

Etude du transfert de chaleur par le ménisque d'eau formé au contact entre une pointe chaude micrométrique et une surface

Ali ASSY^{1*}, Stéphane LEFEVRE¹, Pierre-Olivier CHAPUIS¹, Séverine GOMES¹

¹Université de Lyon, CNRS

INSA-Lyon, CETHIL, UMR5008, F- 69621, Villeurbanne, France

Université Lyon 1, CETHIL, UMR5008, F-69621 Villeurbanne cedex, France

* (auteur correspondant : ali.assy@insa-lyon.fr)

Résumé – Nous étudions l'effet du ménisque d'eau sur le transfert de chaleur entre une pointe chaude et différents échantillons en utilisant la microscopie thermique à sonde locale (SThM). L'interaction thermique entre la pointe et l'échantillon dépend fortement de la température de la pointe. L'analyse de cette dépendance fait apparaître une température de transition entre deux régimes distincts de contribution du ménisque à cette interaction. Les variations des forces de détachement de la pointe en fonction de sa température moyenne montrent que le film d'eau disparaît quasiment lorsqu'une température moyenne d'environ 125 °C est dépassée. Suite à ces résultats, une discussion est menée et quelques perspectives sont proposées.

Nomenclature (11 points, 2 colonnes)

T	température, K	k	constante de raideur, $N.m^{-1}$
G	conductance thermique, $W.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
b	rayon d'interaction thermique, m	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
P	puissance dissipée dans la pointe, W	<i>Indices et exposants</i>	
HR	humidité relative	c	contact
ET	lors de l'augmentation de la température de la pointe	a	air
DT	lors de la diminution de la température de la pointe	e	échantillon
R	résistance électrique, Ω	v	variable

1. Introduction

Depuis un certain nombre d'années, il s'avère fondamental de mieux comprendre les phénomènes thermiques aux petites échelles. Différentes applications toujours en développement sont concernées et ont favorisé cette recherche : la micro-fabrication [1], la miniaturisation des puces électroniques, le stockage de données par chauffage ultra-local [2], etc. La microscopie thermique à sonde locale (SThM) représente un des meilleurs moyens pour étudier expérimentalement le transfert de chaleur aux micro et nano-échelles. Son principe repose sur l'analyse de l'interaction thermique entre une pointe-sonde thermique et un échantillon. Cette interaction se fait suivant différentes voies : la conduction thermique via l'air, le rayonnement, la conduction thermique au contact mécanique, et celle par le ménisque d'eau formé au contact pointe-échantillon du fait de la condensation capillaire sous conditions ambiantes. Dans cet article, nous nous intéressons plus particulièrement au transfert thermique par le ménisque d'eau.

La connaissance des propriétés physiques du ménisque d'eau formé aux contacts de dimension nanométrique est devenue d'une grande importance dans plusieurs applications

aux petites échelles [3]. Un exemple de ces applications est la nano-lithographie “dip-pen” (DPN), qui utilise ce ménisque d’eau pour transférer des molécules spécifiques vers des substrats et organiser le dépôt des biomolécules dans des réseaux micro et nanométriques [4, 5]. Inversement, le ménisque d’eau peut présenter un inconvénient par exemple pour les bioMEMS (systèmes électromécaniques micrométriques utilisés en biologie) utilisés dans des applications biomédicales ou intégrés dans des systèmes laboratoire-sur-puce (“Lab-on-a-chip”). Dans ce cas de figure, le ménisque peut induire une dégradation voire une interruption du fonctionnement de ces systèmes [6, 7]. Sa caractérisation avec la microscopie à force atomique (AFM) est notamment devenue un domaine dynamique de recherche en science des surfaces [8, 9]. On constate alors que les propriétés de l’eau aux petites échelles peuvent être différentes de celles à l’échelle macroscopique et que ses propriétés thermiques restent en particulier inconnues à ce jour [10, 11]. La microscopie thermique à sonde locale en mode actif, qui utilise la microscopie AFM et une sonde chauffante, devrait permettre d’apporter des éléments de réponse sur le sujet.

