'axe  $p$ , et l'analyseur fait un angle de  $45^\circ$  avec  $p$ . Le champ est polarisé de façon variable à la sortie de la lame quart d'onde en rotation autour de la direction de propagation. La mesure de cette intensité puis le calcul des harmoniques de ce signal permet de calculer  $\psi$  et  $\Delta$  expérimentaux, que nous appellerons  $\psi_{mes}$  et  $\Delta_{mes}$ . Le détail de la mesure est donné dans l'annexe C.

La mesure de  $\psi_{mes}$  et  $\Delta_{mes}$  à partir des harmoniques est la première étape. L'étape la plus importante est ensuite de déduire de ces mesures les paramètres physiques qui nous intéressent, en l'occurrence la valeur de l'épaisseur d'huile. Pour cela, il faut ajuster les paramètres physiques du système afin de faire coïncider les valeurs expérimentales et théoriques de  $\psi$  et  $\Delta$ . Les valeurs théoriques  $\psi_{théo}$  et  $\Delta_{théo}$  peuvent être calculées en employant différents formalismes *ab initio*, à partir de valeurs théoriques de l'angle d'incidence ainsi que des indices optiques  $n_i$  et des épaisseurs  $e_i$  des couches traversées. Il existe deux grands modèles, présentes dans l'annexe A : les matrices de Jones pour les systèmes isotropes, et l'ellipsométrie généralisée pour un système éventuellement anisotrope. Le principe général est de recalculer des valeurs  $\psi_{théo}$  et  $\Delta_{théo}$  à partir des valeurs mesurées en écrivant

$$\tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{mes} = \tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{théo} = \frac{R_p}{R_s} \Big|_{théo} \quad (12.2)$$

où le terme de gauche est obtenu expérimentalement, et le terme de droite est obtenu à partir du calcul matriciel des coefficients de réflexion du système, en utilisant différents formalismes selon le système. L'équation 12.2 peut être résolue par différents moyens décrits dans l'annexe A dans le cas d'une monocouche avec deux inconnues ( $n$  et  $e$ ).

## 12.2 Caractérisation des différentes couches

Les expériences que nous désirons effectuer nécessitent un choix particulier des 3 milieux en présence – 2 milieux semi-infinis, et le film mince qui subit les transitions – afin de répondre à deux conditions :

- (i) contrainte d'électromouillage : le système doit être constitué d'un liquide conducteur, d'un liquide isolant et d'un solide isolant.
- (ii) contrainte de mouillage : le liquide isolant doit mouiller complètement le solide, afin d'obtenir un film stable sans champ électrique.

En conséquence, nous avons choisi les matériaux suivants. Le premier milieu semi-infini est l'isolant : le parylène C. L'eau joue le rôle de second milieu semi-infini et d'électrode pour appliquer la pression électrostatique. Le film nanométrique à travers lequel s'opèrent les interactions interfaciales à longue distance est le bromododécane.

Nous avons déjà employé ces matériaux dans des expériences antérieures (*cf* chapitre 8 partie III, page 64). Nous avons pu ainsi constater que ce système est propice aux transitions de mouillage qui nous intéressent. Lors d'expériences préliminaires de création de défauts sur parylène seul, nous avons également observé que la goutte d'huile ne se rétractait pas sur le parylène comme nous nous y attendions, mais laissait une couche d'huile dont l'épaisseur diminuait lorsque la tension augmentait. Les photos 12.2 illustrent cet effet.



FIG. 12.2: Expérience macroscopique huile dans eau sur parylène, dans le dispositif expérimental de création de défauts. Plutôt que de démouiller en rentrant des oreilles, le film semble s'amincir au-dessus du défaut linéaire lorsque la tension augmente (de gauche à droite).

### 12.2.1 Substrat ellipsométrique

Nous avons utilisé 2 types de substrat : or et silicium dopé N, avec une couche d'oxyde natif que nous avons négligée. L'indice du Silicium est  $n = 3.86 - 0.028i$ .

Le substrat or est obtenu en déposant 2000 Å d'or sur une plaquette de silicium par évaporation, afin d'obtenir un substrat de qualité optique. Nous n'avons effectué aucun

traitement de surface du silicium au préalable. La mesure d'indice du substrat a été réalisée sur plusieurs échantillons avant le dépôt de parylène C, en cartographiant ces échantillons sur une longueur et une largeur au centre. Pour les différents dépôts effectués, la valeur moyenne de l'indice obtenue est  $n_{Au} = 0.3 - 3i \pm 30\%$ . Selon l'épaisseur du dépôt, la densité de l'or et donc son indice peuvent varier légèrement.

## 12.2.2 Parylène C

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le mentionner, le Parylène C est un polymère présentant d'excellentes propriétés électriques. Le Parylène C est déposé par CVD (*chemical vapour deposition*<sup>4</sup>).

Une mesure de rugosité par AFM dans le groupe de Serge Huant au laboratoire montre que sur une zone de  $1 \mu\text{m}^2$ , la rugosité RMS est de 2 à 4 nanomètres, et sur une zone de  $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$  elle est de 20 à 60 nanomètres selon les échantillons. Cette rugosité est un ordre de grandeur plus importante que celle de substrats liquides.

La courbe d'électromouillage huile dans eau sur un film de parylène C de  $10 \mu\text{m}$  est présentée figure 12.3. Les points sont les résultats expérimentaux de mesure d'angle de

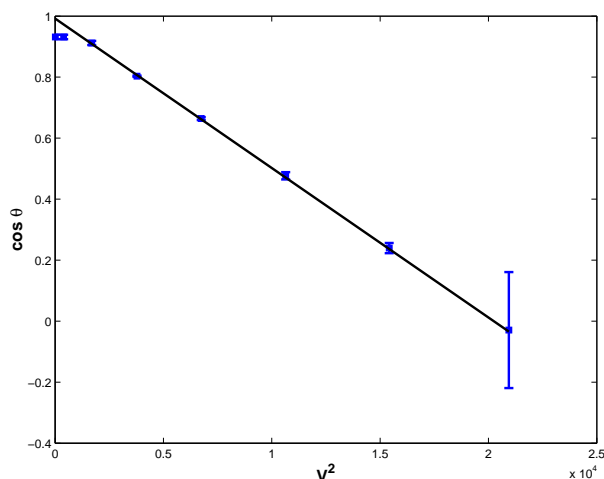


FIG. 12.3: Courbe d'électromouillage huile dans eau sur un film de parylène C de  $10 \mu\text{m}$ . Les carrés bleus sont les points expérimentaux, le trait noir est l'ajustement linéaire de  $\cos \theta$  en fonction de  $V^2$ . Les barres d'erreur sont petites pour les angles inférieurs à  $90^\circ$ , et très grandes pour les angles supérieurs à  $90^\circ$ .

contact par mesure de surface apparente, et le trait fin le résultat de l'ajustement linéaire en  $V^2$ , extrapolé jusqu'à 0 V. Pour l'ajustement, les 2 premiers points ont été négligés car ils correspondent à un ancrage de la goutte dû à l'hystérésis. La pente de l'ajustement  $5 \times 10^{-5}$  correspond bien à la valeur théorique attendue  $4.6 \times 10^{-5}$ . La valeur de l'angle extrapolé à 0 V est très proche de  $0^\circ$  ( $\cos \theta = 0.99 \Rightarrow \theta \sim 8^\circ$ ).

<sup>4</sup>Dépôt effectué dans le groupe de Jacques Chaussy (Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, Grenoble) pour les échantillons de  $2 \mu\text{m}$  et par la société COMELEC, Suisse, pour ceux de  $10 \mu\text{m}$ .

La littérature mentionne le fait que l'or et le parylène ne présentent pas d'affinité. En conséquence, pour un dépôt inférieur à  $140 \text{ \AA}$ , rien ne se dépose sur la partie dorée du substrat [93, 94]. Dans notre cas, le dépôt est beaucoup plus épais (environ  $10 \mu\text{m}$ ), et le parylène finit par se déposer sur l'or. Le mécanisme invoqué est le suivant : l'or inhibe la polymérisation du monomère lors du dépôt<sup>7</sup>. Lorsque le monomère s'est déposé sur l'or de façon à créer une monocouche, la polymérisation peut commencer à se produire pour les monomères qui se déposent sur cette sous-couche. Les courbes 12.4 montrent des courbes isoindice dans le plan  $\psi, \Delta$  (épaisseur variable à indice fixé) pour le parylène C sur silicium, pour les dépôts d'environ  $10 \mu\text{m}$ . Un échantillon ne présente pas d'épaisseur uniforme sur toute sa surface. Les échantillons présentent des franges d'interférence observables à l'œil nu. Les variations d'épaisseur s'expliquent par une inhomogénéité de température qui peut se produire au cours du dépôt entre les bords et le centre de l'échantillon. En effet, le parylène va avoir tendance à se déposer préférentiellement sur les zones froides. Le

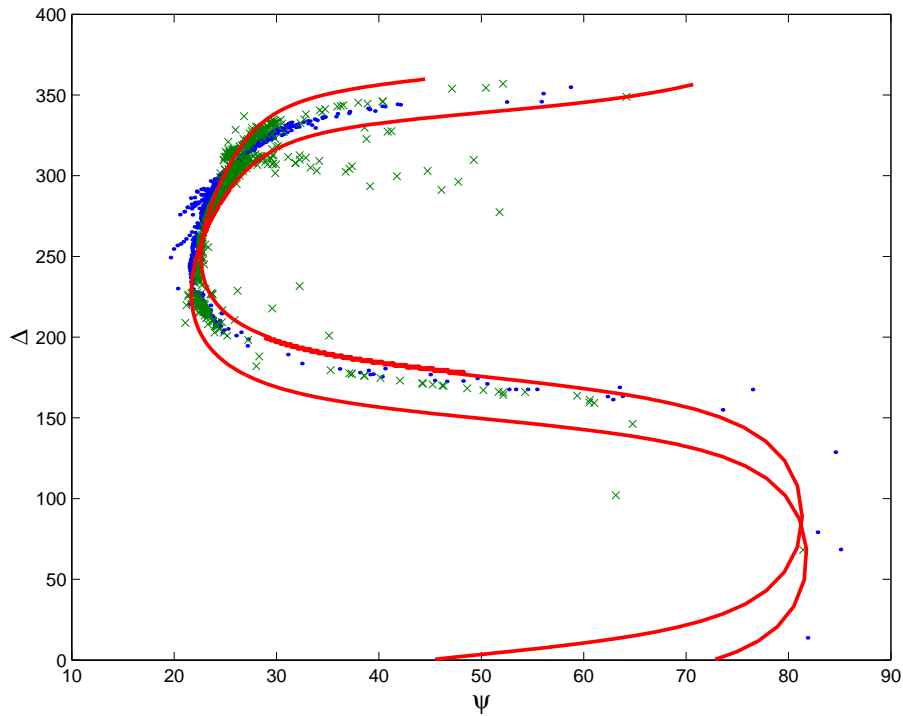


FIG. 12.4: Courbe isoindice pour parylène sur silicium dans le plan  $\psi, \Delta$ . Points bleus : les mesures effectuées sur la plaquette; croix vertes : valeurs théoriques obtenues par régression de Newton; traits rouges : enveloppe des courbes théoriques pour  $n_o = 1.647$  et  $n_e = 1.629$  [95], pour une gamme d'épaisseurs 10 à  $14 \mu\text{m}$ . Mettre aussi les échantillons de 10 microns.

parylène C que nous avons obtenu présente donc une épaisseur variant de 10 à  $14 \mu\text{m}$  pour les échantillons épais. Les indices ordinaire et extraordinaire donnés dans la littérature ( $n_o = 1.647$  et  $n_e = 1.629$  [95]) sont compatibles avec ce que nous observons.

<sup>7</sup> cf chapitre 8 paragraphe 8.1 pour le principe de la CVD.

### 12.2.3 Bromododécane

Le liquide subissant la transition de mouillage et dont l'épaisseur varie est le bromododécane, une huile de densité 1.048 et de tension interfaciale  $\gamma_{eau/huile} = 30mN.m^{-1}$ . Sa constante diélectrique est  $\epsilon_r = 3.15$ . Afin de mesurer son indice optique à 633 nm, une fine couche a été déposée sur une plaquette de silicium et étalée par soufflage d'air sec ou avec une pipette jusqu'à obtenir des franges d'interférence caractéristiques d'une épaisseur inférieure à  $500\mu m$ . Un tel film est instable et démouille, l'épaisseur en un point donné varie avec le temps. Nous avons mesuré  $\psi$  et  $\Delta$  en un point en fonction du temps donc pour différentes épaisseurs, ce qui nous a permis d'obtenir une courbe isoindice dans le plan  $\psi, \Delta$ . La valeur de l'indice est calculée en minimisant l'écart entre la courbe théorique et la courbe mesurée par le méthode de Newton décrite dans l'annexe A.1.2. La valeur de l'indice obtenue est  $n_{huile} = 1.46 \pm 2 \times 10^{-2}$  (incertitude obtenue par l'écart-type du calcul de la moyenne sur 205 points). Les mesures effectuées sont présentées figure 12.5 . La valeur

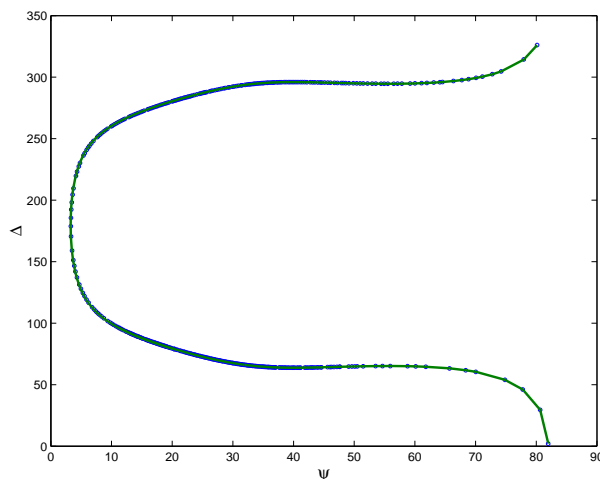


FIG. 12.5:  $\psi$  et  $\Delta$  de l'huile sur silicium. En bleu, les points de mesure et en vert la courbe recalculée.

de l'indice mesuré est en accord avec les données du fournisseur (Sigma Aldrich,  $n = 1.46$ ).

