



HAL
open science

Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces

Hugues Bodiguel

► **To cite this version:**

Hugues Bodiguel. Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT: . tel-00114971

HAL Id: tel-00114971

<https://pastel.hal.science/tel-00114971>

Submitted on 20 Nov 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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité
PHYSIQUE DES LIQUIDES

Présentée devant

Hugues BODIGUEL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces

soutenue le 9 novembre 2006 devant le jury composé de

Mme Françoise BROCHARD-WYART	Présidente
Mme Elisabeth CHARLAIX	Examineur
M. Christian FRÉTIGNY	Directeur
Mme Liliane LÉGER	Rapporteur
M. Gregory B. MCKENNA	Invité
M. Elie RAPHAËL	Rapporteur
M. Philippe RICETTI	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, dont je remercie le directeur François Lequeux, pour la considération qu'il m'a accordée.

Je salue tout particulièrement mon directeur de thèse, Christian Frétigny, qui a su m'encadrer de manière exceptionnelle. Ses qualités scientifiques et humaines m'ont stimulées quotidiennement. Je lui suis infiniment reconnaissant pour tout ce qu'il m'a apporté, et le remercie pour sa confiance, sa patience, sa disponibilité, son exigence et pour la qualité de nos discussions.

J'exprime toute ma reconnaissance à Liliane Léger et à Elie Raphaël pour avoir accepté la charge d'examiner cette thèse, et ai été très honoré de la présence d'Elisabeth Charlaix, de Philippe Richetti, de Gregory B. McKenna, et de Françoise Brochard à ce jury. Je les remercie tous pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

De nombreux membres du laboratoire PPMD m'ont aidé pendant la préparation de cette thèse. Parmi eux, je tiens à remercier Hélène Montès, pour son soutien et ses conseils, Antoine Châteauminos dont les nombreuses compétences m'ont été à maintes reprises très utiles, ainsi que Freddy Martin qui a très souvent répondu à mes différents besoins techniques ou matériels. Parmi les thésards près de qui j'ai travaillé, j'aimerais remercier plus particulièrement Régis Schach, Patrick Amarelis, Eric Gacoin, Yann Lediagon et Ludivine Dewimille, pour leur compagnie et nos discussions très enrichissantes.

Je remercie également Thomas Vilmin, Kari Dalnoki-Veress, Greg McKenna, Gunter Reiter et Jean-Christophe Géminard pour les échanges très constructifs que nous avons eus. Les réunions du GDR "polyFUM" ont également occasionné

des discussions intéressantes autour des thèmes abordés dans cette thèse. Beaucoup d'autres m'ont aussi aidé, me transmettant un savoir-faire ou me prêtant du matériel, et je les remercie : A. Prevost, J.R. Dutcher, J.A. Forrest, L. Bokobza, P. Sergot, H. Restos ...

Une partie de ce travail a été réalisé par deux étudiantes que j'ai encadrées et que je remercie chaleureusement pour l'intérêt et l'assiduité dont elles ont fait preuve. Les expériences de mouillage (chapitre 4) ont été réalisées par Monika Zawadzka pendant son stage de master. Mathilde Drouineau a, quant à elle, contribué à l'étude des ondulations de films minces (chapitre 5).

Merci par ailleurs à mes deux correcteurs Axelle Mélin et Joël Mélu, dont la patience et la maîtrise de la langue française ont permis d'améliorer sensiblement la qualité de ce manuscrit.

Enfin, je remercie mes amis, ma famille, et surtout ma compagne Axelle à qui je dédie cette thèse. Leur soutien et leur présence à mes côtés a été, et est toujours, une source d'énergie et de bonheur qui m'est plus que nécessaire.

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	8
Résumé	17
Introduction	19
I Démouillage viscoélastique sur substrat liquide	25
1 Analyse du démouillage de films viscoélastiques	27
1.1 Introduction	27
1.2 Analyse	31
1.2.1 Paramètre d'étalement - Contraintes	31
1.2.2 Déformation homogène	32
1.2.3 Conséquences	34
1.2.3.1 Conséquences générales	34
1.2.3.2 Film élastique	34
1.2.3.3 Film visqueux newtonien	35
1.2.3.4 film viscoélastique	35
1.3 Détails expérimentaux	37
1.3.1 Résumé du protocole expérimental.	37
1.3.2 Echantillons	37
1.3.2.1 Polymères utilisés.	37
1.3.2.2 Spin-coating	38

1.3.2.3	Recuit	39
1.3.2.4	Décollage	41
1.3.2.5	ellipsométrie	42
1.3.3	Dispositif	43
1.3.3.1	Substrat liquide	43
1.3.3.2	Visualisation et mesure des déformations	45
1.3.3.3	Température	48
1.4	Déformation homogène et linéaire	49
1.4.1	Homogénéité de la déformation	50
1.4.2	Linéarité	52
1.4.2.1	Régime visqueux, $T \gg T_g$	52
1.4.2.2	Régime viscoélastique, $T \sim T_g$	53
1.5	Comparaison avec la viscoélasticité en volume	55
1.5.1	Le paramètre d'étalement.	55
1.5.2	Démouillage et fonction de complaisance	57
1.5.3	Régime visqueux	60
1.5.4	Régime Viscoélastique	62
1.6	Temps courts : influence de l'histoire thermique.	63
1.6.1	Viscoélasticité et variations de température à l'équilibre	63
1.6.2	Résultats expérimentaux	64
1.6.3	Discussion	66
1.6.3.1	Variations de température hors-équilibre	66
1.6.3.2	Résultats du modèle TNM.	67
1.6.4	Fonction de complaisance apparente et variations de température	69
1.6.5	Conclusions sur les temps courts	71
1.7	Conclusion	71
2	Propriétés de films ultraminesces	73
2.1	Introduction	73
2.2	Viscoélasticité proche de T_g	74
2.2.1	Résultats	74
2.2.2	Discussion	75