En supposant que la conductivité thermique du ménisque d’eau est la même que l’eau à l’échelle macroscopique, Majumdar *et al.* ont estimé à partir de résultats expérimentaux que la conduction thermique via le ménisque d’eau est le mécanisme prédominant en microscopie SThM [12]. Dans leurs expériences, une nano-pointe thermocouple passive est utilisée pour analyser un échantillon actif dont la température de la surface n’est cependant pas connue [12]. Par ailleurs, comme souvent en microscopie SThM, les conditions de mesures sont choisies pour éviter le ménisque et ainsi faciliter l’interprétation des mesures, soit en travaillant sous vide [13], soit en chauffant la pointe à une température supérieure à 100 °C [14, 15]. Dans la première configuration d’expérience (sous vide), il n’est pas sûr que le ménisque ait totalement disparu. L’hypothèse faite pour la seconde configuration expérimentale utilisée est basée sur une approche macroscopique décrite par les lois thermodynamiques qui n’est pas forcément valide à l’échelle locale. Il faut également remarquer que l’effet du volume du ménisque d’eau sur le transfert de chaleur vers l’échantillon n’a encore jamais été analysé.

Pour aborder ces questions scientifiques, nous étudions ici l’effet du ménisque d’eau sur l’interaction entre une pointe de SThM et différents échantillons. Des mesures thermiques et des courbes force-distance sous conditions ambiantes jusqu’à des températures moyennes de pointe supérieures à 200 °C ont été réalisées avec une sonde résistive SThM.

2. Dispositif de mesures et échantillons

2.1. Méthode SThM utilisée

Notre microscope SThM utilise un microscope à force atomique (AFM) permettant le positionnement et le déplacement de la pointe et la mesure de la force appliquée entre la pointe et l’échantillon. Majumdar a suggéré que le diamètre et la conductance thermique du ménisque d’eau entre une pointe et un échantillon peut augmenter en fonction du rayon de courbure de la pointe [12]. Dans notre travail, la sonde résistive dite « sonde Wollaston » de rayon de courbure micrométrique est donc préférée aux sondes nanométriques. Cette sonde est fabriquée à partir d’un fil de Wollaston de 75 μm de diamètre. Comme représenté en Figure 1.a, l’élément résistif est constitué par un filament de platine rhodié Pt90/Rh10 de 5 μm de diamètre et de 200 μm de longueur, rendu apparent par attaque électrochimique de la gaine d’argent propre au fil Wollaston, et plié en forme de V. L’utilisation d’un pont de Wheatstone muni d’une boucle d’asservissement (Figure 1.b) permet de maintenir la température moyenne de la pointe T_m constante. La valeur de T_m est déduite de celle de la

résistance électrique variable de contrôle du pont R_v . Le signal mesuré est la tension de pont. Pour un échantillon et une température de sonde donnés, les mesures de ce signal lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon ou lorsque celle-ci est éloignée de celui-ci, libre dans l'air, sont utilisées pour déterminer la différence relative de puissance dissipée dans la pointe par effet Joule $\Delta P/P_c = (P_c - P_a)/P_c$. P_c et P_a sont ici respectivement les puissances dissipées dans la sonde en contact et éloignée de l'échantillon. $\Delta P/P_c$ peut être exprimée en fonction de deux paramètres d'interaction entre la pointe et l'échantillon : une conductance thermique de contact G_c et un rayon effectif d'interaction thermique b [16].

2.2. Echantillons

Gomès *et al.* ont indiqué, dans la référence [17], que la conductivité thermique de l'échantillon λ_s joue un rôle important dans la détermination du mécanisme de transfert prédominant entre la pointe et l'échantillon. Pour éviter un effet parasite dû à la variation de λ_s , nous avons choisi d'analyser deux échantillons de conductivité thermique dans la gamme de λ_s pour laquelle la sensibilité de $\Delta P/P_c$ à λ_s est faible [16] : un échantillon hydrophile de germanium Ge ($\lambda_s = 58.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et un échantillon hydrophobe de tellure de zinc ZnTe ($\lambda_s = 12.39 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les valeurs du paramètre de rugosité R_a (hauteur moyenne des aspérités) pour le Ge et ZnTe sont 0,604 nm et 5,08 nm respectivement.