### 12.2.4 Bilan

Le tableau suivant récapitule les valeurs d'indice et de constantes diélectriques du système considéré. Le calcul de la constante de Hamaker théorique du système eau/huile/parylène selon l'expression 11.6 donne

$$A = -6 \times 10^{-22} J \quad (12.3)$$

soit une interaction répulsive (convention de signe de la référence [13], convention opposée de [96]). Il est important de noter que dans ce dispositif, les deux contributions sont de même signe.



Matériau	Indice	$\epsilon_r$
Or	$0.3-3i$	–
Silicium	$3.86-0.028i$	–
Parylène	$n_o = 1.647, n_e = 1.629$	4.1
Bromododécane	1.46	3.15
Eau	1.36	80

TAB. 12.1: Indices optiques et constantes diélectriques du système.

Par ailleurs, une estimation du paramètre d'étalement donne  $S \sim 3 \text{ mN.m}^{-1}$  avec  $\gamma_{\text{eau/pary}} = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{eau/pary}} = 33 \text{ mN.m}^{-18}$  et  $\gamma_{\text{huile/pary}} = 0.08 \text{ mN.m}^{-1}$ .

La densité de l'eau salée est  $d = 1.043 \pm 0.003$ . La longueur capillaire est  $\kappa^{-1} \simeq 2 \text{ cm}$ , la gravité est donc négligeable dans le système.

Le système se prête donc en théorie aux expériences que nos désirons effectuer, du point de vue des interactions de van der Waals – répulsives – et du paramètre d'étalement – positif.

### 12.3 Cellule expérimentale

La cellule expérimentale est décrite sur la figure 12.6, et des photos de face et de profil sont présentées figure 12.7. La cellule a des côtés taillés en biseau. Les hublots optiques

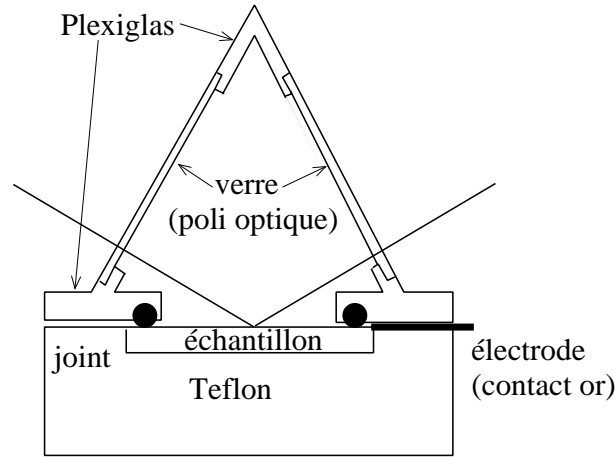


FIG. 12.6: Principe de la cellule expérimentale pour les transitions de mouillage. La cellule a des côtés taillés en biseau. Les hublots optiques sont normaux à la direction de propagation. Il n'y a donc pas de déphasage entre les composantes  $p$  et  $s$  lors de la traversée des hublot et de l'eau.

sont normaux à la direction de propagation. Ainsi, il n'y pas de déphasage des composantes  $p$  et  $s$  lors de la traversée des hublots et de l'eau. D'un point de vue ellipsométrique, le système considéré est l'empilement suivant : milieu ambiant (eau) , multicouche (huile et parylène), et substrat (or ou silicium). Les contacts sont pris sur l'or ou le silicium en dénudant deux coins de la plaquette peints à la laque d'argent préalablement au dépôt de

<sup>s</sup>avec  $\theta_{\text{eau/pary}} \simeq 100^\circ$  [97].



FIG. 12.7: Photos de la cellule expérimentale pour les transitions de mouillage. Échelle : la cellule fait 8 cm de côté.

parylène, afin de ne pas abîmer la couche d'or lors de cette opération. Pour les contacts de silicium, deux coins sont dénudés et la couche d'oxyde grattée au diamant. De la laque d'argent prévient la réoxydation du silicium. Un ruban de cuivre est ensuite collé à la laque sur chacun des contacts. La présence de deux contacts permet de s'assurer du bon contact électrique. Un des rubans de cuivre est relié à la masse. Le toit de la cellule est ensuite vissé sur le support après avoir enduit d'huile les côtés, afin de favoriser la création du ménisque. La cellule est remplie d'eau salée par l'ouverture sur un des cotés verticaux.

Nous avons effectué une calibration de l'ellipsomètre avec un biseau d'oxyde natif sur silicium, et une autre calibration avec une couche de teflon AF 1600 dilué à 1%, déposé par tournette sur un substrat doré et présentant une variation d'épaisseur. Nous utilisons la calibration correspondant au substrat de l'échantillon employé.

Le substrat or est moins bien défini que le substrat Silicium du fait de son indice inhomogène sur nos échantillons, la calibration est donc beaucoup moins bonne et est une limite à l'analyse quantitative du signal mesuré.

# Chapitre 13

## Résultats et discussion

### 13.1 Expériences réalisées

Après avoir rempli la cellule d'eau, un volume important d'huile (environ 10 mL) est déposé sur le parylène. L'huile s'étale et remonte sur les bords pour former un ménisque. Ce dernier va créer une dépression dans le film d'huile et va progressivement le drainer vers les bords de la cellule. Il convient de tenir compte du fait qu'au départ, l'épaisseur du film est loin d'être nanométrique, et l'interaction est retardée. On peut donc écrire que l'énergie du système est :

$$W(e) = -\frac{B}{3e^3} - \gamma C e \quad (13.1)$$

avec  $C$  courbure du ménisque, négative. L'interaction retardée  $B$  est répulsive ( $B < 0$ ), car dans notre cas toutes les contributions, y compris la contribution statique, sont répulsives. Deux interactions antagonistes sont donc en présence car les forces répulsives de van der Waals s'opposent au drainage, et on peut trouver une épaisseur d'équilibre  $e_{eq}$  :

$$\frac{dW(e)}{de} = \frac{B}{e_{eq}^4} - \gamma C = 0 \quad (13.2)$$

$$\Rightarrow e_{eq} = \left( \frac{B}{\gamma C} \right)^{1/4} \quad (13.3)$$

L'ordre de grandeur de  $|C|$  est de  $100 \text{ m}^{-1}$ , et  $|B| \propto 10^{-28} \text{ J.m}$ , ce qui donne une épaisseur d'équilibre d'environ 100 nm. La géométrie de la cellule empêche de prendre une photographie de l'état global du film, qui est représenté schématiquement sur la figure 13.1. Le système se trouve donc dans un régime pseudo-partiel au début de l'expérience, avec un film mince au centre de la cellule et un réservoir sur les côtés.

Au cours des expériences, nous avons suivi la variation de l'angle  $\Delta$ , qui est beaucoup plus sensible que  $\psi$  dans notre système. Les contraintes de notre cellule expérimentale, liées à l'électromouillage, et la forme particulière en biseau, ne nous permettent pas de mettre en place un dispositif d'observation en vue d'obtenir une information suffisante sur l'état du film d'huile, telle que l'interférométrie – qui est souvent couplée à la mesure

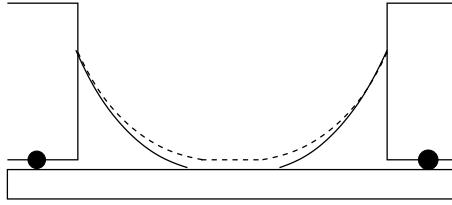


FIG. 13.1: Profil du film d'huile sans champ. La majeure partie de l'huile se rassemble sur les bords de la cellule, et le film initial (pointillés) s'amincit au centre sous l'effet du drainage. Le film final est représenté par le trait plein.

d'épaisseur par ellipsométrie dans des expériences analogues [86]. Les observations macroscopiques sont donc réalisées à l'œil nu.

L'expérience débute généralement 2 jours après l'installation de la cellule, lorsque le signal est stabilisé. Pour des films minces, les constantes de temps sont beaucoup plus longues que pour les films macroscopiques, ce qui explique ce délai important. Le film apparaît macroscopiquement uniforme. Comme notre dispositif n'est pas thermostaté, les variations d'épaisseur dues à la température sont encore constatées sur le signal ellipsométrique.

Les observations macroscopiques réalisées au cours de l'expérience montrent le comportement suivant. Dès qu'une tension assez faible (typiquement 2 V pour l'échantillon de 10  $\mu\text{m}$ ) est appliquée, l'épaisseur de film dans la zone mince ne change pas uniformément. En certains endroits, le film s'épaissit, et en d'autres il s'amincit. Le signal ellipsométrique présente des oscillations sinusoïdales qui s'amortissent au cours du temps, comme le montre la figure 13.2. Au cours de l'expérience, la température de la salle a varié entre 30 et 25 ° C.

On voit ainsi apparaître des îlots d'huile, de quelques millimètres de diamètre. Toutefois, les gouttes ainsi formées coexistent initialement avec un film car on ne voit pas de ligne triple.

Après plus de 24 heures d'attente, même sous faible champ électrique ( $V \simeq 2$  V pour les substrats de 10  $\mu\text{m}$ ), les contours deviennent visibles autour des îlots d'huile. La cellule est alors éventuellement déplacée pour que le laser éclaire une zone macroscopiquement uniforme entre les îlots.

Dans ce régime, nous avons effectué des séquences de montée et de descente en tension. Lorsque les paliers de tension sont appliqués, on observe une variation de  $\Delta$ , qui témoigne de la présence d'huile entre les îlots, dont le comportement est influencé par le champ électrique. Lorsqu'une tension importante est appliquée ( $V > 20$  V pour les substrats de 10  $\mu\text{m}$ ), les zones où l'huile avait commencé par s'amincir présentent un aspect rugueux. La diffusion du spot du laser est importante.

Une fois la tension annulée, le film ne revient pas dans la situation initiale après 5 jours d'attente, et des inhomogénéités du film sont toujours observables. La figure 13.3 présente la variation de  $\Delta$  et de la tension appliquée en fonction du temps. On observe des paliers du signal ellipsométrique, qui correspondent exactement aux paliers de tension. Lorsque la tension augmente,  $\Delta$  varie rapidement et atteint une valeur d'équilibre en quelques secondes. Lorsque la tension diminue, l'hystérésis entre la valeur en montée et en descente

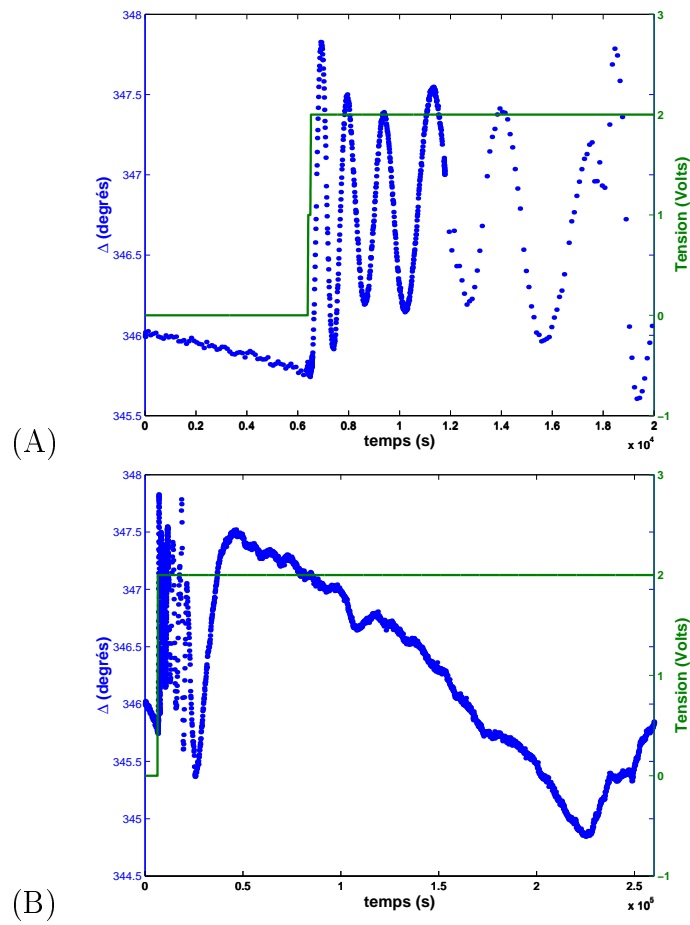


FIG. 13.2: Variation de l'angle  $\Delta$  en fonction du temps, lorsqu'une faible tension électrique est appliquée au système, pour un film épais ( $e > 100$  nm). (A) : zoom sur le début de la variation, (B) signal total enregistré sur 1 jour.