<i>Table des matières</i>	11
2.2.2.1	Dynamique 75
2.2.2.2	Module au plateau 78
2.3	Viscosité de films ultraminces 82
2.3.1	Résultats 82
2.3.1.1	Réduction de viscosité 82
2.3.1.2	Rôle de la longueur du polymère. 85
2.3.2	Discussion 86
2.3.2.1	Analyse des résultats 86
2.3.2.2	Interprétation 92
2.4	Conclusion 105
3	Contraintes résiduelles 107
3.1	Introduction 107
3.2	Description des contraintes résiduelles 108
3.2.1	Définition 108
3.2.2	Contraintes résiduelles dans les polymères 111
3.3	Résultats expérimentaux 111
3.3.1	Caractérisation des contraintes résiduelles 112
3.3.2	Relaxation des contraintes résiduelles. 114
3.3.3	Contraintes résiduelles dans des films non recuits 114
3.3.3.1	Réponse en déformation de films non recuits 114
3.3.3.2	Analyse des résultats 115
3.3.3.3	Modélisation 117
3.3.3.4	Interprétation des résultats expérimentaux 118
3.4	Discussion 119
3.4.1	Origine des contraintes résiduelles 119
3.4.2	Relaxation des contraintes résiduelles 121
3.4.2.1	Relaxation sur substrat solide 121
3.4.2.2	Relaxation sur substrat liquide 122
3.4.3	Propriétés des films non-recuits 123
3.5	Conclusion 124

4	Mouillage de films sur substrat liquide	125
4.1	Introduction	125
4.2	Résultats	126
4.2.1	Détails expérimentaux	126
4.2.1.1	Protocole utilisé	126
4.2.2	Caractérisation mécanique du PBD	127
4.2.3	Deformation initiale.	128
4.2.4	Contraction sur l'eau.	129
4.2.5	Déformation sur le PEO	130
4.2.5.1	Contraction aux temps courts	130
4.2.5.2	Expansion aux temps longs	131
4.3	Discussion	133
4.3.1	Contraction aux temps courts	134
4.3.1.1	Evolution du paramètre d'étalement	134
4.3.1.2	Relaxation d'une déformation initiale	135
4.3.2	Mouillage	138
4.3.2.1	Stabilité du film : lien avec le démouillage	138
4.3.2.2	Existence d'un film précurseur	140
4.3.2.3	Etalement d'une goutte macroscopique ou d'un film sur substrat liquide.	141
4.4	Conclusions	147
5	Autres phénomènes observés lors du démouillage	149
5.1	Ouverture de trous	150
5.1.1	Résultats expérimentaux	150
5.1.1.1	Description	150
5.1.1.2	Croissance des trous.	150
5.1.2	Discussion	151
5.1.2.1	Formation des trous	151
5.1.2.2	Croissance des trous	154
5.1.2.3	Dynamique globale	158
5.1.3	Conclusions	160
5.2	Bourrelets	160

<i>Table des matières</i>	13
---------------------------	----

5.2.1	Caractérisation	161
5.2.2	Cas d'une température hétérogène	163
5.2.3	Interprétation	163

II Ondulations de films minces 165

6 Ondulations 167

6.1	Introduction	167
6.2	Solutions expérimentales	171
6.2.1	Billes posées sur un film.	171
6.2.2	Bulle d'air et goutte d'eau	172
6.2.3	Jet d'air perpendiculaire au film.	174
6.3	Seuil de l'instabilité.	176
6.3.1	Approche théorique	176
6.3.1.1	Moteur de l'instabilité	177
6.3.1.2	Force de rappel	178
6.3.1.3	Seuil	178
6.3.2	Comparaison avec l'expérience.	180
6.4	Instabilité développée	182
6.4.1	Résultats expérimentaux	182
6.4.2	Evolution en température	185
6.5	Conclusion	185

III AFM et élastomères chargés 189

7 AFM et élastomères chargés 191

7.1	Introduction	194
7.2	Method	195
7.3	Experimental	196
7.4	Results and discussion	198
7.4.1	Data analysis	198
7.4.2	Absolute particle depths	203
7.4.3	Influence of the particle geometry	205

7.5	Indentation-dissipation	207
7.6	Concluding remarks	210
Conclusion		213
A Colorimétrie		215
A.1	Principe	215
A.1.1	Principe général	215
A.1.2	Mesure de la couleur	216
A.1.2.1	Représentation <i>RVB</i> et <i>HSL</i>	216
A.1.2.2	Influence de la source et des conditions expérimentales.	217
A.2	Mesure d'épaisseur	218
A.2.1	Obtention de la courbe de référence $H(h)$	218
A.2.2	Validation	221
A.2.3	Exemple d'application	222
A.3	Retour sur les variations de la teinte avec l'épaisseur	223
A.4	Conclusion	224
B Modèle TNM		227
B.1	Introduction	227
B.2	Détails du modèle	228
B.2.1	Température fictive et temps caractéristique hors-équilibre.	228
B.2.2	Evolution de la température fictive.	229
B.2.2.1	Réponse à un échelon de température	229
B.2.2.2	Variations quelconques de la température	231
B.3	Comparaison avec l'expérience.	232
Bibliographie		246

Résumé

Cette thèse présente quelques approches expérimentales destinées à mesurer les propriétés mécaniques de films de polymères ultraminces, d'épaisseurs comprise entre 20 et quelques centaines de nanomètre. Nous présentons principalement la conception et l'exploitation d'une expérience de démouillage de films ultraminces sur substrat liquide. Nous montrons dans un premier temps que cette technique permet une mesure simple des propriétés viscoélastiques des films de polymères au dessus de T_g . Les résultats obtenus sur des films ultraminces mettent en évidence que le module au plateau caoutchoutique du polystyrene n'est pas affecté par le confinement, alors même que la viscosité est fortement réduite lorsque l'épaisseur des films est comparable au rayon de gyration des polymères. Divers phénomènes liés au mouillage ou au démouillage de films sont également abordés. Dans une seconde partie, nous présentons une autre expérience fondée sur une instabilité mécanique sur des films vitreux. Une simple observation des motifs induits permet de suivre l'évolution du module élastique dans le domaine vitreux. Enfin, une étude portant sur les possibilités d'investigations des effets de surface et d'interface par AFM sur des élastomères chargés est présentée dans une troisième partie.