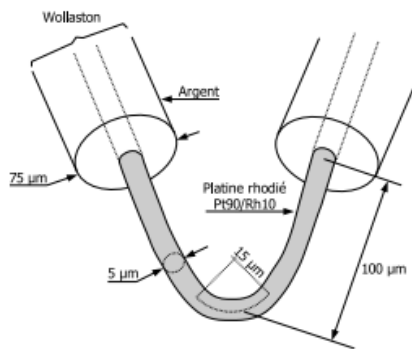


Figure 1.a: Schéma de la sonde.

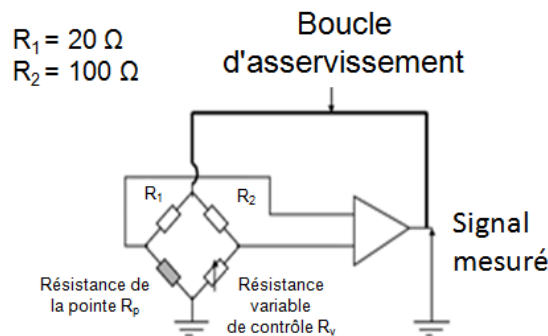


Figure 1.b: Schéma du pont de Wheatstone.

3. Expériences et résultats

Tous les résultats de mesure ici présentés ont été obtenus avec une même sonde thermique. Ils sont représentatifs de ceux obtenus suite à des campagnes de mesures réalisées avec différentes pointes.

3.1. Mesures thermiques

Pour chaque échantillon, la différence relative de puissance dissipée dans la pointe par effet Joule $\Delta P/P_c$ est déterminée alors que la température moyenne de la pointe T_m est augmentée (ET) puis diminuée (DT) sur une plage de T_m allant de l'ambiante jusqu'à 250 °C. Les expériences sont réalisées à une température ambiante de 27 °C et une humidité relative HR de 40 %. Le temps de contact entre la pointe et l'échantillon est estimé entre 5 et 10 secondes pour chaque point de mesure.

Les Figures 2.a et 2.b montrent respectivement les variations de $\Delta P/P_c$ mesurées en fonction de T_m pour les échantillons de Ge et ZnTe. Pour les deux échantillons, les courbes obtenues montrent deux régimes d'évolution de $\Delta P/P_c$ en fonction de T_m , séparés par une température de transition T_t d'environ $125 \pm 15 \text{ °C}$:

- Aux basses températures ($T_m < T_t$), $\Delta P/P_c$ augmente lorsque T_m croit.
- Aux hautes températures ($T_m > T_t$), $\Delta P/P_c$ est presque constante et indépendante de T_m .

La Figure 2.a révèle une hystérésis dans le cas du germanium : $\Delta P/P_c(ET)$ est plus grand que $\Delta P/P_c(DT)$ pour toutes les valeurs de T_m . Dans le cas du ZnTe (Figure 2.b), l'hystérésis aux températures $T_m > T_t$ n'est pas observée contrairement au cas des basses températures ($T_m < T_t$) où les valeurs de $\Delta P/P_c(DT)$ sont plus grandes que celles de $\Delta P/P_c(ET)$. Pour chaque échantillon, nous observons par ailleurs une faible diminution de $\Delta P/P_c$ pour les températures plus grandes que T_t lorsque T_m augmente.

Lorsque $T_m > T_t$, la valeur quasi constante de $\Delta P/P_c$ indique que les paramètres d'interaction entre la pointe et l'échantillon G_c et b évoluent très peu en fonction de T_m . Cela pourrait montrer que le ménisque à $T_m > T_t$ a disparu et confirmer l'hypothèse d'un effet négligeable du ménisque d'eau lors des étalonnages et des mesures classiques effectués pour des températures de la pointe Wollaston $T_m > 100$ °C [16, 18].