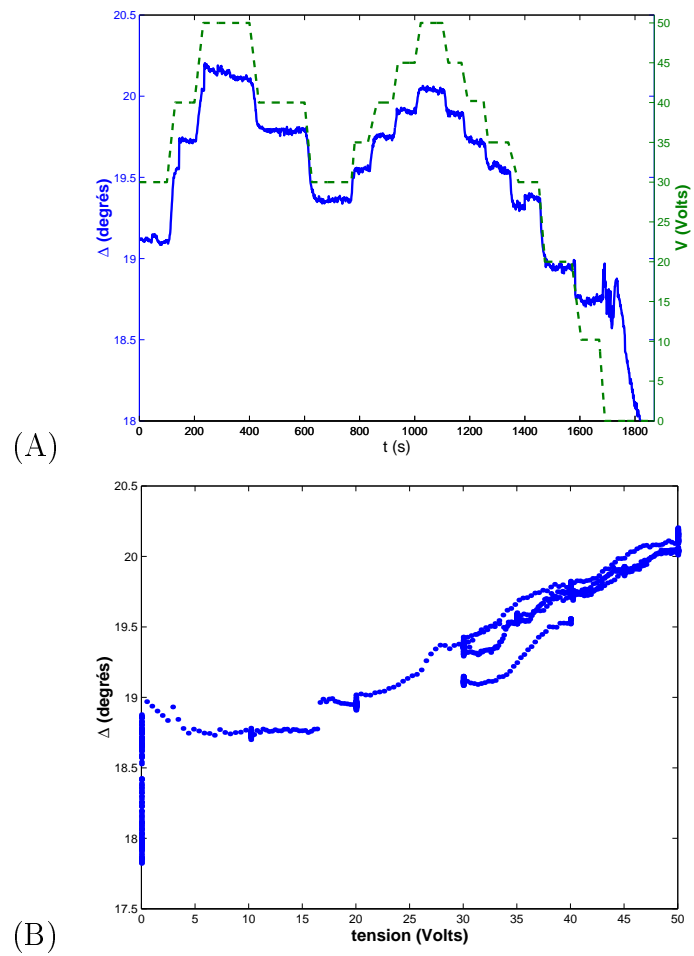


FIG. 13.3: Variation du signal ellipsométrique lors de l'application de la tension. (A) : trait bleu : variation de l'angle  $\Delta$  en fonction du temps (secondes), pointillés verts : tensions appliquées en fonction du temps. (B) : variation de  $\Delta$  en fonction de la tension  $V$ .

est très faible, comme le montre la courbe (B) de la figure 13.3 qui résume la variation de  $\Delta$  en fonction de la tension. La séquence de montée et descente a été répétée deux fois d'affilée avec peu d'hystérésis.

Les graphes de la figure 13.4 présentent une expérience analogue réalisée sur un échantillon or+parylène (l'épaisseur d'isolant est d'environ  $2 \mu\text{m}$ ). Nous avons appliqué des paliers plus longs, uniquement en montée en tension.

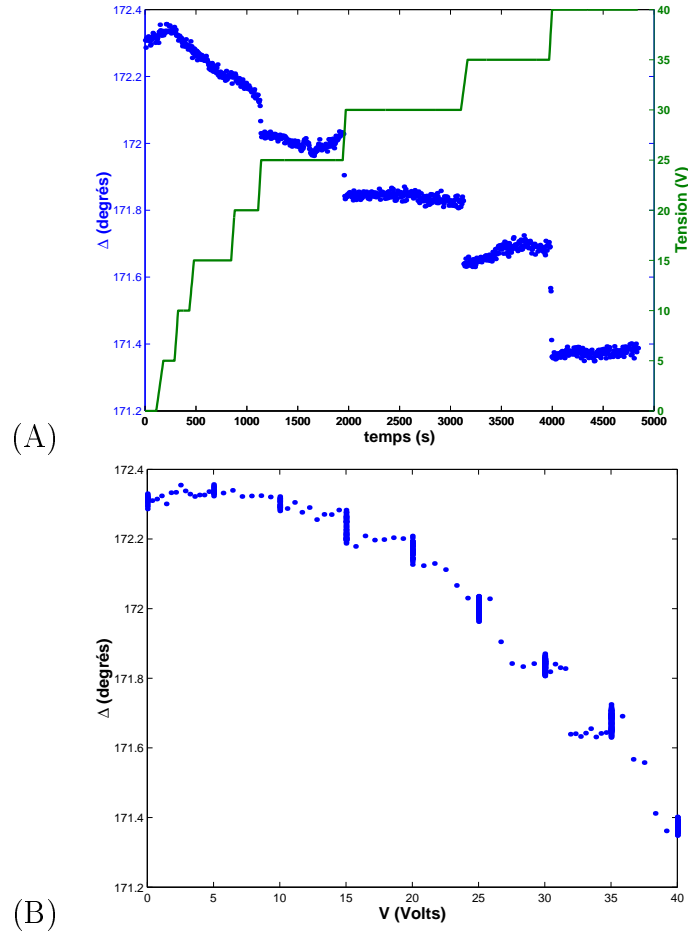


FIG. 13.4: Variation du signal ellipsométrique lors de l'application de la tension. (A) : trait bleu : variation de l'angle  $\Delta$  en fonction du temps (secondes), pointillés verts : tensions appliquées en fonction du temps. (B) : variation de  $\Delta$  en fonction de la tension  $V$ .

Le signal est donc stable pour une tension donnée, sur quelques minutes. Au-delà, les expériences sont limitées par les fluctuations de température qui se produisent dans la salle.

Des marches ont été obtenues sur les échantillons or+parylène, et avec différentes épaisseurs de parylène. Dans toutes les expériences, le signal est reproductible lorsque la séquence de paliers de tensions est appliquée plusieurs fois de suite, et l'hystérésis entre la montée et la descente en tension est négligeable. Toutefois, lorsque la tension est ramenée à zéro, le système ne revient pas dans l'état de film uniforme après 5 jours d'attente.

## 13.2 Discussion

Dans le régime stable issu de la décomposition spinodale du film initialement créé dans la cellule, nous observons des paliers du signal ellipsométrique lorsque des paliers de tension sont appliqués.

La variation de  $\Delta$  entre deux paliers de tension est relativement faible. On s'attend en théorie à une variation de l'épaisseur de film de quelques nanomètres entre chaque palier de tension, ce qui se traduirait par une variation de  $\Delta$  de quelques degrés.

L'interprétation de la variation de l'angle  $\Delta$  observée se heurte à deux types de problèmes. Le premier est d'ordre instrumental et concerne l'analyse du signal proprement dit, dans le cas multicouche.

En toute rigueur, une mesure du signal ellipsométrique à plusieurs longueurs d'onde (ou angles d'incidence) est nécessaire pour pouvoir tirer l'information quantitative la plus exacte sur le système multicouche étudié [92]. En effet, même si l'on caractérise indépendamment chaque couche, une fois que l'on regroupe ces données pour l'analyse du signal du multicouche les erreurs expérimentales se conjuguent, et les valeurs théoriques s'éloignent des valeurs expérimentales. La méthode idéale serait donc d'effectuer une série de mesures indépendantes (en faisant varier  $\lambda$  ou  $\phi$ ) sur le multicouche afin d'obtenir autant d'information que d'inconnues. Nous n'avons pas pu monter d'ellipsomètre multicouche.

Le point suivant concerne l'influence de la température. La température de la salle varie sur une plage de quelques degrés : 21 à 30°C environ, entre le jour et la nuit. La constante de Hamaker dépend en effet de la température pour la partie non statique. Il est donc difficile d'atteindre un état stable pour le film.

Le second problème que nous avons rencontré pour interpréter ces résultats est le fait que l'épaisseur du film d'huile sans champ est mal connue. Le modèle simple du ménisque permet d'évaluer celle-ci, mais une mesure directe est impossible pour plusieurs raisons :

1. nous devons mettre de l'huile en excès afin de garantir le recouvrement total de la surface de parylène, l'épaisseur obtenue peut donc être supérieure à ce à quoi l'on s'attend.
2. l'ellipsomètre mono-longueur d'onde permet d'obtenir au mieux une épaisseur à la période ellipsométrique près, qui est de quelques centaines de nanomètres, et la géométrie particulière de la cellule empêche toute autre technique de mesure optique.

Le potentiel d'interface effectif présente un point d'inflexion aux alentours de 400 nm. Si l'épaisseur de film est supérieure à environ 400 nm, le terme électrostatique domine dans l'équation 11.12 :

$$P(e) = S - \frac{1}{2} \frac{C_p V^2}{\left(1 + \frac{e\varepsilon_p}{d\varepsilon_h}\right)} - \frac{A}{12\pi e^2}$$

Le potentiel d'interface effectif est alors concave ( $d^2P/de^2 < 0$ ). Dans ce cas, le film se décompose par instabilité spinodale [96]. Cela peut expliquer l'apparition des îlots d'huile. Le principe de la décomposition spinodale est décrit figure 13.5. Un film d'épaisseur  $e$  gagne de l'énergie à se décomposer en deux épaisseurs  $e_1$  et  $e_2$  : l'énergie moyenne ainsi



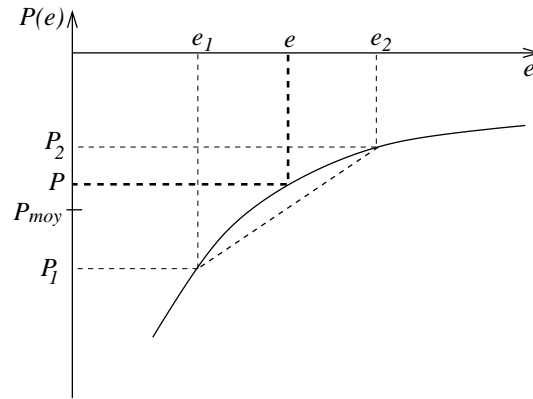


FIG. 13.5: Décomposition spinodale lorsque le potentiel est concave. Le film d'épaisseur  $e$  gagne de l'énergie à se décomposer en deux épaisseurs  $e_1$  et  $e_2$  : la valeur moyenne de  $P_1$  et  $P_2$  est en effet inférieure à la valeur initiale  $P$ .

obtenue est en effet inférieure à l'énergie d'un film non décomposé. L'observation de cette instabilité est le signe que l'épaisseur sans champ est importante ( $> 400$  nm).

Le formalisme que nous avons employé est valable pour des interfaces horizontales et parallèles. Lorsque le film est déformé, il existe une compétition entre l'énergie électrostatique qui favorise l'apparition de structures par décomposition spinodale, et l'énergie interfaciale qui s'oppose à l'augmentation de l'interface eau/huile. Cette compétition peut créer un seuil pour l'amplitude des instabilités.

Enfin, le problème principal concerne notre manque de connaissance de l'état de mouillage réel de l'huile sur le parylène. Après l'apparition de l'instabilité, créant les îlots d'huile, le film commence par s'amincir localement. Si l'on attend suffisamment, les contours des îlots sont visibles. *A priori*, cela n'est pas incompatible avec le mouillage total s'il existe un film d'huile nanométrique autour de la goutte [14], et donc indétectable à l'œil nu.

Toutefois, le film de parylène présente une rugosité de l'ordre de grandeur de 20 nm. Cette rugosité importante empêche donc de pouvoir observer des films d'huile d'épaisseur inférieure à celle-ci, qui se trouve être dans la gamme qui nous intéresse. La rugosité, ainsi que la présence d'impuretés chimiques sur le substrat, peuvent modifier le comportement de mouillage [61].

Lorsque la tension est appliquée, le paramètre d'étalement  $S$  devient  $S - 1/2C_0V^2$ , qui reste toujours positif pour les tensions inférieures à environ 40 et 20 V respectivement pour les échantillons épais et fins. Lorsque le paramètre d'étalement  $S$  devient négatif, le film d'huile est instable, et démouille lorsque l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique [14] :

$$l_c = 2\kappa^{-1} \sin \frac{\theta}{2} \quad (13.4)$$

ce qui donne dans notre cas  $l_c \approx 3$  mm<sup>9</sup>. Cette épaisseur est plus importante que les épaisseurs considérées dans notre expérience. Le film démouille donc avec certitude dans

<sup>9</sup>En considérant  $\theta \sim 10^\circ$

les zones où  $S$  deviendrait négatif. Le fait que le film ne retourne pas dans l'état de film uniforme lorsque la tension est ramenée à zéro est une autre indication en faveur du démouillage du film d'huile.

Une interprétation possible des marches observées lors des paliers de tension, qui s'accompagne d'une diffusion importante du laser, est l'électromouillage "traditionnel" de micro-gouttelettes. Ces gouttelettes sont le résultat de la décomposition spinodale du film sous l'effet du champ électrique, qui conduit tout d'abord le film à s'amincir, puis à démouiller sur des défauts. Si un trou se forme dans le film d'huile et que l'eau entre en contact avec le diélectrique, le système minimise son énergie en augmentant l'interface eau/solide plutôt qu'en amincissant le film d'huile – ce qui n'est autre que le phénomène d'électromouillage classique.

# Chapitre 14

## Conclusion

Un modèle théorique prévoit la possibilité de modifier l'épaisseur d'équilibre d'un film d'huile posé sur un isolant solide et entouré d'eau, au moyen d'une pression électrostatique appliquée entre l'eau et une contre-électrode sous le solide diélectrique. La mesure de cette épaisseur permettrait d'obtenir une information quantitative sur le comportement du potentiel d'interface effectif du système, qui traduit les interactions eau/solide à travers le film d'huile. Le potentiel d'interface effectif intervient pour expliquer le mouillage ou le démouillage d'un film mince, lorsque les interfaces sont suffisamment proches pour que les interactions de van der Waals soient sensibles, et que les tensions interfaciales ne sont plus suffisantes pour expliquer ce comportement.

Nous avons construit un dispositif expérimental préliminaire en vue de mesurer la réponse d'un film d'huile mince à l'application d'une pression d'origine électrostatique. Nos expériences n'ont pas permis d'effectuer une mesure d'épaisseur d'équilibre du film d'huile dans le régime pseudo-partiel à cause de limitations expérimentales de notre dispositif, que nous discutons.