Abstract

This thesis describes a few experimental approaches designed to measure the mechanical properties of ultrathin polymer films (with thickness between 20 and a few hundreds of nanometers). Our experiences aim to understand the effect of confinement and of the surfaces on their properties. We present mainly the conception and the use of a dewetting experiment of thin films on a liquid substrate. The technique is shown to allow a direct and simple measurement of the viscoelastic properties of the polymer films above T_g . The results obtained on ultrathin films bring evidence that the rubbery plateau of polystyrene is unaffected by the confinement up to a fraction of the coil size. For the same films, the viscosity is found to be greatly reduced as compare to the bulk value. Some other phenomenon encountered during the wetting or dewetting of polymer films are also discussed. In a second part, we present another experiment based on a wrinkling instability occuring in the glassy state. A simple observation of the wrinkles allow to follow the variations of the elastic modulus. Finally, we report an AFM study that aims to investigate the effect of the surfaces and the interfaces in a filled elastomer.

Introduction

Des polymères en couche mince sont utilisés dans beaucoup de domaines industriels et se retrouvent aussi bien dans les objets de la vie courante que dans les technologies de pointes. Ce succès s'explique à la fois par la facilité avec laquelle on peut leur donner la forme de films minces, et par leurs propriétés physiques. Suivant les applications, on se sert par exemple de leurs propriétés mécaniques modifiables à souhait pour absorber des chocs, de leurs propriétés électriques pour réaliser des isolants à l'échelle des composants de la microélectronique, de leur imperméabilité vis à vis de l'oxygène pour protéger les aliments ou bien des objets chimiquement sensibles (écrans plats, écrans flexibles ...). Si l'utilisation de couches polymères micrométriques est d'utilisation courante, ces couches ne sont toutefois pas assez minces pour permettre la miniaturisation de certains systèmes. Or, quand on cherche à diminuer l'épaisseur de ces films de polymères des propriétés anormales sont observées. Par exemple, alors que la stabilité des films minces sur un substrat est essentielle pour toutes les applications, ils se rompent spontanément de façon anormalement rapide lorsqu'ils sont plus fins que 100 nm [108].

Les propriétés des polymères sont gouvernées par leur proximité à la transition vitreuse (T_g) : les polymères vitreux sont rigides et fragiles, alors qu'au dessus de la température de transition, ils sont mous, extensibles et s'écoulent s'ils ne sont pas réticulés. Or, il a été observé que des films ultraminces (d'épaisseur inférieure à 100 nm) présentaient une température de transition vitreuse significativement plus basse que celle du polymère en volume [76]. Par suite, l'ensemble des propriétés des films ultraminces de polymères doivent être affectées lorsqu'ils sont en couche très mince. La caractérisation et la compréhension des déviations de ces propriétés constituent un enjeu scientifique, dont les applications sont à priori multiples. Il

s'agit de décrire un système confiné, c'est-à-dire dont les dimensions sont réduites jusqu'à atteindre des tailles caractéristiques des objets qui le composent. Les échelles où sont observées des déviations dans les films de polymères sont en effet de l'ordre de la taille caractéristique des macromolécules.

Les films ultraminces constituent une géométrie modèle des milieux confinés, dans la mesure où leur épaisseur sélectionne une échelle de distance caractéristique. Leurs propriétés se retrouvent dans des systèmes hétérogènes comme les nanocomposites. En effet, les distances entre les hétérogénéités peuvent être très faibles, et une partie importante de la masse se retrouve dans un état confiné. Parmi la diversité des matériaux composites, les polymères peuvent servir de matrice, et on peut penser que, dans ce cas, les phénomènes observés dans les films minces puissent être en partie transposés dans ces systèmes plus complexes. Des variations de T_g en fonction de la distance à des particules rigides permet, par exemple, d'expliquer certaines propriétés macroscopiques [10].

L'étude de la transition vitreuse en milieu confiné présente aussi un intérêt scientifique très important, dans la mesure où cette transition est encore très mal décrite théoriquement. Depuis une cinquantaine d'années, différentes théories ont vu le jour, mais aucune n'est véritablement satisfaisante. La plupart mettent en jeu des domaines de petites tailles, à l'intérieur desquels il existe des mouvements coopératifs. La transition vitreuse se manifeste lorsque la majorité de ces domaines acquiert une dynamique suffisamment rapide. En confinant le système jusqu'à la taille de ces domaines, on s'attend effectivement à observer des déviations par rapport au volume. L'étude des milieux confinés permettrait peut-être d'apporter de nouveaux éléments sur la transition vitreuse elle-même, voire de valider ou de rejeter certaines théories. Cet objectif semble cependant encore assez lointain : d'une part aucune théorie n'est capable aujourd'hui de rendre compte de la diversité des phénomènes observés, d'autre part un consensus expérimental n'est pas encore atteint sur l'ensemble des caractéristiques dynamiques observées.

Depuis les expériences de Keddie *et al.* [76] qui ont mis en évidence une réduction de T_g sur des films ultraminces de polystyrène (PS) déposés sur un substrat de silicium, de très nombreuses études ont été rapportées sur ces systèmes, utilisant une très grande variété de techniques (voir pour une revue les références [51] et [2]). De nombreuses techniques convergent quantitativement [105, 51] vers

les résultats obtenus par Keddie *et al.* : la température de transition vitreuse est réduite pour des films de PS sur du silicium. Cette réduction est significative pour des films inférieurs à 50 nm : elle est de l'ordre de -20 K à 20 nm. Malgré des études contradictoires [58, 85, 124, 42, 13, 77], qui ne mettent pas en évidence de réductions de la température de transition vitreuse, il semble que les propriétés dynamiques de films ultra-minces soient bien affectées par le confinement.