La tendance croissante des courbes de $\Delta P/P_c$ obtenue à $T_m < T_t$, est quant à elle difficile à comprendre. Si on suppose que la conductivité thermique du ménisque d'eau est la même que celle de l'eau à l'échelle macroscopique (hypothèse déjà faite par Majumdar *et al.* [12]), un raisonnement intuitif conduirait à une tendance plutôt décroissante en supposant que la forme du ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon est cylindrique. Nous remarquons de plus qu'à $T_m < T_t$, $\Delta P/P_c(\text{ZnTe})$ est légèrement supérieure à $\Delta P/P_c(\text{Ge})$ bien que la conductivité thermique du tellure de zinc λ_{ZnTe} est plus faible que celle du germanium λ_{Ge} .

Ces résultats génèrent un nombre de questions important à propos du transfert de chaleur par le ménisque d'eau : quelles sont les propriétés thermiques du ménisque d'eau à l'échelle ici considérée ? Quels sont le volume et la forme de ce ménisque ? Quel est le processus de son évaporation ? Quel est l'impact de la rugosité de l'échantillon sur ce processus ?

Afin d'apporter des éléments de réponses à ces questions et d'approfondir l'étude des tendances des courbes présentées dans la Figure 2, des courbes d'approche-retrait (courbes « force-distance ») à différents niveaux de température T_m ont été réalisées.

3.2. Mesures de force-distance

Dans la mesure où la pointe est plus rigide que les deux échantillons étudiés, des courbes d'approche-retrait (courbes « force-distance ») peuvent aider à caractériser les échantillons et l'interaction pointe-sonde ($k_{\text{pointe}} \approx 5 \text{ N.m}^{-1}$; $k_{\text{Ge}} \approx 1.9 \text{ N.m}^{-1}$; $k_{\text{ZnTe}} \approx 1.2 \text{ N.m}^{-1}$) [19]. Étant donné que les courbes sont réalisées dans les conditions ambiantes, les forces de retrait dominantes sont les forces capillaires [19]. Les Figures 3.a et 3.b montrent la variation des forces de retrait δ pour les échantillons de Ge et ZnTe en fonction de la température T_m respectivement. Le temps de contact est également estimé entre 5 et 10 secondes pour chaque point de mesure.

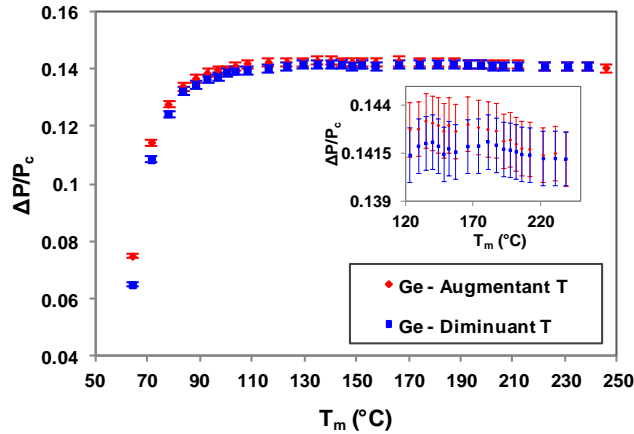


Figure 2.a: Variation de $\Delta P/P_c$ en fonction de T_m pour l'échantillon de Ge.

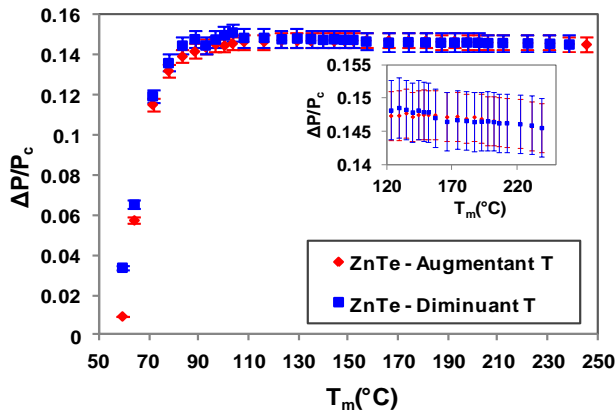


Figure 2.b: Variation de $\Delta P/P_c$ en fonction de T_m pour l'échantillon de ZnTe.