À faible tension, nous avons observé un amincissement du film par décomposition spinodale, ce qui est prédit lorsque l'épaisseur sans champ est importante [96]. Cette décomposition conduit le système dans un état où des îlots d'huile sont visibles.

La présence d'huile entre ces îlots macroscopiques est attestée par une réponse du signal lorsqu'un champ électrique est appliqué. Cette information est donc intéressante pour les discussions de lubrification éventuelle du substrat lorsque l'huile se rétracte [4, 19, 20]. L'huile entre les îlots peut former un film de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, vraisemblablement non uniforme à cause de la forte rugosité du substrat. Il est envisageable que le film démouille sur des défauts.

Dans ce régime, nous nous sommes donc heurtés à un manque de connaissance de l'état de mouillage réel de l'huile sur le solide. Ces limitations sont liées d'une part à la qualité du solide lui-même, et d'autre part à notre technique de mesure.

Les expériences traditionnelles de transitions de mouillage emploient des substrats liquides [82, 83, 86], ou des surfaces de mica fraîchement clivé pour les expériences de SFA. Ces surfaces sont extrêmement propres et non rugueuses. Dans notre cas, l'emploi de diélectriques polymères rend l'obtention de telles surfaces difficile.

Afin de s'affranchir des défauts et de la rugosité, un procédé de dépôt et de traitement en salle blanche doit être spécialement mis au point. La recherche d'un autre système liquide isolant/liquide conducteur/solide isolant qui présente le bon comportement en électromouillage, mais dont le comportement de mouillage classique est mieux contrôlé, est nécessaire.

Il conviendrait également d'effectuer ces expériences à température constante afin de s'affranchir des variations d'épaisseur dues à celle-ci.

L'ellipsométrie est une technique de mesure qui est adaptée à ce montage du fait de la longueur de cohérence du laser qui autorise une mesure *in situ* non destructrice. Les contraintes de l'électromouillage, qui imposent l'emploi d'une cuve fermée remplie de liquide auquel on applique un champ électrique, limitent les possibilités d'emploi de la microscopie, dont le champ est beaucoup plus proche. Une possibilité serait de mettre en place un dispositif d'interférométrie et de regarder le film d'huile par en-dessous, moyennant l'emploi d'une contre-électrode transparente.

Toutefois, l'ellipsomètre que nous employons ne permet pas de mesurer exactement l'épaisseur d'une couche d'huile dans un système multicouche. Il serait également instructif de pouvoir obtenir une information spatiale sur l'état du film, afin de pouvoir constater si le démouillage a effectivement lieu.

Une analyse quantitative exacte du système multicouche nécessite de construire un véritable ellipsomètre multicouche, qui au moyen de plusieurs mesures indépendantes grâce à un angle d'incidence ou une longueur d'onde variable, permet de caractériser toutes les couches du système à la fois.

L'utilisation de l'imagerie par ellipsométrie [92, 98–100] est une autre piste intéressante. Le principe en est de recueillir l'intensité réfléchie par le système sur un capteur CCD, qui permet ensuite d'obtenir la valeur de  $\psi$  et  $\Delta$  en chaque point du spot du laser, au lieu de moyennner comme nous le faisons avec le récepteur au Silicium. Cela permettrait d'obtenir une information supplémentaire sur la situation microscopique du film, couplée à la mesure d'épaisseur. Cette cartographie permettrait de connaître le profil du film d'huile, et de mettre en évidence le démouillage éventuel du film.



# Cinquième partie

## Conclusion

L'objectif de cette thèse était l'étude de la déformation de gouttes et de films minces sous l'effet du champ électrique, dans le cadre de l'électromouillage. L'électromouillage permet d'abaisser la tension de surface effective entre un liquide conducteur et un solide isolant par application d'un champ électrique entre ce liquide et une contre-électrode. Cet abaissement énergétique est un effet de volume, où les effets de bords sont négligés. Comme l'interface liquide/solide augmente, la goutte s'étale et prend un angle apparent dit de "Lippmann", dont le cosinus varie comme le carré du potentiel  $V$  appliqué. L'électromouillage se heurte à des phénomènes limitants dont les mécanismes ne sont que partiellement connus : la saturation d'angle de contact et l'expulsion de gouttelettes au niveau de la ligne triple.

La première partie de ma thèse concernait précisément l'étude des effets de bord électrostatiques, en vue d'éclairer ces comportements limites. Nous nous sommes en effet intéressés au champ électrique qui règne près de la ligne triple dans un système d'électromouillage liquide dans air. Les résultats de simulations numériques et de modèles analytiques dans le cas de champs faibles montrent que la pression électrostatique très forte déforme l'interface dans une région inférieure à l'épaisseur de l'isolant. De plus, exactement à la ligne de contact les forces électrostatiques horizontales sont nulles. Ainsi, l'angle à la ligne triple est toujours l'angle de Young, et l'angle de Lippmann est l'angle macroscopique pris par la goutte. Cette description se heurte dans les systèmes réels aux limites de l'approximation des milieux continus d'une part, et de la pénétration du champ dans le liquide (conducteur imparfait) sur la longueur de Debye d'autre part. D'autre part, la saturation n'est pas expliquée par cet excès de courbure.

Nous avons pu mettre en évidence une variation de courbure lors d'expériences d'électromouillage par mesure directe du profil de l'interface liquide/air, et par calcul de courbure par différences finies. Cette variation, de l'ordre de 10% est détectable jusqu'à une centaine de microns au-dessus de la ligne triple, ce qui est de l'ordre de l'épaisseur de l'isolant. Ces premiers résultats sont encourageants pour une étude plus précise de la déformation de l'interface lors de l'électromouillage, mettant en œuvre des techniques comme l'AFM. L'emploi de substrats plus épais permettrait également d'étendre la zone de variation de courbure.

La déformation macroscopique de gouttes était l'objet de la seconde partie de ma thèse. Nous nous sommes intéressés à une géométrie inédite d'électrode, formant un condensateur bicouche. Cette géométrie permet de créer un substrat présentant une zone "fond" et une zone "défaut", dont l'affinité avec un liquide conducteur peut être variée de façon indépendante grâce à l'électromouillage. Nous avons ainsi prouvé qu'il était possible de créer des défauts mouillants, non mouillant et même d'annuler l'effet du défaut, par un choix de tensions électriques adéquat sur chacune des électrodes du condensateur bicouche. Ces déformations sont réversibles, et au cours d'une unique expérience la création de toute une séquence de contrastes de mouillage est possible.

Nous avons également étudié le champ électrique qui règne dans ce système, ce qui a permis de mettre en évidence des effets de pointe (divergence logarithmique de la tension de surface effective près du bord de la zone défaut) et une taille caractéristique de la variation de contraste entre les deux zones (de l'ordre de l'épaisseur totale du condensa-

teur bicouche,  $\sim$  quelques microns avec des isolants performants). Ce type de substrat est donc une alternative expérimentale pour la création de substrats présentant des zones avec contraste de mouillage pour divers thèmes de recherche du mouillage classique, comme l'hystérésis de mouillage ou l'étude du démouillage hétérogène. Un prolongement intéressant de cette étude est la création d'échantillons présentant une autre géométrie de défauts, notamment des trous disposés aléatoirement. Les effets de bord électrostatiques, qui favorisent la déformation des gouttes, sont également une piste pour la scission de liquides.

Enfin, dans la dernière partie nous nous sommes intéressés au comportement d'un film d'huile soumis à une pression électrostatique. Nous avons réalisé des expériences préliminaires dans un système eau/huile/isolant en vue de mesurer la variation d'épaisseur d'un film d'huile sous champ électrique, par ellipsométrie.

Nos expériences ont montré l'existence d'une réponse du film d'huile lorsque des paliers de tensions électrique sont appliqués au système. À faible potentiel, le film s'amincit par décomposition spinodale, faisant apparaître des îlots d'huile de quelques millimètres de diamètre, en coexistence avec un film plus mince dont l'état de mouillage réel sur le solide n'est pas connu.

Nous observons des variations de signal ellipsométrique sous l'effet du champ électrique, qui sont reproductibles et qui présentent une hystérésis négligeable entre la montée et la descente en tension. Le spot du laser présentant alors une diffusion forte, nous interprétons ce signal comme la signature de l'électromouillage de petites structures résultant du démouillage du film d'huile mince, issu du processus de décomposition spinodale.

Ces expériences sont toutefois intéressantes pour les discussions de lubrification éventuelle du substrat lorsque l'huile se rétracte [4, 19, 20]. L'importance de la détermination de l'état de mouillage réel de l'huile sur le diélectrique au cours des expériences a été mise en évidence en vue d'une étude quantitative du film formé.

Le mouillage total sur un substrat solide est beaucoup plus difficile à obtenir que sur un substrat liquide, à cause de la rugosité importante et des défauts présents sur la surface. Le développement de systèmes fluide conducteur/fluide diélectrique/solide diélectrique, permettant l'électromouillage d'une part, et ayant un état de surface bien contrôlé d'autre part (mouillage total et répulsion à travers un film mince) apparaît nécessaire.

Ces expériences mettent également en évidence la nécessité d'employer une technique d'observation comme l'imagerie par ellipsométrie, couplée à une mesure multi-longueur d'onde, en vue d'analyser quantitativement l'épaisseur du film d'huile et ce sur une plage spatiale étendue, afin de mettre en évidence les inhomogénéités du film et éventuellement son démouillage.





# Annexe A

## Calcul de l'intensité réfléchie

### A.1 Formalisme de Jones

#### A.1.1 Calcul de la matrice $S$

Nous nous intéressons au calcul de l'intensité réfléchie par un système multicouche décrit sur la figure A.1, composé de strates successives d'épaisseur  $d_i$  et d'indice de réfraction  $n_i$ . Les interfaces sont parallèles. La longueur d'onde incidente est notée  $\lambda$ . L'onde

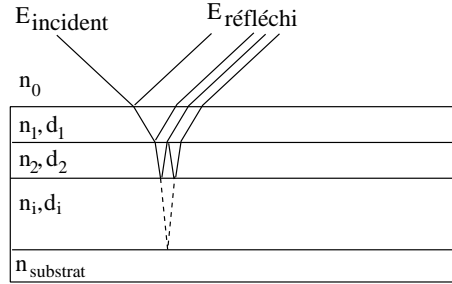


FIG. A.1: Système multicouche, avec l'onde incidente et réfléchie, composé de strates successives d'épaisseur  $d_i$  et d'indice de réfraction  $n_i$ .

réfléchie prend en compte toutes les réflexions multiples dans les couches, qui peuvent éventuellement interférer. Le formalisme des matrices de Jones permet de calculer aisément l'intensité réfléchie par le système. Ces matrices  $2 \times 2$  sont de deux types : les matrices d'interface entre les milieux  $i$  et  $j$  :  $I_{ij}$ , et les matrices de propagation dans le milieu  $i$  :  $L_i$ . Pour un système à  $k$  couches, d'indice  $n_i$  et d'épaisseur  $e_i$ , il y a  $k + 1$  interfaces. Le  $k + 1^{\text{ème}}$  milieu est le substrat, et 0 est le milieu incident.  $\phi$  est l'angle dans le milieu d'incidence. On a la relation suivante entre les ondes incidente  $E_i$ , réfléchie  $E_r$  et transmise  $E_t$  :

$$\begin{pmatrix} E_i^{s,p} \\ E_r^{s,p} \end{pmatrix} = S^{s,p} \begin{pmatrix} E_t^{s,p} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{pmatrix} E_i^{s,p} \\ E_r^{s,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}^{s,p} & S_{12}^{s,p} \\ S_{21}^{s,p} & S_{22}^{s,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t^{s,p} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

On obtient donc  $R^{s,p}$  de la façon suivante :

$$R^{s,p} = \frac{S_{21}^{s,p}}{S_{11}^{s,p}} \quad (\text{A.3})$$

Les matrices de passage  $S^{s,p}$  se calculent ainsi :

$$S^{s,p} = I_{01}^{s,p} L_1 I_{12}^{s,p} \dots I_{k-1k}^{s,p} L_k I_{kk+1}^{s,p} \quad (\text{A.4})$$

avec

$$I_{ij}^{s,p} = \begin{pmatrix} 1 & r_{ij}^{s,p} \\ r_{ij}^{s,p} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$L_i = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} e^{i\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_i} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$r_{ij}^p = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (\text{A.7})$$

$$r_{ij}^s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (\text{A.8})$$

$$\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i \cos \theta_i e_i \quad (\text{A.9})$$

$$\cos \theta_i = \sqrt{\left(1 - \frac{n_0^2}{n_i} \sin^2 \phi\right)} \quad (\text{A.10})$$

Les indices optiques considérés sont complexes, c'est-à-dire qu'ils tiennent compte de l'absorption éventuelle de la couche.

L'intensité réfléchie est obtenue par

$$I_{refl} = I^s + I^p \quad (\text{A.11})$$

$$\text{avec } I^{s,p} = \frac{I_0}{2} R^{s,p} (R^{s,p})^* \quad (\text{A.12})$$

### A.1.2 Calcul de $\psi$ et $\Delta$

Le calcul de la matrice  $S$  et des coefficients de réflectance complexes pour la composante  $p$  et  $s$  du signal permet d'obtenir  $\psi$  et  $\Delta$  théoriques par :

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (\text{A.13})$$

La signification des angles  $\psi$  et  $\Delta$  est donnée plus en détail dans l'annexe C. Notons simplement qu'il est possible de mesurer leur valeur expérimentale pour le système considéré, et grâce au modèle de Jones, de calculer un couple de deux inconnues du système, pas forcément de la même couche.