Les différences et contradictions entre les études portant sur la transition vitreuse de films de PS reflètent certainement la complexité de la dynamique dans les films ultraminces.

Si la dynamique est complexe, c'est d'abord parce qu'elle est inhomogène. En utilisant une technique de fluorescence, Ellison *et al* ont pu mesurer la température de transition vitreuse en fonction de la distance à la surface où aux interfaces [44]. Leurs résultats montrent que l'écart à la valeur de T_g en volume dépend fortement de cette distance. Une couche très proche de la surface présente une forte réduction de T_g , alors qu'une couche plus profonde est moins affectée. Les propriétés dynamiques sont donc inhomogènes dans le film. Or, la plupart des techniques expérimentales utilisées ne permettent pas de mesurer des propriétés en fonction de la distance à la surface. Une certaine moyenne est effectuée sur l'épaisseur du film, mais cette moyenne dépend à priori de la technique utilisée. Certains auteurs observent un élargissement de la zone de transition vitreuse [13, 75], lequel pourrait être lié à cette dynamique hétérogène. Il convient donc d'analyser l'ensemble des résultats publiés en se posant la question cruciale du type de moyenne effectuée [50]. Par ailleurs, la dynamique dans les films ultraminces semble être anisotrope. Les simulations montrent en effet que la dynamique est plus affectée dans la direction perpendiculaire à la surface du film que dans la direction parallèle [15]. Dans la direction perpendiculaire aux surfaces, la dynamique serait ralentie [142]. En fonction de la technique utilisée, la sensibilité de la mesure aux directions des mouvements doit être prise en compte, ce qui rend délicate la comparaison entre les différentes études.

La principale origine de la complexité de la dynamique en milieu confiné reste cependant liée à celle de la transition vitreuse et à la richesse-même de la dynamique dans les polymères. En effet, les propriétés dynamiques des polymères font intervenir des échelles de longueurs s'étalant sur plusieurs ordres de gran-

deurs : depuis les mouvements à l'échelle du monomère jusqu'aux mouvements de la chaîne entière. Ces échelles de longueur sont associées à des temps caractéristiques s'étalant sur une très large gamme et la dynamique complète du système est associée à un spectre de temps caractéristiques. T_g est certes une des grandeurs relativement simple à mesurer, puisque la plupart des propriétés du système sont modifiées à T_g ; mais elle n'est qu'un moyen indirect d'accéder à la dynamique du système. En principe, il faudrait, pour caractériser la dynamique en milieu confiné, mesurer ce spectre de temps en fonction de la température et de la distance à la surface... Pour des polymères en volume, l'ensemble des travaux effectués au cours de la seconde moitié du 20e siècle ont permis de caractériser cette dynamique complexe. Aucun argument ne permet d'affirmer que les liens existant entre les différents aspects de la dynamique en volume soient simplement transposables en milieu confiné. Au contraire, on peut trouver des arguments qui amènent à penser que certains modes doivent être plus affectés que d'autres par le confinement [97, 46]. Il semble donc crucial d'identifier quels aspects de la dynamiques sont révélés lors des expériences.

Les différences existant entre les films supportés et les films suspendus [118] illustrent d'une certaine manière le fait que la dynamique dans un film et la dynamique dans le volume revêtent des caractéristiques différentes. Les réductions de T_g observées sur des films suspendus sont beaucoup plus grandes que dans le cas de films sur substrat. Si le rôle de la nature du substrat semble qualitativement bien décrit - des interactions répulsives tendent à induire une réduction de T_g tandis que des interactions attractives tendent à augmenter T_g - les très grandes amplitudes des réductions de T_g observées sur des films suspendus restent mal comprises. Le fait que T_g pour des très longues chaînes en film suspendus dépende de la taille de ces chaînes laisse penser que les mécanismes régissant la transition vitreuse sont différents pour ces films. T_g est en effet indépendant de la masse, pour les systèmes en volume fortement enchevêtrés. Il semble que le rôle des surfaces et des interfaces nécessite encore des efforts expérimentaux, en particulier sur des films suspendus.

Parmi l'ensemble des techniques mises en oeuvre pour caractériser les films ultraminces de polymères, de celles qui permettent d'accéder aux propriétés mécaniques des films ultraminces ont été particulièrement délaissées. Des expériences

de mécanique à ces petites échelles sont, en quelque sorte, un défi expérimental, puisque les techniques classiques sont inadaptées. Pourtant, il semble particulièrement intéressant de pouvoir accéder aux propriétés mécaniques de ces systèmes. En effet, elles varient très fortement avec la température où le temps, et reflètent l'ensemble du spectre de temps du système. L'évolution des propriétés mécaniques des polymères avec le temps et la température a d'ailleurs été parmi les principaux fondements expérimentaux de l'ensemble des connaissances actuelles sur ces systèmes.

Sur des films ultraminces, les études visant à mesurer des propriétés mécaniques ont utilisé principalement deux types d'expériences : des techniques à sonde locale et des expériences de démouillage. Les premières utilisent généralement un contact avec une pointe pour tenter de faire une mesure de propriétés de surface (voir par exemple les références [58] et [1], ou pour une revue la référence [71]). L'interprétation de ces expériences est cependant délicate, dans la mesure où une nouvelle interface est créée lors du contact, et que la couche de surface sondée n'est pas contrôlée [71].

Pour les expériences de démouillage, des ouvertures de trous dans des films ultraminces supportés (voir par exemple la référence [109]) ou suspendus [29, 116] ont été étudiées systématiquement. L'idée de ces expériences est que la cinétique de démouillage doit refléter les propriétés mécaniques de ces systèmes. Cependant, il s'agit de phénomènes complexes et généralement délicats à décrire, qui n'ont pas jusqu'à présent pu conduire à des résultats probants sur les propriétés mécaniques.