On remarque une correspondance entre les courbes d'évolution en fonction de T_m des forces de retrait et celles de $\Delta P/P_c$. On observe que les forces de retrait diminuent lorsque T_m augmente et qu'au-delà d'une certaine température T_t , elles deviennent presque constantes. Les forces détectées sont en fait la sommation des forces capillaires et viscoélastiques. A hautes températures, seules les forces viscoélastiques opèrent. Ceci montre que l'évaporation du ménisque d'eau entre la sonde et l'échantillon est un phénomène progressif et non pas brusque. De plus, pour les températures T_m inférieures à T_t , la tendance de $\Delta P/P_c$ croissante avec T_m (voir Figures 2.a et 2.b) peut être corrélée avec une forte diminution des forces d'adhésion. Comme pour les courbes de $\Delta P/P_c$, des hystérésis sur les courbes des forces de retrait δ sont observées. Ce phénomène est remarqué pour toutes les valeurs de la température T_m dans le cas du germanium mais seulement pour les températures $T_m < T_t$ dans le cas du tellure de zinc (Figure 3.b). Ceci montre que l'hystérésis observée dans le signal thermique $\Delta P/P_c$ (Figures 2.a et 2.b) est liée à l'hystérésis des forces capillaires et donc a une variation du volume du ménisque d'eau. Lorsque l'hystérésis n'est pas présente sur les courbes de $\Delta P/P_c$ (cas du ZnTe à $T_m > T_t$), l'hystérésis n'est pas non plus mise en évidence sur les courbes de forces de retrait sur le même intervalle de T_m .

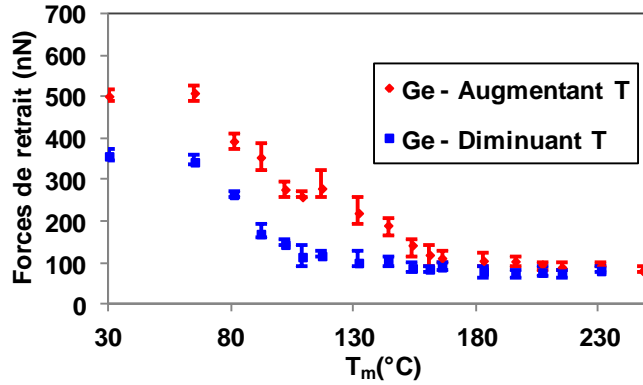


Figure 3.a: Variation des forces de retrait (nN) en fonction de T_m pour l'échantillon de Ge.

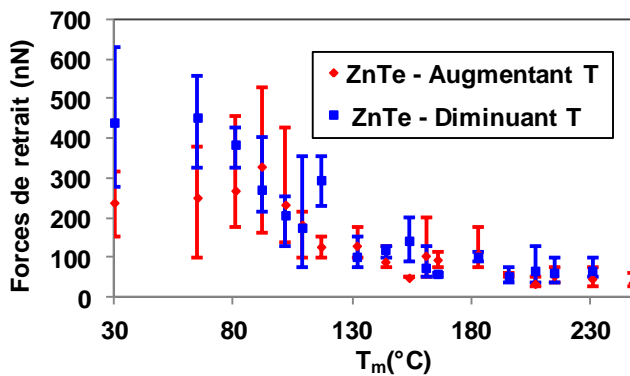


Figure 3.b: Variation des forces de retrait (nN) en fonction de T_m pour l'échantillon de ZnTe.