Pour fixer les idées, nous désirons calculer l'épaisseur et l'indice d'une couche inconnue dans l'empilement. Si l'indice de réfraction est réel (pas d'absorption), on peut définir une

période  $P$  pour la couche considérée  $P_i = \frac{\lambda}{2n_i \cos \theta_i}$ . L'épaisseur est connue à la période près. Il est toujours possible de calculer une épaisseur seule, mais pour calculer un indice l'épaisseur doit se trouver dans la gamme  $1/4P < e < 3/4P$ . En effet, hors de cette zone la régression numérique utilisée diverge. Pour le calcul de l'indice seul, le calcul de l'épaisseur est une étape intermédiaire. Nous allons donc présenter les différentes étapes pour obtenir la valeur de  $n$  et  $e$  pour une couche, dans le cas d'une monocouche [101].

$\psi_{rec}$  et  $\Delta_{rec}$  sont obtenus par la procédure suivante. On peut écrire

$$\tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{mes} = \tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{théo} = \frac{R_p}{R_s} \Big|_{théo} \quad (\text{A.14})$$

avec à chaque itération de la régression de Newton  $n_k$  pour l'indice inconnu. Posons  $X = e^{2i\beta}$ , l'épaisseur de la couche étant également inconnue. L'équation A.14 peut être réécrite comme une équation du second degré pour  $X$ , et ce quel que soit le nombre de couches (à condition de connaître parfaitement les autres couches). Écrivons cette équation pour le cas d'une monocouche dont on ne connaît pas l'indice, ni l'épaisseur :

$$\tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{mes} = \frac{X r_{01}^p + r_{12}^p X + r_{01}^s r_{12}^s}{X + r_{01}^p r_{12}^p X r_{01}^s + r_{12}^s} \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{r_{01}^p X^2 + X (r_{01}^p r_{01}^s r_{12}^s + r_{12}^p) + r_{12}^p r_{01}^s r_{12}^s}{r_{01}^s X^2 + X (r_{01}^s r_{01}^p r_{12}^p + r_{12}^s) + r_{12}^s r_{01}^p r_{12}^p} \quad (\text{A.16})$$

Posons  $A = \tan \psi_{mes} e^{i\Delta_{mes}}$ , qui est une grandeur connue. On peut donc réécrire la relation A.16 comme :

$$aX^2 + bX + c = 0 \quad (\text{A.17})$$

avec

$$a = r_{01}^p - A r_{01}^s \quad (\text{A.18})$$

$$b = (r_{01}^p r_{01}^s r_{12}^s + r_{12}^p) - A (r_{01}^s r_{01}^p r_{12}^p + r_{12}^s) \quad (\text{A.19})$$

$$c = r_{12}^p r_{01}^s r_{12}^s - A r_{12}^s r_{01}^p r_{12}^p \quad (\text{A.20})$$

La solution de cette équation permet de trouver la valeur de  $e$  pour chaque point expérimental (pour un unique  $n$ ), en faisant l'hypothèse qu'il s'agit d'une grandeur réelle. Comme  $\psi_{mes}$  et  $\Delta_{mes}$  sont entachés d'erreur expérimentale et l'indice  $n_k$  n'étant exactement l'indice de la couche, il n'existe pas de solution réelle à cette équation. On choisit la solution dont le module est le plus proche de 1, et on ne garde que son module. On en tire donc la valeur de  $e$  en chaque point de mesure, pour un indice  $n$  donné. Dans le cas où cet indice est lui-même inconnu, une étape supplémentaire permet d'obtenir sa valeur. Le principe est de répéter la procédure de recalcul de  $\psi$  et  $\Delta$  en vue de réaliser une régression de Newton qui donne pour la  $k + 1^{\text{ième}}$  itération :

$$n_{k+1} = n_k - \frac{f(n_k)}{f'(n_k)} \quad (\text{A.21})$$

avec

$$f(n) = \sum_{mesures} (\psi_{rec} - \psi_{mes})^2 + (\Delta_{rec} - \Delta_{mes})^2 \quad (\text{A.22})$$

En effet, lorsque  $n$  est une valeur différente de la valeur réelle de l'indice, le recalcul de  $\psi$  et  $\Delta$  ne redonne pas les valeurs expérimentales, et la fonction  $f(n)$  est non nulle. Au fur et à mesure des itérations,  $f(n)$  diminue, et une fois atteinte la limite fixée comme étant la convergence, on a la valeur de  $n$  recherchée. La dérivée de  $f(n)$  est obtenue numériquement, en calculant

$$\dot{f}(n) = \frac{f(n + \varepsilon) - f(n)}{\varepsilon} \quad (\text{A.23})$$

où  $f(n + \varepsilon)$  est calculé grâce au principe de recalcul de  $\psi$  et  $\Delta$  décrit précédemment. L'expression A.21 traduit bien la nécessité de se trouver dans une région où la fonction à minimiser ne présente pas de dérivée nulle. Ce problème ne se pose pas si l'on considère une courbe isoindice de points d'épaisseurs différentes. On peut alors effectuer cette procédure de calcul pour tous les points d'un seul coup, la fonction à minimiser étant alors la somme des écarts en chaque point.

Cette procédure permet d'obtenir donc la valeur de l'indice  $n$  d'une couche dont même l'épaisseur est inconnue. Si on connaît tous les indices, la résolution de A.17 que nous avons présentée permet d'obtenir l'épaisseur, sans opérer de régression. Une équation analogue à A.17 peut être obtenue pour un système multicouche dont une seule épaisseur et un seul indice est inconnu, les valeurs de  $a$ ,  $b$  etc seront simplement différentes de celles calculées ici.

Il est également possible d'obtenir la valeur de l'indice  $n_s$  du substrat, également par la régression de Newton. Dans le cas d'un substrat seul, on a en effet

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{A.24})$$

$$= \frac{n_s \cos \phi - n_0 \cos \theta_s}{n_s \cos \phi + n_0 \cos \theta_s} \frac{n_0 \cos \theta_0 + n_s \cos \theta_s}{n_0 \cos \theta_0 - n_s \cos \theta_s} \quad (\text{A.25})$$

Il est alors possible d'écrire une équation pour  $n$  telle que  $f(n) = 0$ .

$$f(n) = \sum_{mesures} \left( \tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{mes} - \frac{n_s \cos \phi - n_0 \cos \theta_s}{n_s \cos \phi + n_0 \cos \theta_s} \frac{n_0 \cos \theta_0 + n_s \cos \theta_s}{n_0 \cos \theta_0 - n_s \cos \theta_s} \right)^2 \quad (\text{A.26})$$

La régression de Newton est effectuée sur cette fonction.

## A.2 Modèle généralisé pour les couches non isotropes

Des matrices  $T$  de dimension  $4 \times 4$  permettent de calculer les réflectances du système dans le cas général où l'indice optique présente une anisotropie dans le cadre du modèle d'ellipsométrie généralisée. Ce formalisme permet de tenir compte de situations optiques

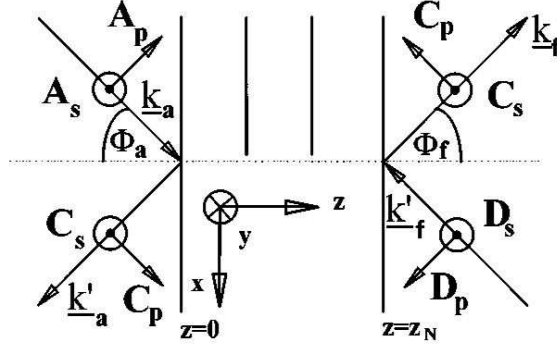


FIG. A.2: Schéma du système considéré, avec les ondes incidente et transmise [102].

bien plus complexes, avec éventuellement un milieu incident, des couches et/ou un substrat anisotropes[95, 102]. Considérons le système décrit sur la figure A.2. Les relations entre les différents composants est la suivante :

$$\begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_p \\ B_p \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} C_s \\ D_s \\ C_p \\ D_p \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} C_s \\ 0 \\ C_p \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

$$T = L_a^{-1} \prod_i T_i L_f \quad (\text{A.28})$$

avec  $L_a$  et  $L_f$  respectivement la matrice du milieu incident et du substrat, et  $T_i$  les matrices des différentes couches traversées. On a ensuite

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{T_{11}}{T_{33}} \quad (\text{A.29})$$

Le parylène est biréfringent d'axe principal  $z$ . Il possède donc un indice ordinaire pour la propagation dans la direction  $z$ , et un indice extraordinaire dégénéré dans le plan  $x, y$ . Les calculs sont simples car dans ce cas les deux composantes  $p$  et  $s$  ne se mélangent pas, contrairement à ce qui se passe dans une lame quart d'onde par exemple. De ce fait, de nombreux éléments des matrices sont nuls. Les matrices  $L_a^{-1}$  et  $L_f$  se calculent comme suit :

$$L_a^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -\frac{1}{n_a \sin \phi_a} & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{n_a^2 \sin^2 \phi_a} & 0 \\ -\frac{1}{\cos \phi_a} & 0 & 0 & \frac{1}{n_a} \\ -\frac{1}{\cos \phi_a} & 0 & 0 & \frac{1}{n_a} \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

$$L_f = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos \theta_f & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -n_f \cos \theta_f & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_f & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.31})$$

Une matrice de passage  $T_i$  se calcule comme suit pour un matériau non biréfringent :

$$T_i = \begin{pmatrix} \cos k_0 dq & 0 & 0 & i \frac{q}{\varepsilon_r} \sin k_0 dq \\ 0 & \cos k_0 dq & -\frac{i}{q} \sin k_0 dq & 0 \\ 0 & -iq \sin k_0 dq & \cos k_0 dq & 0 \\ i \frac{q}{\varepsilon_r} \sin k_0 dq & 0 & 0 & \cos k_0 dq \end{pmatrix} \quad (\text{A.32})$$

avec

$$q = \sqrt{n_i^2 - n_a^2 \sin^2 \phi_a} \quad (\text{A.33})$$

$$k_0 = n_a \sin \phi_a \quad (\text{A.34})$$

$$\varepsilon_r = n_i^2$$

$d$  épaisseur de la couche  $i$

Pour les matériaux biréfringents d'axe principal  $z$ ,  $T_i$  s'écrit :

$$T_i = \begin{pmatrix} \cos \kappa_p & 0 & 0 & i \frac{N_{xz}}{n_x^2} \sin \kappa_p \\ 0 & \cos \kappa_s dq & -\frac{i}{N_{yy}} \sin \kappa_s & 0 \\ 0 & -i N_{yy} \sin \kappa_s & \cos \kappa_s & 0 \\ i \frac{n_x^2}{N_{xz}} \sin \kappa_p & 0 & 0 & \cos \kappa_p \end{pmatrix} \quad (\text{A.35})$$

avec

$$n_x = n_y \neq n_z \text{ indices optiques selon les 3 axes} \quad (\text{A.36})$$

$$N_{ij} = n_i \cos \theta_j \quad (\text{A.37})$$

$$\kappa_s = k_0 d N_{xz} \quad (\text{A.38})$$

$$\kappa_p = k_0 d N_{yy} \quad (\text{A.39})$$

Pour les matériaux biréfringents, la courbe isoindice de  $\psi$  et  $\Delta$  n'est plus périodique, et permet donc de déterminer exactement l'épaisseur traversée.

Le calcul de  $\psi_{rec}$  et  $\Delta_{rec}$  en résolvant l'équation A.14

$$\tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{mes} = \tan \psi e^{i\Delta} \Big|_{théo} = \frac{R_p}{R_s} \Big|_{théo}$$

peut se faire par régression de Newton sur l'épaisseur de matériau biréfringent traversée, en minimisant

$$f(n) = \sum_{mesures} (\psi_{rec} - \psi_{mes})^2 + (\Delta_{rec} - \Delta_{mes})^2$$

## Annexe B

### Calcul de l'angle de contact d'une calotte

Cette annexe concerne le calcul de l'angle de contact d'une calotte de volume connu, dans le cas où la surface mesurée est la surface équatoriale de la goutte. Considérons le système décrit sur la figure B.1.

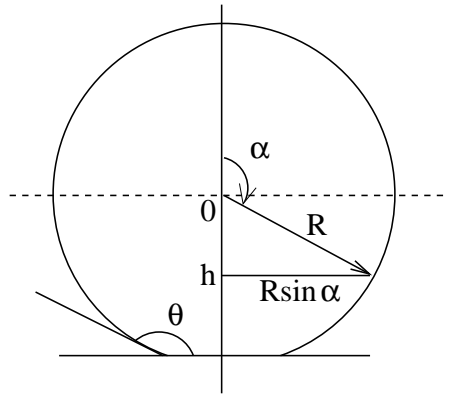


FIG. B.1: Goutte faisant un angle supérieur à  $90^\circ$  sur un substrat.