Enfin, quelques expériences originales de mécanique ont été rapportées dans la littérature. Sharp *et al* ont par exemple suivi l'enfoncement de particules d'or à la surface d'un polymère [125], Johannsmann et Hamdorf ont mesuré la relaxation d'une surface initialement ondulée [63], O'Connell et McKenna ont suivi le gonflement de membranes sous une pression contrôlée [99]. Ces quelques exemples illustrent le besoin d'imaginer des expériences de mécanique conçues spécialement pour l'étude des films ultraminces. Les résultats sont encore préliminaires et incomplets, et méritent d'être confirmés et complétés.

Il paraît crucial, pour effectuer une expérience de mécanique, de s'affranchir d'un substrat pour pouvoir accéder aux propriétés mêmes du film. Par ailleurs, comme nous l'avons évoqué, les films ultraminces suspendus, s'ils semblent plus

simples car symétriques, présentent des propriétés encore plus surprenantes que les phénomènes observés sur des films supportés sur un substrat. La deuxième nécessité qui semble s'imposer est de réaliser des mesures non perturbatrices, afin d'éviter les problèmes d'interprétation rencontrés avec les techniques à sonde locale.

Notre objectif au cours de cette thèse a été de mettre au point des expériences de mécanique adaptées à des films ultraminces et obéissant à ces deux contraintes. Différentes voies ont été explorées et sont présentées dans ce manuscrit. Chacune des expériences décrites dans les trois parties permet de caractériser qualitativement les propriétés mécaniques de polymères en films en situation confinée.

L'une des techniques que nous avons mises au point consiste à mesurer la réponse en déformation à des contraintes de surface exercées sur un film déposé sur un substrat liquide. Ce type d'expériences, que l'on dénommera démouillage, s'est révélé particulièrement adapté à la caractérisation mécanique des films ultraminces. Non seulement celles-ci permettent de mesurer quantitativement les propriétés mécaniques, mais elles donnent accès à une grande partie du spectre de temps au dessus de T_g . Cette voie est donc celle sur laquelle la majeure partie des efforts a été concentrée. Elle fait l'objet de la première partie de ce manuscrit. Tout au long du chapitre 1, la technique sera décrite et validée sur des films épais. Le chapitre 2 regroupe l'essentiel de ces expériences sur des films plus minces et rassemble par conséquent les résultats les plus importants de cette thèse. Au cours des chapitres suivants, d'autres aspects de l'expérience de démouillage sont présentés. Ils complètent cette étude en proposant en particulier des perspectives de développement. Dans la partie 2, une autre approche expérimentale sur des films déposés sur substrat liquide est présentée. Elle est fondée sur une instabilité élastique que l'on peut observer dans l'état vitreux. Enfin, la troisième partie présente une étude visant à caractériser par microscopie à force atomique (AFM) des couches de polymères confinés, dans des élastomères chargés par des particules de silice.

Première partie

Démouillage viscoélastique sur
substrat liquide

Chapitre 1

Analyse du démouillage de films viscoélastiques

1.1 Introduction

Lorsque le rapport surface/volume d'un corps devient grand, les forces de surface, qui découlent de l'existence d'une énergie de surface non-nulle, deviennent importantes par rapport aux autres forces auxquelles est soumis ce corps. Pour fixer les idées, la pression liée aux forces de surface s'exerçant sur les bords d'un film de 100 nm est de l'ordre de 10^5 Pa. Pour des liquides, où l'élasticité est négligeable, la capillarité détermine entièrement les formes d'équilibre [35]. Pour des solides élastiques ou viscoélastiques, la capillarité induit des déformations non négligeables des corps, à condition que les contraintes exercées ne soient pas négligeables devant le module élastique. Avec l'ordre de grandeur donné ci-dessus, on s'attend à ce qu'un film mince élastomérique (pour lequel le module est de l'ordre de 10^6 Pa) se déforme sous l'action des forces de surface. L'idée générale des expériences de démouillage menées sur des films de polymères au dessus de T_g se résume à utiliser les forces capillaires pour étudier les propriétés mécaniques de ces films. Nous utiliserons le terme de *démouillage* pour qualifier la réponse mécanique des films soumis à des forces capillaires tendant à diminuer leur surface.

Les expériences de démouillage rapportées dans la littérature se sont focalisées jusqu'à présent sur l'étude de la cinétique d'ouverture de trous initiés dans

un film. L'ouverture de trous dans des films de polymères ultra-visqueux a été analysée pour la première fois par Debregeas *et al.* en 1995 [36], sur des films de PDMS suspendus. Les auteurs observent que l'ouverture de trous dans ces films suit une cinétique exponentielle (le rayon du trou croît comme $\exp(2\gamma t/\eta)$, où η est la viscosité et γ la tension de surface). Ils montrent que, contrairement au démouillage de liquides inertiels, la matière n'est pas collectée dans un bourrelet, mais est répartie uniformément dans le film, qui reste parfaitement plat. Ces observations ont été expliquées par un modèle simple¹ [22] et par des simulations numériques [20]. Un bourrelet est cependant prédit dans le cas d'un film déposé sur un substrat, où le frottement entre le film et le substrat ne peut pas être négligé [22, 138].

La reproduction de ces expériences avec des films de polymères d'épaisseurs beaucoup plus faibles pour lesquels on peut s'attendre à des déviations des propriétés mécaniques par rapport à celles du volume, ont été entreprises par plusieurs groupes [30, 88, 89, 31, 112, 141, 84, 116, 117]. Si les phénomènes observés sont globalement compris, de nombreuses difficultés ont été rencontrées dans ces expériences, empêchant dans la plupart des cas d'établir des conclusions définitives sur les propriétés mécaniques des films ultraminces.