En observant les Figure 3.a et 3.b, on remarque par ailleurs que les barres indiquant la dispersion des mesures dans le cas du ZnTe sont beaucoup plus larges que dans le cas du Ge. Cette différence peut être liée à la différence de rugosité des échantillons ainsi qu'à leur différence d'affinité à l'eau. Il a été montré que la rugosité est un élément crucial dans la détermination des forces capillaires [20-23]. Les valeurs du paramètre de rugosité R_a pour le Ge et ZnTe sont pour rappel 0,604 nm et 5,08 nm respectivement. Afin de pouvoir conclure quant l'influence du caractère hydrophile ou hydrophobe de l'échantillon sur de tels résultats, il vaudrait donc mieux considérer des échantillons de faible rugosité (ou à défaut de même rugosité), ce qui n'est pas le cas dans les expériences réalisées ici. Par conséquent, le fait que $\Delta P/P_c(Ge)$ soit légèrement plus petite que $\Delta P/P_c(ZnTe)$ à $T_m > T_t$ ne peut pas être attribué avec certitude à la rugosité des échantillons. Cette question reste donc à être élucidée. De plus, la faible diminution de $\Delta P/P_c$ pour les températures plus grandes que T_t est en correspondance avec une faible diminution des forces de retrait, alors des forces capillaires, pour le même rang de température.

A l'issue de ces résultats d'expérience, la tendance croissante des courbes de $\Delta P/P_c$ à $T_m < T_t$ de la Figure 2 reste difficile à comprendre. Il est impératif de développer une modélisation qui prend en compte non seulement la forme du ménisque d'eau, qui ne peut pas être assimilée à un cylindre [24-26], et son évolution en fonction de la température mais également la contribution des autres mécanismes du transfert thermique pointe-échantillon. Les paramètres de description de l'interaction thermique pointe-échantillon G et b sont effectivement des paramètres effectifs. Un modèle empirique préliminaire (sans prendre en compte l'effet de la forme du ménisque) basé sur ce dernier constat a d'ailleurs permis

d'estimer ces paramètres. Les valeurs déterminées sont en bon accord avec la littérature pour différentes valeurs de température de pointe [27]. Pour approfondir ce travail, nous développons actuellement un modèle reliant les forces capillaires au signal thermique en tenant compte de la géométrie du ménisque d'eau. Cette étude pourrait inclure l'effet de l'humidité relative de l'air qui affecte directement les forces capillaires [9, 25].

4. Conclusion

Dans cet article, le transfert de chaleur par l'eau entre une pointe SThM et deux échantillons de Ge (hydrophile) et ZnTe (hydrophobe) est étudié. En utilisant la sonde micrométrique Wollaston, la différence relative de puissance dissipée par effet Joule $\Delta P/P_c$ est mesurée en fonction de la température moyenne de la pointe T_m en travaillant dans les conditions ambiantes. Deux tendances de la variation de $\Delta P/P_c$ en fonction de T_m sont mises en évidence de part et d'autre d'une température de transition T_t . Les forces capillaires sont déterminées en fonction de T_m via des courbes force-distance qui montrent l'évaporation progressive du ménisque d'eau en fonction de T_m . L'hystérésis observée dans les courbes de $\Delta P/P_c$ (Figures 2.a et 2.b) est liée à l'hystérésis des forces de retrait (Figures 3.a et 3.b) et donc au volume du ménisque. L'effet non négligeable de la rugosité des échantillons sur les forces capillaires semble être mis en évidence. Une étude de l'effet de la rugosité sur les forces capillaires est en cours sur des échantillons hydrophiles et hydrophobes. Nos résultats montrent que la prise en compte de la forme du ménisque est nécessaire afin de lier les forces capillaires au signal thermique.