À partir de l'expression du volume  $\mathcal{V}$  d'une calotte sphérique de rayon  $R$  tronquée de façon à faire un angle  $\theta$  avec le substrat, on écrit l'expression de la surface équatoriale  $S = \pi R^2$  :

$$\begin{aligned}\mathcal{V} &= \int_{\alpha=\theta}^0 \pi (R \sin \alpha)^2 dh \\ h &= R \cos \alpha \Rightarrow dh = -R \sin \alpha d\alpha \\ \Rightarrow \mathcal{V} &= \frac{2}{3} \pi \int_{\alpha=0}^{\theta} R^3 \sin^3 \alpha d\alpha \\ &= \pi R^3 \left[ -\cos \alpha + \frac{1}{3} \cos^3 \alpha \right]_{\alpha=0}^{\theta} \\ &= \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)\end{aligned}\tag{B.1}$$



ce qui donne pour la surface équatoriale

$$S = \pi^{1/3} \left[ \frac{3\mathcal{V}}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \right]^{2/3} \quad (\text{B.2})$$

$$(\text{B.3})$$

d'où l'équation suivante en  $\cos \theta$  :

$$\left( 2 - \frac{3\mathcal{V}\sqrt{\pi}}{S^{3/2}} \right) - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta = 0 \quad (\text{B.4})$$

L'équation est de la forme  $z^3 + pz + q = 0$  avec  $z = \cos \theta$ ,  $p = -3$  et  $q = \left( 2 - \frac{3\mathcal{V}\sqrt{\pi}}{S^{3/2}} \right)$ ; la solution dite "évidente" donnée par Cardan est :

$$x_0 = \left( -\frac{q}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4p^3 + 27q^2}{27}} \right)^{1/3} + \left( -\frac{q}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4p^3 + 27q^2}{27}} \right)^{1/3} \quad (\text{B.5})$$

La solution  $x_0$  ainsi obtenue est réelle et vaut dans notre cas :

$$x_0 = 2 \cos \left( \frac{1}{3} \arctan \frac{\sqrt{4 - q^2}}{q} \right) \quad (\text{B.6})$$

Soient  $x_1$  et  $x_2$  les deux autres solutions. En développant la forme factorisée de l'équation on a les relations suivantes entre les trois racines :

$$x_0 + x_1 + x_2 = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$x_0 x_1 x_2 = -q \quad (\text{B.8})$$

$$x_0 x_1 + x_0 x_2 + x_1 x_2 = -3 \quad (\text{B.9})$$

En éliminant  $x_2$  dans l'expression B.7, les équations B.8 et B.9 sont équivalentes, et il faut résoudre l'équation en  $x_1$

$$x_1^2 + x_0 x_1 - q = 0 \quad (\text{B.10})$$

dont le discriminant est

$$\Delta = x_0^2 + 4 \frac{q}{x_0} \geq 0 \quad (\text{B.11})$$

Les deux solutions de cette équation sont

$$x_1 = \frac{1}{2} \left( -x_0 + \sqrt{\Delta} \right) \quad (\text{B.12})$$

$$x_2 = \frac{1}{2} \left( -x_0 - \sqrt{\Delta} \right) = -x_0 - x_1 \quad (\text{B.13})$$

Seule  $x_1$  tombe dans l'intervalle  $[-1, 1]$  c'est donc la solution recherchée.

# Annexe C

## Mesure des angles ellipsométriques

### C.1 Le formalisme de Stokes et la sphère de Poincaré

L'espace de la sphère de Poincaré est défini par 4 composantes  $s_0, s_1, s_2, s_3$  appelées composantes de Stokes, particulièrement adaptées pour considérer la polarisation du champ électrique considéré. Soit un champ électrique polarisé elliptiquement :

- $s_0 = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$  intensité totale du champ. C'est le rayon de la sphère.
- $s_1 = s_0 \cos 2\lambda \cos 2\alpha$
- $s_2 = s_0 \cos 2\lambda \sin 2\alpha$
- $s_3 = s_0 \sin 2\lambda$

Les angles  $\alpha$  et  $\lambda$  sont respectivement l'orientation du grand axe de l'ellipse et l'aplatissement de l'ellipse. La sphère de Poincaré permet de représenter visuellement un état de polarisation d'une onde monochromatique. À un point de la sphère correspond un unique état de polarisation d'une onde. La figure C.1 représente cette sphère.

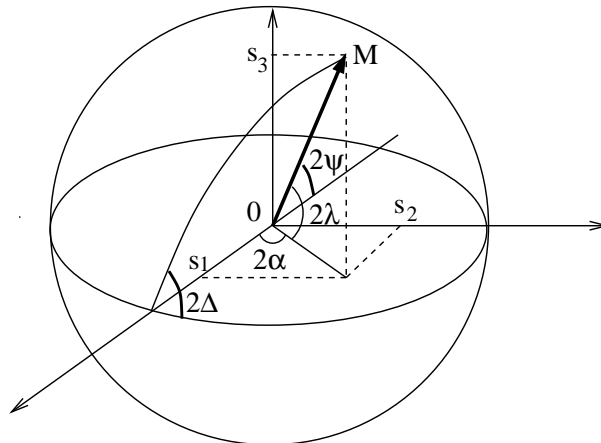


FIG. C.1: Sphère de Poincaré. Le point  $M$  correspond à une onde polarisée elliptiquement droite.

L'hémisphère nord présente une polarisation rotatoire orientée à droite, et l'hémisphère sud la polarisation rotatoire orientée à gauche. L'équateur représente les polarisations linéaires, et les pôles les polarisations circulaires [103]. Les angles mesurés en ellipsométrie

$\psi$  et  $\Delta$  sont également représentés sur le schéma. La mesure ellipsométrique correspond en fait au déplacement d'un point sur la sphère de Poincaré.

## C.2 Mesure des angles $\psi$ et $\Delta$

Considérons le dispositif général décrit par le schéma 12.1 page 92, reproduit ici. Les

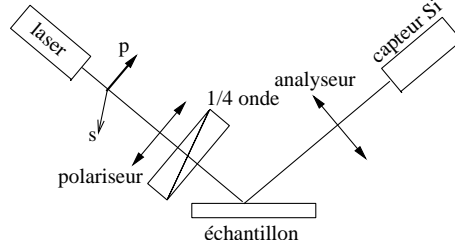


FIG. C.2: Dispositif de la mesure ellipsométrique. Le polariseur est placé selon l'axe  $p$ , et l'analyseur fait un angle de  $45^\circ$  avec  $p$ . Le champ est polarisé de façon variable à la sortie de la lame quart d'onde en rotation autour de la direction de propagation. Un détecteur au silicium recueille l'intensité lumineuse réfléchie.

vecteurs  $p$  et  $s$  sont les axes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ électrique incident  $E_0 e^{i\omega t + \Phi}$  se décompose en deux composantes selon ces axes. À la sortie de l'échantillon, ces composantes s'écrivent  $E_0 \sin \psi e^{i\omega t + \Phi + \frac{i\Delta}{2}}$  et  $E_0 \cos \psi e^{i\omega t + \Phi + \frac{i\Delta}{2}}$ . Dans le cas le plus général, les composants optiques de ce système (polariseur, analyseur, lame quart d'onde) font les angles  $P$ ,  $A$ ,  $T$  avec l'axe  $p$ . La biréfringence  $b$  de la lame quart d'onde est en théorie  $b = \frac{\pi}{2}$ . L'intensité lumineuse réfléchie par ce système est obtenue dans le formalisme des matrices  $4 \times 4$  de Mueller par le produit des matrices de chaque composant. L'intensité recueillie s'écrit :

$$I = \sum_{i=0}^3 f_i s_i \quad (\text{C.1})$$

Les paramètres  $f_i$  caractérisent le détecteur, et les  $s_i$  les composantes sources. Les composants de Stokes obéissent donc à la relation [101] :

$$I = (f_0 \ f_1 \ f_2 \ f_3) M_{\text{réflexion}} M_{\text{éch}} M_{\text{émission}} \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

soit

$$I = (1 \ \cos 2A \ \sin 2A \ 0) R(2T) B(b) R(-2T) M_{\text{éch}} \begin{pmatrix} 1 \\ \cos 2P \\ \sin 2P \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

avec les matrices de composants optiques

$$M_{\text{réflexion}} = M_{1/4\text{onde}} = R(2T) B(b) R(-2T)$$

avec  $R(2T)$  et  $B(b)$  les matrices de rotation et de biréfringence

$$R(2T) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2T & \sin 2T & 0 \\ 0 & -\sin 2T & \cos 2T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

$$B(b) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos b & \sin b \\ 0 & 0 & -\sin b & \cos b \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

$$M_{éch} = \frac{R_s R_s^*}{2} \begin{pmatrix} \tan^2 \psi + 1 & \tan^2 \psi - 1 & 0 & 0 \\ \tan^2 \psi - 1 & \tan^2 \psi + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \tan \psi \cos \Delta & -2 \tan \psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & 2 \tan \psi \sin \Delta & -2 \tan \psi \cos \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

En toute rigueur, pendant la rotation de la lame quart d'onde, l'angle de la lame est  $T - T_0$ ,  $T_0$  étant la position à l'origine de l'axe rapide. En développant ce calcul, on obtient :

$$I = H_0 + a_2 \cos 2T + b_2 \sin 2T + a_4 \cos 4T + b_4 \sin 4T \quad (\text{C.7})$$

avec les harmoniques suivantes :

$$H_0 = \frac{R_s^2}{2} (\tan^2 \psi + 1 + \cos 2A (\tan^2 \psi - 1) + \cos 2P (1 + \cos b) (\tan^2 \psi - 1) + \frac{1}{2} \cos 2A (\tan^2 \psi + 1) + \sin 2P (1 + \cos b) \sin 2A \tan \psi \cos \Delta) \quad (\text{C.8})$$

$$a_2 = R_s^2 \sin 2A \tan \psi \sin \Delta \sin b \sin 2(T_0 - P) \quad (\text{C.9})$$

$$a_4 = \frac{R_s^2}{2} (\tan^2 \psi + 1 + \frac{1}{2} \cos 2A (\tan^2 \psi - 1) (1 + \cos b) \cos(4T_0 - 2P) + \sin 2A \tan \psi \cos \Delta (1 + \cos b) \sin 2(T_0 - P)) \quad (\text{C.10})$$

$$b_2 = R_s^2 \sin 2A \tan \psi \sin \Delta \sin b \cos 2(T_0 - P) \quad (\text{C.11})$$

$$b_4 = \frac{R_s^2}{2} (\tan^2 \psi + 1 + \frac{1}{2} \cos 2A (\tan^2 \psi - 1) (1 + \cos b) \sin(-4T_0 + 2P) + \sin 2A \tan \psi \cos \Delta (1 + \cos b) \cos 2(T_0 - P)) \quad (\text{C.12})$$

La mesure de l'intensité lumineuse sur une période de rotation de la lame quart d'onde permet d'obtenir les valeurs des harmoniques. La connaissance des angles  $P$ ,  $A$ ,  $T_0$ ,  $b$  permet ensuite de calculer  $\psi$  et  $\Delta$  expérimentaux, que nous appellerons  $\psi_{mes}$  et  $\Delta_{mes}$ .

Une procédure de calibration est nécessaire afin de connaître exactement les valeurs des angles  $P$ ,  $A$ ,  $\phi$ ,  $T_0$  ainsi que  $b$ . Pour cela, la mesure d'un plan isoindice est effectuée sur un échantillon parfaitement connu : une plaquette de silicium dont la couche d'oxyde est taillée en biseau par attaque acide.

# Annexe D

## Analyse quantitative de la déformation de goutte

### D.1 Principe

Dans cette annexe, nous proposons deux approches afin de quantifier la déformation de la goutte sur les échantillons bicouches induisant des défauts de mouillage. La comparaison directe des formes expérimentales et des formes simulées est difficile, car les défauts réels sont souvent dissymétriques.

Dans le cadre des simulations effectuées pour un saut abrupt de tension de surface, nous proposons donc deux paramètres d'analyse quantitative :

1. le rapport  $t = \frac{d}{f}$ , où  $d$  est la longueur de la goutte sur le défaut et  $f$  est la longueur de la goutte sur le fond.  $t$  permet de calculer une déformation globale de la goutte, mais n'est pas pertinent lorsque la goutte est ancrée sur la couronne hydrophile.
2. le rapport  $r = \frac{l}{\sqrt{V/3}}$ , où  $l$  est la taille du défaut, c'est-à-dire respectivement la longueur ou la profondeur du lobe pour les défauts mouillants et non mouillants, et  $V$  est le volume de la goutte. Dans le cas du défaut non mouillant, la profondeur du lobe rentrant est mesurée par rapport à la tangente de la ligne triple sur le fond, et pour les défauts mouillants, la longueur du lobe sortant est mesurée par rapport au point d'inflexion du profil de la ligne triple sur le fond. Ce paramètre donne accès à la déformation locale de la goutte, car il quantifie uniquement la taille du défaut.

Le schéma D.1 résume le principe de calcul de ces deux paramètres.

### D.2 Déformation globale

Nous avons calculé le paramètre  $t$  de déformation globale pour un exemple de défaut mouillant et non mouillant. Ces défauts ont été obtenus sur parylène+teflon, et sont détachés de la couronne hydrophile.

Les photos D.2 présentent les formes expérimentales et simulées, et le tableau D.2 résume les paramètres importants pour l'analyse. Le schéma D.1 résume le principe de calcul de ces deux paramètres.

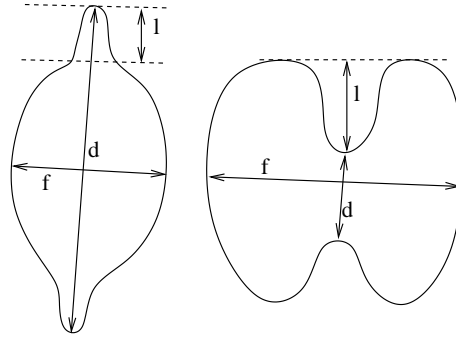


FIG. D.1: Paramètres d'analyse quantitative pour la comparaison de formes de gouttes sur défauts :  $t = \frac{d}{f}$  et  $r = \frac{l}{\sqrt{1/3}}$ .