Pour des films démouillant sur un substrat, Masson et Green [88, 89] ainsi que Reiter *et al.* [31, 112, 109] mettent en évidence plusieurs régimes de démouillage. Les régimes observés ne semblent pas bien correspondre aux régimes prévus initialement par le modèle de Brochard *et al.* [22]. Si les comportements identifiés par Masson et Green [88, 89] semblent cohérents avec le modèle, les valeurs utilisées, celle de la viscosité par exemple, sont très différentes des valeurs attendues. Les résultats reportés par les groupes de Reiter et de Damman [31, 112, 109] ont mis en évidence d'autres régimes, qui semblent refléter la complexité des phénomènes rencontrés dans ces expériences.

¹La nature divergente de l'expansion du trou est due aux très faibles dimensions du trou par rapport à la taille du film. Ce résultat est en effet obtenu théoriquement avec un film infini. Pour un film de taille finie, l'augmentation d'épaisseur provoquée par l'ouverture du trou conduit à une saturation puis à une baisse de la vitesse qui s'annule lorsque la taille du trou tend vers le rayon extérieur du film. On obtient ces résultats en considérant que le volume total est fixe, et non l'épaisseur, comme supposé dans le modèle original [22].

Les bourrelets qui se forment lorsque les films démouillent sur un substrat sont fortement asymétriques, avec un bord très abrupt [109, 121]. L'origine de ce bourrelet a été sujet à débats pendant quelques années [138, 120, 119, 126, 66, 65], mais il apparaît maintenant clair que le frottement sur le substrat et la viscoélasticité des polymères proches de T_g sont des ingrédients essentiels de la formation de ces bourrelets [137, 138, 65]. Cependant, il semble difficile de déterminer des propriétés viscoélastiques à partir de ces expériences. La suppression du frottement avec le substrat dans le cas de démouillage de films suspendus, ou comme nous le présentons dans cette thèse sur un substrat liquide, doit apporter une grande simplification d'interprétation.

L'ouverture de trous dans des films suspendus a été étudié par Dutcher *et al.* [116, 30] et par Xavier *et al.* [141]. Les deux groupes observent une ouverture de trou sans formation de bourrelet, en accord avec les observations et les prédictions de Brochard *et al.* [36, 22]. Comme dans le cas des films de PDMS de Debregeas *et al.*, Dutcher *et al.* observent une croissance exponentielle des trous initiés. Néanmoins, les viscosités rendant compte de leurs observations sont très inférieures aux viscosités en volume connues pour les polymères utilisés, et les auteurs interprètent leurs résultats en invoquant un régime non-linéaire. La valeur des contraintes appliquées sur le bord du trou reste pourtant faible et semble contredire l'interprétation faite par les auteurs. Des résultats similaires ont été rapportés par Xavier *et al.* avec différentes tailles de polymères. Ces auteurs n'interprètent pas leurs résultats avec des concepts de viscosité non-linéaire, mais mettent l'accent sur le rôle important que la viscoélasticité doit avoir sur le démouillage de films proches de T_g [141].

En effet, à des températures proches de T_g , une très faible dépendance de la viscosité apparente mesurée lors de ces expériences avec la masse molaire des polymères est observée, ainsi qu'une grande différence avec la viscosité en volume. Ces résultats confirment d'autres observations [112] d'une faible influence de la longueur des chaînes quelques degrés au dessus de T_g . Par ailleurs, c'est en incorporant la viscoélasticité dans leurs modèles que Vilmin et Raphaël ont réussi à rendre compte des bourrelets et de certains des régimes de démouillage observés par les groupes de Reiter et Damman [138, 137]. De manière assez naturelle et en accord avec les propriétés mécaniques des polymères dans la région de T_g [47],

on peut tenter de conclure que *la viscoélasticité gouverne le démouillage de films de polymères près de la transition vitreuse*.

Un autre phénomène rend les expériences menées sur substrats solides délicates à interpréter. Le démouillage est en effet effectué sur le substrat utilisé pour le spin coating de ces films. Il n'est donc pas possible de recuire les films fabriqués par spin coating avant leur étude. Or, les films fabriqués par spin coating sont à priori très loin de l'équilibre [110]. Récemment, Vilmin et Raphael [138, 137] ont réussi à rendre compte de la cinétique de démouillage aux temps courts observée par Roth et Dutcher [116] et par Damman et Reiter [111], en introduisant une contrainte supplémentaire, à laquelle semblent être soumis les films issus du spin-coating. Par conséquent, afin de mesurer les propriétés intrinsèques des films de polymères, il semble crucial de pouvoir recuire ces films avant l'étude de leur démouillage.

Nous avons choisi, à la fois pour éviter les frottement et à la fois pour pouvoir recuire les films, de ne pas étudier le démouillage sur un substrat solide. Une alternative aux films suspendus est le démouillage sur substrat liquide. Compte tenu de la très grande viscosité des polymères étudiés, les effets liés à la viscosité du liquide sont parfaitement négligeables², il n'y a donc pas d'interaction mécanique avec le substrat. Par rapport à l'ouverture de trous dans un film suspendu, le démouillage sur substrat liquide présente quelques autres avantages. Le niveau de contrainte appliqué est plus faible, ce qui évite de rencontrer des régimes non-linéaires, mais surtout, l'utilisation d'un substrat liquide permet d'étudier la réponse mécanique du film dans son ensemble. L'interprétation est grandement simplifiée, car comme nous le verrons, la déformation du film est homogène.

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats obtenus sur des films volontairement épais (entre 60 et 500nm), pour lesquels nous n'attendons pas de déviation des propriétés mécaniques. L'objectif de cette partie est en effet de valider notre interprétation des expériences de démouillage d'un film sur substrat liquide en comparant nos résultats à la viscoélasticité connue des polymères dans la région de T_g et au-dessus.