Références

1. Quirk, M. and J. Serda, *Semiconductor manufacturing technology*. Vol. 1. 2001: Prentice Hall NJ, USA.
2. Vettiger, P., et al., *The "millipede"- nanotechnology entering data storage*. IEEE Transactions on nanotechnology, 2002. **1**(1): p. 39-55.
3. Schoch, R.B., J. Han, and P. Renaud, *Transport phenomena in nanofluidics*. Reviews of Modern Physics, 2008. **80**(3): p. 839.
4. Piner, R.D., et al., *"Dip-pen" nanolithography*. Science, 1999. **283**(5402): p. 661-663.
5. Ginger, D.S., H. Zhang, and C.A. Mirkin, *The Evolution of Dip - Pen Nanolithography*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(1): p. 30-45.
6. Bhushan, B., *Nanotribology and nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(3): p. 387-412.
7. Rajagopalan, J., A. Tofangchi, and M.A. Saif, *Linear high-resolution bioMEMS force sensors with large measurement range*. Microelectromechanical Systems, Journal of, 2010. **19**(6): p. 1380-1389.
8. Wei, Z. and Y.-P. Zhao, *Growth of liquid bridge in AFM*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(14): p. 4368.
9. Guo, L., et al., *Water adsorption behavior on metal surfaces and its influence on surface potential studied by in situ SPM*. Applied Surface Science, 2012. **258**(22): p. 9087-9091.

10. Goertz, M.P., J. Houston, and X.-Y. Zhu, *Hydrophilicity and the viscosity of interfacial water*. Langmuir, 2007. **23**(10): p. 5491-5497.
11. Hołyst, R. and M. Litniewski, *Heat transfer at the nanoscale: evaporation of nanodroplets*. Physical review letters, 2008. **100**(5): p. 055701.
12. Majumdar, A., *Scanning thermal microscopy*. Annual review of materials science, 1999. **29**(1): p. 505-585.
13. Hinz, M., et al., *High resolution vacuum scanning thermal microscopy of HfO₂ and SiO₂*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(4): p. 043122-043122-3.
14. Felts, J.R., et al., *Nanometer-scale flow of molten polyethylene from a heated atomic force microscope tip*. Nanotechnology, 2012. **23**(21): p. 215301.
15. Gomes, S., et al., *Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(21): p. 6677.
16. Lefèvre, S., et al., *Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy*. Review of scientific instruments, 2003. **74**(4): p. 2418-2423.
17. Gomès, S., N. Trannoy, and P. Grossel, *DC thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample*. Measurement Science and Technology, 1999. **10**(9): p. 805.
18. David, L., S. Gomes, and M. Raynaud, *Modelling for the thermal characterization of solid materials by dc scanning thermal microscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(14): p. 4337.
19. Cappella, B. and G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*. Surface Science Reports, 1999. **34**(1): p. 1-104.
20. Hansson, P.M., et al., *Influence of surface topography on the interactions between nanostructured hydrophobic surfaces*. Langmuir, 2012. **28**(21): p. 8026-8034.
21. Farshchi-Tabrizi, M., et al., *On the adhesion between fine particles and nanocontacts: An atomic force microscope study*. Langmuir, 2006. **22**(5): p. 2171-2184.
22. Butt, H.-J. and M. Kappl, *Normal capillary forces*. Advances in colloid and interface science, 2009. **146**(1): p. 48-60.
23. Van Zwol, P., G. Palasantzas, and J.T.M. De Hosson, *Influence of roughness on capillary forces between hydrophilic surfaces*. Physical Review E, 2008. **78**(3): p. 031606.
24. Crassous, J., E. Charlaix, and J.-L. Loubet, *Nanoscale investigation of wetting dynamics with a surface force apparatus*. Physical review letters, 1997. **78**(12): p. 2425.
25. He, M., et al., *Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts*. The Journal of Chemical Physics, 2001. **114**: p. 1355.
26. De Lazzer, A., M. Dreyer, and H. Rath, *Particle-surface capillary forces*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4551-4559.
27. Assy, A., et al., *Heat Transfer between a Self-Heated Scanning Thermal Microscopy Probe and a Cold Sample: Impact of the Probe Temperature*. MRS Online Proceedings Library, 2013. **1557**: p. mrrs13-1557-y05-10.