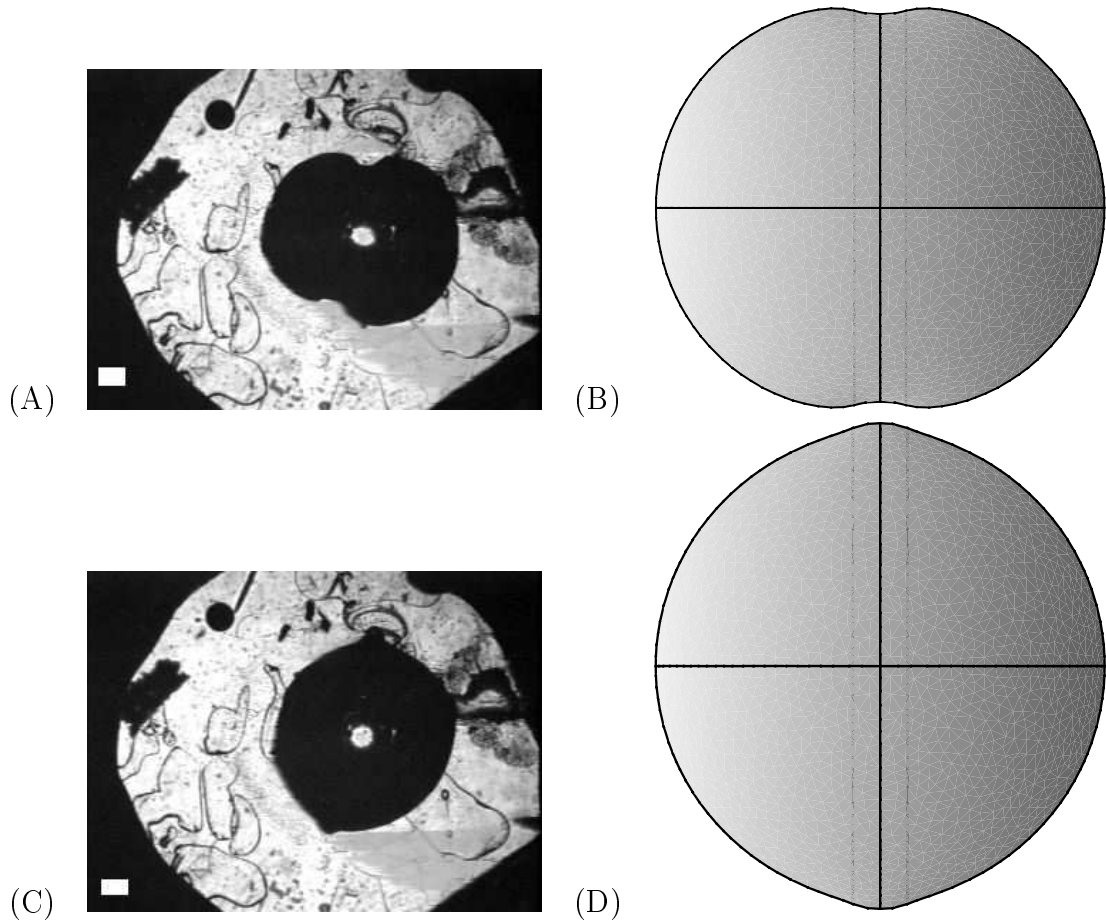


FIG. D.2: Comparaison globale de défauts expérimentaux et simulés. (A) et (B) : défaut non mouillant ; (C) et (D) : défaut mouillant. Barres : 1 mm.

$\theta_f$	$\theta_d$	$\mathcal{V}$	$t_{exp}$	$t_{sim}$
$65^\circ$	$88^\circ$	$80 \mu\text{L}$	0.7	0.9
$67^\circ$	$54^\circ$		1.2	1

Les rapports expérimentaux et simulés sont proches, mais les rapports simulés sont plus proches de 1. La déformation globale de la goutte semble donc effectivement plus importante pour les défauts obtenus par électromouillage.

### D.3 Déformation locale

Nous avons calculé le paramètre de déformation locale  $r$  pour une rampe de défauts mouillants et non mouillants. Comme ce paramètre est local, l'ancrage de la ligne triple n'influe pas sur sa mesure, car celle-ci est toujours détachée de la couronne à l'endroit où l'on mesure la taille du défaut. Le graphe D.3 récapitule les valeurs de  $r$  pour les défauts expérimentaux et simulés, en fonction du contraste de mouillage  $w = \cos \theta_d - \cos \theta_f$  défini dans le chapitre III. Les courbes expérimentales et simulées ont le même comportement

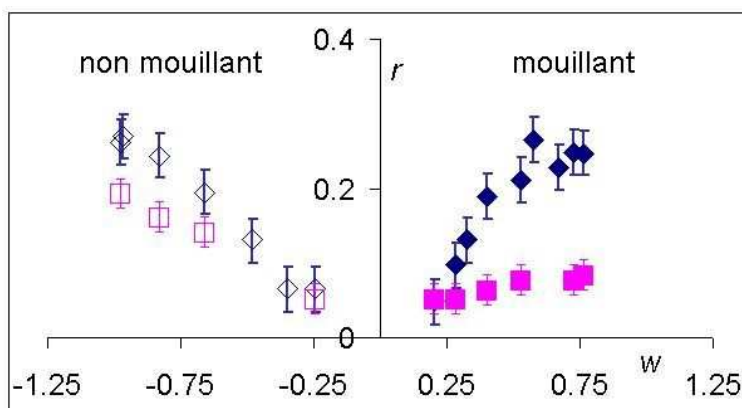


FIG. D.3: Comparaison locale de défauts expérimentaux et simulés.

qualitatif. Toutefois, la déformation locale est plus importante dans le cas des défauts obtenus par électromouillage, surtout dans le cas des défauts mouillants.

### D.4 Conclusion

La mesure des deux paramètres  $t$  et  $r$ , quantifiant une déformation respectivement globale et locale, montre que les défauts obtenus par électromouillage sont plus efficaces que ce que prévoit une simulation dans le cas d'un saut abrupt et sans effet de pointe entre l'angle de contact sur le fond et sur le défaut. Les effets de pointe présents dans les échantillons bicouches ont donc un effet non seulement sur la taille relative du défaut lui-même par rapport à la taille caractéristique du système, mais également sur la forme globale. Cela est certainement dû à l'alignement de la ligne triple au-dessus du bord du défaut, qui a donc un effet aussi bien sur le défaut mouillant que non mouillant, et qui ne peut être pris en compte aisément dans les simulations comme une tension de surface effective.

### **Remarque subsidiaire**

Des simulations de demi goutte chevauchant un défaut non mouillant montrent que plus le défaut est excentré, plus l'énergie du système diminue. Il semble donc que l'état symétrique ne soit pas l'état de plus basse énergie du système dans le cas du défaut non mouillant uniquement. Cela peut partiellement expliquer la dissymétrie des formes expérimentales observées.



# Bibliographie

- [1] Gabriel Lippmann. *Relations entre les phénomènes électriques and capillaires*. PhD thesis, Faculté des Sciences, 1875.
- [2] Bruno Berge. Electrocapillarité and mouillage de films isolants par l'eau. *C.R.A.S.*, III(317), 1993.
- [3] Catherine Quilliet and Bruno Berge. Electrowetting : a recent outbreak. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6 :34–39, 2001.
- [4] Bruno Berge and Jérôme Peseux. Variable focal lens controlled by an external voltage : an application of electrowetting. *Eur. Phys. J. E*, 3 :159–163, 1999.
- [5] Shu Yang, Tom N Krupenkin, Peter Mach, and Chandross Edwin A. Tunable and latchable liquid microlens with photopolymerizable components. *Advanced Materials*, 15(11) :940–943, 2003.
- [6] Robert A Hayes and B.J Feenstra. Video-speed electronic paper based on electrowetting. *Nature*, 425 :383–385, 2003.
- [7] Thibault Roques-Carmes, Robert A Hayes, B. J Feenstra, and L. J. M Schlangen. Liquid behavior inside a reflective display pixel based on electrowetting. *Journal of Applied Physics*, 95(8) :4389–4396, 2004.
- [8] Sung-Kwon Cho, Hyejin Moon, J Fowler, and Chang-Jin Kim. Splitting a liquid droplet for electrowetting-based microfluidics. *Micro-Electro-Mechanical-Systems MEMS. 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pages 207–213, 2001.
- [9] Sung Kwon Cho, Shii-Kang Fan, Hyejin Moon, and Chang-Jin Kim. Towards digital microfluidic circuits : creating, transporting, cutting and merging liquid of liquid droplets by electrowetting-based actuation. *IEEE*, pages 32–35, 2002.
- [10] Michael G. Pollack, Richard B. Fair, and Alexander D. Shenderov. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 77(11) :1725–1726, 2000.
- [11] M. Washizu, T. Kawabata, O. Kurosawa, and S. Suzuki. Dielectrophoretic handling of bio-molecules and its application to bio-separation. *Transactions of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers C*, J83-C(1) :1–8, 2000.

- [12] Magali Vallet. *Etude des phénomènes limitant l'étalement de solutions aqueuses sur des films de polymères par électromouillage*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 1997.
- [13] Jacob Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 1985.
- [14] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles and ondes*. Echelles. Belin, Paris, 2002.
- [15] W. Dieter Langbein. *Capillary surface : shape stability dynamics, in particular under weightlessness*. Springer, 2002.
- [16] R. Tolman. *Journal of Chemical Physics*, 17 :333, 1949.
- [17] Alexandre Froumkine. Couche double. electrocapillarité. surtension. *Actualités scientifiques and industrielles*, 373(1) :5–36, 1936.
- [18] David A Antelmi, Jason N Connor, and Roger G Horn. Electrowetting measurements with mercury show that mercury/mica interfacial energy depends on charging. *Journal of Chemical Physics B*, 108(3) :1030–1037, 2004.
- [19] B. Janocha, H. Hauser, C. Oehr, H. Brunner, and W. Göpel. Competitive electro-wetting of polymer surfaces by water and decane. *Langmuir*, 16 :3349–3354, 2000.
- [20] Jason S Kuo, Paolo Spicar-Mihalic, Indalesio Rodriguez, and Daniel T. Chiu. Electrowetting-induced droplet movement in an immiscible medium. *Langmuir*, 19(2) :250–255, 2003.
- [21] Pellat. Mesure de la force agissant sur les diélectriques liquides non électrisés placés dans un champ électrique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 119 :691–694, 1895.
- [22] Thomas B. Jones, M Gunji, M Washizu, and MJ Feldman. Dielectrophoretic liquid actuation and nanodroplet formation. *Journal of Applied Physics*, 89(2) :1441–1448, 2001.
- [23] Thomas .B. Jones. Liquid dielectrophoresis on the microscale. *Journal of Electrostatics*, 51-52 :290–9, 2001.
- [24] Thomas B. Jones. On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting. *Langmuir*, 2002.
- [25] Thomas B Jones, Jesse David Fowler, Young Soo Chang, and Chang-Jin Kim. Frequency-based relationship of electrowetting and dielectrophoretic liquid microactuation. *Langmuir*, 19(18) :7646–76–51, 2003.
- [26] Thomas B Jones, KL Wang, and DJ Yao. Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquids : Electrowetting and dielectrophoresis. *Langmuir*, 20(7) :2813–2818, 2004.

- [27] HJJ. Verheijen and MWJ. Prins. Reversible electrowetting and trapping of charge : Model and experiments. *Langmuir*, 15(20) :6616–6620, 1999.
- [28] Anthony Quinn, Rossen Sedev, and John Ralston. Influence of the electrical double layer in electrowetting. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(5) :1163–1169, 2003.
- [29] R. Hato. Electrically induced wettability change of polyaniline. Potential controlled tensiometric study. *Chemistry Letters*, 1959, 1988.
- [30] E Seyrat and Robert A. Hayes. Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting. *Journal of Applied Physics*, 90(3) :1383–1386, 2001.
- [31] Wim J. J. Welters and Lambertus G. J. Fokkink. Fast electrically switchable capillary effects. *Langmuir*, 14(7) :1535–1538, 1998.
- [32] HJJ. Verheijen and MWJ. Prins. Contact angles and velocity measured electrically. *Review of scientific instruments*, 70(9) :3668–3673, 1999.
- [33] Terry D Blake, A Clarke, and E. H Stattersfield. An investigation of electrostatic assist in dynamic wetting. *Langmuir*, 16(6) :2928–2935, 2000.
- [34] Magali Vallet, Bruno Berge, and Louis Vovelle. Electrowetting of water and aqueous solutions on poly(ethylene terephthalate) insulating films. *Polymer*, 37(12) :2465–2470, 1996.
- [35] Magali Vallet, Marcel Vallade, and Bruno Berge. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *Eur. Phys. J. B*, 11(4) :583–591, 1999.
- [36] Christelle Descamps and J de Coninck. Dynamics of spontaneous spreading under electrowetting conditions. *Langmuir*, 16 :10150–10153, 2000.
- [37] Rob Hayes. Communication lors du workshop "third electrowetting meeting". septembre 2004.
- [38] Frieder Mugele and Stephan Herminghaus. Electrostatic stabilization of fluid microstructures. *Applied Physics Letters*, 81(12) :2303–2305, 2002.
- [39] Juergen Buehrle, Stephan Herminghaus, and Frieder Mugele. Interface profiles near three-phase contact lines in electric fields. *Physical Review Letters*, 91(8), 2003.
- [40] AG Papathanasiou and AG Bouvoudis. résultats en cours de publication. 2004.
- [41] Juergen Buehrle. Résultats non publiés. 2004.
- [42] Tom N Krupenkin, J. Ashley Taylor, Tobias M Schneider, and Shu Yang. From rolling ball to complete wetting : The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces. *Langmuir*, 20(10) :3824–3827, 2004.