²Le rapport des viscosités est de l'ordre de 10^8

1.2 Analyse

1.2.1 Paramètre d'étalement - Contraintes

Considérons un film soumis aux seules forces de surfaces. On pourra raisonner dans un premier temps sur un film libre, pour lequel l'énergie de surface est uniforme. A l'équilibre, la forme du système doit être sphérique, afin de minimiser la surface. L'état initial, un film mince, est par conséquent une forme très éloignée de l'équilibre. Aussi, bien avant de tendre vers une forme sphérique, le film devra se contracter pour diminuer son rapport d'aspect (rapport des dimensions latérales sur épaisseur). Cette simple analyse permet de comprendre pourquoi le détail de la forme des bords n'est pas physiquement pertinent, tant que le rapport d'aspect du film est grand. Ce raisonnement continue de s'appliquer si, au lieu d'un film libre, on considère un film déposé sur un substrat, liquide ou solide, en situation de démouillage. La forme n'est plus une sphère, mais une calotte sphérique (substrat solide) ou bien une double calotte sphérique (substrat liquide). Dans tous les cas, la forme de film mince est très éloignée de la forme d'équilibre, et tant que le rapport d'aspect reste grand, l'effet prépondérant des forces de surface se résume à diminuer le rapport d'aspect. Notons que la situation est à priori différente en situation de mouillage, dans la mesure où la forme d'équilibre est elle-même un film très mince.

Un raisonnement énergétique simple permet de déterminer les contraintes appliquées sur le film. Si le rapport d'aspect est grand, la surface latérale du film est négligeable devant celle des faces du film. L'énergie libre à pression et volume constants se réduit alors à $F = 2\gamma_f A$ pour un film libre, où γ_f est l'énergie de surface du film, et A l'aire d'une face du film. Pour un film sur substrat, nous devons également tenir compte du substrat dans l'énergie libre, dans la mesure où la variation de surface pour le substrat est l'opposée de la variation de surface du film. L'énergie libre devient $F = SA$, où S est le paramètre d'étalement défini par $S = -\gamma_s + \gamma_f + \gamma_{f/s}$, γ_s et $\gamma_{f/s}$ étant respectivement les énergies de surfaces du substrat et de l'interface film/substrat. Notons qu'il est sous-entendu ici et dans l'ensemble de ce qui suit que l'énergie de surface du substrat est l'énergie de surface du substrat sec. Un déplacement dx normal aux bords du film provoque

une variation de surface $dA = ldx$, où l est le périmètre du film. La variation d'énergie correspondante est $Sldx$, ce qui implique qu'il s'exerce, sur le bord du film, une force par unité de longueur d'intensité $|S|$ et normale au bord du film. Pour un film d'épaisseur h , on en déduit qu'une contrainte normale moyenne $|S|/h$ s'exerce sur les bords du film.

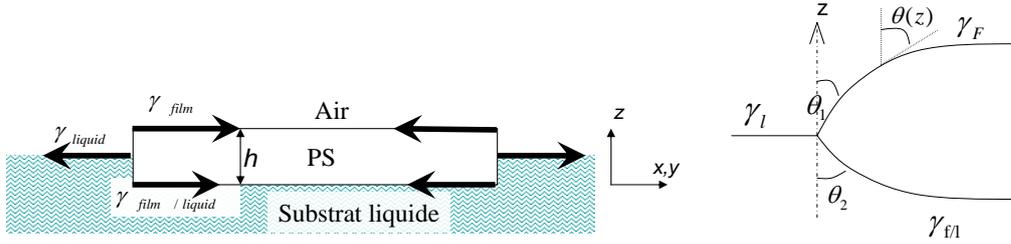


FIG. 1.1: Représentation schématique d'un film sur substrat liquide (gauche). Schéma du bord du film (droite).

On peut retrouver ce résultat en raisonnant sur la pression de Laplace, qui permet de décrire localement les contraintes s'exerçant sur le film. La différence de pression de part et d'autre d'une interface est donnée par $\Delta P = \gamma C$, où C est la courbure de l'interface. Etant donné que la courbure plane est sur le bord, elle est négligeable devant la courbure verticale (de l'ordre de $1/h$). On en déduit que l'effet des forces de surface se résume à une contrainte de l'ordre de $|S|/h$ ³.

1.2.2 Déformation homogène

On considère un film mince soumis aux seules forces de surface, c'est à dire soumis à une contrainte d'intensité S/h normale aux bords du film. La contrainte

³Il s'agit en fait d'un résultat exact. En effet, on peut calculer explicitement la résultante F_x des forces de pression s'exerçant sur le film, projetée sur un axe normal au bord : $F_x = \int \gamma C(z) dz$, où $C(z)$ est la courbure locale. Or, $\int_{z_1}^{z_2} C(z) dz = \sin\theta(z_2) - \sin\theta(z_1)$. En appliquant cette intégration de la courbure à un film tel que celui présenté sur la figure 1.1 : on obtient $F_x = \gamma_f - \gamma_f \sin\theta_1 + \gamma_{f/l} - \gamma_{f/l} \sin\theta_2$. Enfin, l'équilibre des forces sur la ligne triple (relation d'Young) donne $\gamma_l = \gamma_f \sin\theta_1 + \gamma_{f/l} \sin\theta_2$, ce qui conduit finalement $F_x = S$. La contrainte moyenne appliquée sur le bord du film et dans la direction normale au bord est donc rigoureusement $\sigma_x = S/h$.

appliquée sur les faces du film est nulle dans la mesure où les interactions mécaniques entre le film et un substrat liquide sont négligeables. Etant donné le grand rapport d'aspect, les contraintes verticales sont nulles également dans le film [82]. Si l'épaisseur du film est constante sur le bord, il est donc soumis à une contrainte plane *homogène* d'intensité S/h . La déformation du film sous l'effet de cette contrainte est par conséquent, elle aussi, homogène⁴.