- [43] Gerald Wiegand, Klaus Neumaier, and Erich Sackmann. Microinterferometry : three-dimensional reconstruction of surface microtopography for thin-film and wetting studies by reflection interference contrast microscopy (ricm). *Applied Optics*, 37(29) :6892–6905, 1998.
- [44] T Pompe, A Fery, and Stefan Herminghaus. Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy. *Langmuir*, 14(10) :2585–2588, 1998.
- [45] Karin Jacobs, Stephan Herminghaus, and Klaus R. Mecke. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, 14(4) :965–969, 1998.
- [46] K Mougin and H Haidara. Wetting of thin liquid films at nanoscale heterogeneous surfaces. *Europhys. Lett.*, 61(5) :660–666, 2003.
- [47] Hyun I. Kim, C. Mathew Mate, Kelly A. Hannibal, and Scott S. Perry. How disjoining pressure drives the dewetting of a polymer film on a silicon surface. *Phys. Rev. Lett.*, 82(17) :3496–3499, 1999.
- [48] Rahul Konnur, Kajari Kargupta, and Ashutosh Sharma. Instability and morphology of thin liquid films on chemically heterogeneous substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 84(5) :931–934, 2000.
- [49] M. Elbaum and S. G. Lipson. How does a thin wetted film dry up? *Phys. Rev. Lett.*, 72(22) :3562–3565, 1994.
- [50] J. Bischof, D. Scherer, Stephan Herminghaus, and P. Leiderer. Dewetting modes of thin metallic films : nucleation of holes and spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 77(8) :1536–1539, 1996.
- [51] Manoj Zope, Kajari Kargupta, and Ashutosh Sharma. Self-organized structures in thin liquid films on chemically heterogeneous substrates : Effect of antagonistic short and long range interactions. *J. Chem. Phys.*, 114(16) :7211–7222, 2001.
- [52] Kalvis M Jansons. Moving contact lines on a two-dimensional rough surface. *Journal-of-Fluid-Mechanics*, 154 :1–28, 1985.
- [53] Y. Pomeau and J. Vannimenus. Contact angle on heterogeneous surfaces : weak heterogeneities. *J. Colloid Interface Sci.*, 104(477), 1985.
- [54] M. O. Robbins and Jean-François Joanny. Contact angle hysteresis on random surfaces. *Europhys. Letters*, 3(6) :729–735, 1987.
- [55] Véronique De Jonghe and Dominique Chatain. Experimental study of hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects. *Acta-Metallurgica-et-Materialia*, 43(4) :1505–1515, 1995.
- [56] Sylvain Lazare, Vincent Granier, Pierre Lutgen, and Gusty Feyder. Controlled roughening of poly(ethylene terephthalate) by photoablation : study of wetting and contact angle hysteresis. *Revue Phys. Appl.*, 23 :1065–1070, 1988.

- [57] Jean-Marc Di Meglio. Contact angle hysteresis and interacting surface defects. *Europhysics Letters*, 17(7) :607, 1992.
- [58] Rulon E Johnson, Robert E Dettre, and Dale A Brandeth. Dynamic contact angles and contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 62(2) :205–212, 1977.
- [59] Elie Raphael and Pierre-Gilles de Gennes. Dynamics of wetting with nonideal surfaces. the single defect problem. *Journal of chemical physics*, 90(12) :7577–7584, 1989.
- [60] Anne Tanguy, Matthieu Gounelle, and Stéphane Roux. From individual to collective pinning : Effect of long-range elastic interactions. *Physical Review E*, 58 :1577–1590, 1998.
- [61] Peter S. Swain and Reinhard Lipowsky. Contact angles on heterogeneous surfaces : A new look at cassie’s and wenzel’s laws. *Langmuir*, 14(23) :6772–6780, 1998.
- [62] Leonard Schwartz and Stephen Garoff. Contact angle hysteresis and the shape of the three-phase line. *Journal-of-Colloid-and-Interface-Science*, 106(2) :422–437, 1985.
- [63] Leonard W Schwartz. Hysteretic effects in droplet motions on heterogeneous substrates : direct numerical simulation. *Langmuir*, 14(12) :3440–3453, 1998.
- [64] Thierry Cubaud, Marc Fermigier, and P Jenffer. Spreading of large drops on patterned surfaces. *Oil & Gas Science and Technology*, 56 :23–31, 2001.
- [65] Thomas Cubaud. *Mouillage et dé mouillage de surfaces hétérogènes*. PhD thesis, Paris XI, 2001.
- [66] F Domingues Dos Santos and Thierry Ondarçuhu. Ancrage d’un liquide sur une discontinuité chimique de surface. *J. Chim. Phys.*, 93 :1991–2000, 1996.
- [67] Y. O. Popov and T. A. Witten. Characteristic angles in the wetting of an angular region : Surface shape. *Eur. Phys. J. E*, 6 :211–220, 2001.
- [68] Stephan Herminghaus. Roughness-induced non-wetting. *Europhys. Lett.*, 52(2) :165–170, 2000.
- [69] J. Bico and D Quéré. Pearl drops. *Europhysics Letters*, 47(2) :220, 1999.
- [70] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Letters*, 55(2) :214–220, 2001.
- [71] Thierry Ondarçuhu. Total or partial pinning of a droplet on a surface with a chemical discontinuity. *J. Phys. II*, 5 :227–241, 1995.
- [72] Junghoon Lee and Chang-Jin Kim. Theory and modeling of continuous electrowetting microactuation. In *ASME international mechanical engineering congress and exposition, MEMS*, volume 1, pages 397–403, Nashville, TN, 1999.

- [73] Junghoon Lee, Hyejin Moonb, Jesse Fowlerb, Thomas Schoellhammerc, and Chang-Jin Kim. Electrowetting and electrowetting-on-dielectric for microscale liquid handling. *Sensors and Actuators A : Physical*, 95(2-3) :259–268, 2002.
- [74] M. Garcia and D. Clague. The 2d electric field above a planar sequence of independent strip electrodes. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, 33(14) :1747–55, 2000.
- [75] Marguerite Bienia, Catherine Quilliet, and Marcel Vallade. Modification of drop shape controlled by electrowetting. *Langmuir*, 19(22) :9328–9333, 2003.
- [76] F Ledoyen, P Bouchard, D Hennequin, and M Cormier. Physical model of a liquid thin film : Application to infrared holographic recording. *Phys.Rev. A*, 41(9) :4895–4902, 1990.
- [77] Françoise Brochard-Wyart, Jean-Marc Di Meglio, David Quéré, and Pierre-Gilles De Gennes. Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture. *Langmuir*, 7(2) :335–338, 1991.
- [78] Karine Ragil, Daniel Bonn, Daniel Broseta, and Jacques Meunier. Wetting of alkanes on water from a cahn-type theory. *The Journal of Chemical Physics*, 105(12) :5160–5167, 1996.
- [79] Harvey Dobbs. Predicting wetting behavior from surface adsorption data using cahn theory. *The Journal of Chemical Physics*, 114(1) :468–473, 2001.
- [80] Joseph O. Indekeu, Karine Ragil, Daniel Bonn, Daniel Broseta, and Jacques Meunier. Wetting of alkanes on water from a cahn-type theory : Effects of long-range forces. *J. Stat. Phys.*, 95(5/6) :1009–1043, 1999.
- [81] Daniel Bonn, H. Kellay, and G. H. Wegdam. Experimental observation of hysteresis in a wetting transition. *Phys. Rev. Lett.*, 69(13) :1975–1978, 1992.
- [82] Emanuel Bertrand, Harvey Dobbs, Daniel Broseta, Joseph O. Indekeu, Daniel Bonn, and Jacques Meunier. First-order and critical wetting of alkanes on water. *Phys. Rev. Lett.*, 85(6) :1282–1285, 2000.
- [83] Noushine Shahidzadeh, Daniel Bonn, Jacques Meunier, and Alain Mavon. Sequence of two wetting transitions induced by tuning the hamaker constant. *Physical Review Letters*, 80(18) :3992–3995, 1998.
- [84] Volker C Weiss and Jerome O Indekeu. Effect of ion hydration on the first-order transition in the sequential wetting of hexane on brine. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 118(23) :10741–10751, 2003.
- [85] Ming-Chih Yeh and Li-Jen Chen. Wetting transitions at the air-liquid interface of water + tetradecane + c6e2 mixtures. *J. Chem. Phys.*, 115(18) :8575–8582, 2001.

- [86] Salima Rafaï, Daniel Bonn, Emanuel Bertrand, Jacques Meunier, Volker C Weiss, and Joseph O Indekeu. Long-range critical wetting : Observation of a critical end point. *Physical Review Letters*, 92(24) :245701/1–4, 2004.
- [87] Karine Ragil, Jacques Meunier, Daniel Broseta, Joseph O. Indekeu, and Daniel Bonn. Experimental observation of critical wetting. *Phys. Rev. Lett.*, 77(8) :1532–1535, 1996.
- [88] David Ross, Daniel Bonn, and Jacques Meunier. Wetting of methanol on the n-alkanes : Observation of short-range critical wetting. 114(6) :2784–2792, 2001.
- [89] Jacob Israelachvili and GE Adams. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74 :975–1001, 1978.
- [90] RYH Lim and SJ O’Shea. Discrete solvation layering in confined liquids. *Langmuir*, 20(12) :4916–4919, 2004.
- [91] Frieder Mugele and Miguel Salmeron. Dynamics of layering transitions in confined liquids. *Physical Review Letters*, 84 :5796, 2000.
- [92] R Reiter, H Motschmann, H Orendi, A Nemetz, and W Knoll. Ellipsometric microscopy. imaging monomolecular surfactant layers at the air-water interface. *Langmuir*, 8(7) :1784–1788, 1992.
- [93] Kathleen M Vaeth and Klavs F Jensen. Transition metals for selective chemical vapor deposition of parylene-based polymers. *Chemistry of materials*, 12(5) :1305–1313, 2000.
- [94] Kathleen M Vaeth, Rebecca J Jackman, Andrew J Black, George M Whitesides, and Klavs F Jensen. Use of microcontact printing for generating selectively grown films of poly(p-phenylene vinylene) and parylenes prepared by chemical vapor deposition. *Langmuir*, 16(22) :8495–8500, 2000.
- [95] Justin F Gaynor and Seshu B Desu. Optical properties of polymeric thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of material research*, 11(1) :236–242, 1995.
- [96] Catherine Quilliet and Bruno Berge. Investigation of effective interface potentials by electrowetting. *Europhysics Letters*, 60(1) :99–105, 2002.
- [97] Kyo Seon Hwang, Jun Ho Park, Jeong Hoon Lee, Dae Sung Yoon, Tae Song Kim, Inho Han, and Joo Hyon Noh. Effect of atmospheric-plasma treatments for enhancing adhesion of Au on Parylène-C-coated protein chips. *Journal of the Korean Physical Society*, 44(5) :1168–1172, 2004.
- [98] Beaglehole. Performance of a microscopic imaging ellipsometer. *Review of Scientific Instruments*, 59(12) :2557–2559, 1988.

- [99] D Beaglehole. Profiles of the precursor of spreading drops of siloxane oil on glass, fused silica, and mica. *Journal of chemical Physics*, 93(2) :893–899, 1989.
- [100] G.D Goodall, Michelle L Gee, G. W Stevens, and D Beaglehole. Imaging ellipsometry/reflectivity for profiling the shape of a deformable droplet as it approaches an interface. *Langmuir*, 15(13) :4579–4583, 1999.
- [101] Aimé Vareille. <http://perso.wanadoo.fr/aime.vareille/>.
- [102] Mathias Schubert. Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems. *Phys. Rev. B*, 53(8) :4265–4274, 1996.
- [103] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics*. Pergamon press, fifth edition, 1975.





## Résumé

L'objectif de cette thèse est l'étude de la déformation de gouttes et de films minces sous l'effet du champ électrique, dans le cadre de l'électromouillage.

La première partie de cette thèse concerne l'étude des effets de bord électrostatiques au voisinage de la ligne triple. Nous avons pu mettre en évidence une variation de courbure lors d'expériences d'électromouillage par mesure directe de courbure à partir du profil de l'interface liquide/air, due à un effet de pointe dans le coin de liquide.

La déformation macroscopique de gouttes est l'objet de la seconde partie de cette thèse. Nous nous sommes intéressés à une géométrie inédite d'électrodes, formant un condensateur bicouche. Nous avons ainsi créé un substrat présentant un contraste de mouillage positif, négatif et nul entre deux zones en fonction du choix du rapport des tensions. Nous avons également étudié le champ électrique qui règne dans ce système, ce qui a permis de mettre en évidence des effets de pointe et une taille caractéristique de la distance de variation de contraste entre les deux zones.

Enfin, dans la dernière partie nous nous sommes intéressés au comportement d'un film d'huile soumis à une pression électrostatique. Nous avons réalisé des expériences préliminaires dans un système eau/huile/isolant en vue de mesurer la variation d'épaisseur d'un film d'huile sous champ électrique, par ellipsométrie. Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'importance de la détermination de l'état de mouillage réel de l'huile sur le diélectrique au cours des expériences.

**Mots-clés:** Électromouillage

## Abstract

The subject of this thesis is the deformation of liquid droplets and liquid films in electrical fields, within the frame of the electrowetting approach.

The first part deals with electrostatic edge effects occurring near the three-phase line during an electrowetting experiment. Direct drop profile and curvature measurements during electrowetting experiments showed a curvature increase close to the contact line, due to a strong electrostatic pressure near the edge of the liquid.

In the second part, macroscopic drop deformation is considered. We propose a novel electrode geometry of a bi-layered capacitor. We present a unique sample presenting a positive, negative or null wetting contrast between 2 areas, depending on the ratio of the applied voltages. We also provide analytical calculations and simulations of the electrical field in such samples, showing electrostatic edge effects. Our model predicts a lengthscale for the transition between the two areas, which is of the order of the total thickness of the bi-layered capacitor.

The last part deals with the behaviour of a dielectric liquid film submitted to electrostatic pressure. We present preliminary experiments in a new experimental setup. After a first stage of spinodal decomposition, we find that a thin oil layer, although non uniform, is still present between macroscopic droplets. We conclude that a better knowledge and monitoring of the actual wetting state of the oil on the solid is necessary in order to extract quantitative information on this layer.

**Keywords:** Electrowetting