Une manière simple de décrire cette déformation consiste à décomposer les contraintes appliquées ($\sigma_{xx} = S/h$, $\sigma_{yy} = S/h$, $\sigma_{zz} = 0$) en la somme d'une contrainte appliquée sur les faces $\sigma_{zz} = -S/h$ et d'une pression uniforme $p = S/h$ (voir figure 1.2). En négligeant la compressibilité⁵, le terme de pression uniforme ne conduit à aucune déformation, et la déformation se réduit à la réponse à la contrainte normale aux face $\sigma_{zz} = -S/h$. Le démouillage d'un film sur un substrat liquide est donc analogue à un test de traction à contrainte imposée⁶. La déformation est celle d'une simple extension : $\epsilon_{zz} = \epsilon_0$, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\epsilon_0/2$. Nous

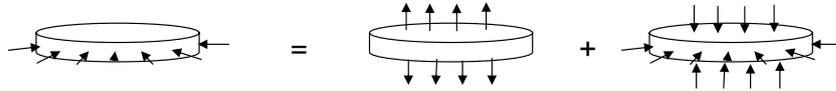


FIG. 1.2: Représentation schématique de la décomposition des contraintes appliquées en une contrainte de traction et une pression uniforme.

⁴On se limite ici à la situation de démouillage dans laquelle la forme du film est stable. En situation de mouillage en effet, le bord est instable et la déformation du film ne sera plus homogène (voir le chapitre 4).

⁵En toute rigueur, si l'hypothèse d'incompressibilité est valide pour un polymère fondu, elle ne l'est pas en dessous de la transition vitreuse. Cependant, la sensibilité de notre dispositif ne nous permet pas de mesurer des déformations dans le domaine vitreux. C'est pourquoi, à partir du moment où notre mesure est réalisée, le module élastique est beaucoup plus faible que le module de compression, et nous pouvons négliger la compressibilité du système, sur toute la gamme de déformation accessible.

⁶Si les déformations restent petites devant l'unité, on peut négliger les variations de l'épaisseur du film, et la contrainte reste constante. Dans le cas d'un écoulement visqueux, les déformations peuvent atteindre des valeurs arbitrairement grandes, et cette approximation n'est plus justifiée.

avons choisi de travailler avec la définition de Hencky [64] pour la déformation :

$$\epsilon = \ln \left(\frac{h}{h_0} \right) = \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (1.1)$$

A représente l'aire du film, les indices 0 correspondant à l'état initial. Une telle définition de la déformation permet de conserver naturellement, même pour des grandes déformations, la relation d'incompressibilité : $\sum \epsilon_{ii} = 0$, et garantit une cohérence entre déformation et taux de déformation : $\dot{\epsilon} = d(\ln(h/h_0))/dt = \dot{h}/h$.

1.2.3 Conséquences

1.2.3.1 Conséquences générales

Plusieurs conséquences directes de la simple extension pourront être vérifiées expérimentalement.

- La déformation est homogène, les déplacements sont par conséquent affines. On en déduit que la forme plane du film doit rester homothétique à la forme initiale.
- L'épaisseur du film initialement homogène doit rester homogène.
- Les contraintes appliquées ne dépendent que de l'épaisseur du film et du paramètre d'étalement. Pour des films de même épaisseur, on s'attend donc à ce que la déformation soit indépendante des dimensions planes du film.

Par ailleurs, les variations de la contrainte avec l'épaisseur doivent permettre de vérifier la linéarité de la déformation avec la contrainte. La contrainte exercée étant S/h , on s'attend à ce que cette déformation varie en $1/h$, si les propriétés mécaniques du film sont indépendantes de l'épaisseur.

1.2.3.2 Film élastique

Le cas d'un film élastique est particulièrement simple. La déformation est en effet proportionnelle à la contrainte appliquée : $\epsilon_0 = \sigma/E = -S/hE$. On peut d'ores et déjà calculer des ordres de grandeur attendus : pour un film vitreux, $E \sim 1$ GPa, ce qui conduit, pour un film de 100 nm soumis à un paramètre d'étalement typiquement de l'ordre de 10 mN/m, à une déformation de l'ordre de 10^{-4} . Cette déformation est très faible par rapport à la sensibilité de notre dispositif, qui limite

la mesure des déformations à 10^{-3} . Pour un film caoutchoutique en revanche, $E \sim 1$ MPa, et la déformation est de l'ordre de 10^{-1} . Cette déformation est facilement mesurable.

1.2.3.3 Film visqueux newtonien

Dans le cas d'un film visqueux et newtonien, $\sigma = \eta\dot{\epsilon}$. Avec $\sigma = -S/h$ et $\dot{\epsilon} = \dot{h}/h$, on obtient $\dot{h} = -S/\eta$. En situation de démouillage ($S < 0$), on prévoit donc que l'épaisseur d'un film newtonien doit augmenter linéairement avec le temps. La viscosité d'un fondu de polymère dépendant fortement de la température et de la longueur du polymère, il sera toujours possible de trouver une gamme de température qui conduit à une variation d'épaisseur non négligeable.

1.2.3.4 film viscoélastique

Les films de polymères dans une large gamme de température ne peuvent pas être réduits à des films élastiques ou newtoniens (typiquement, pour des temps raisonnables, la viscoélasticité doit être prise en compte entre $T_g - 10$ et $T_g + 50$). Pour des petites déformations, la contrainte appliquée est constante et la déformation est par conséquent simplement proportionnelle à la complaisance extensionnelle $D(t)$ du matériau ($D(t) = J(t)/3$), $J(t)$ étant la complaisance de cisaillement). En notant h_0 l'épaisseur initiale, on s'attend donc à observer une déformation $\epsilon(t) = -SD(t)/h_0$. La figure 1.3 montre l'allure de cette fonction de complaisance, pour un matériau polymère monodisperse.

Pendant le régime d'écoulement, ou bien pour des films très minces, la déformation atteint des valeurs de l'ordre de l'unité. Dans ce cas, il n'est plus possible de considérer comme constante la contrainte appliquée. La variation d'épaisseur n'est en effet plus négligeable pendant le démouillage, et la contrainte diminue en même temps que la déformation augmente. Cet effet complique légèrement la description du démouillage en terme de fonction de complaisance, mais il reste possible, à partir des déformations mesurées, de calculer la complaisance à partir de l'équation constitutive suivante [47] :

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t D(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'. \quad (1.2)$$

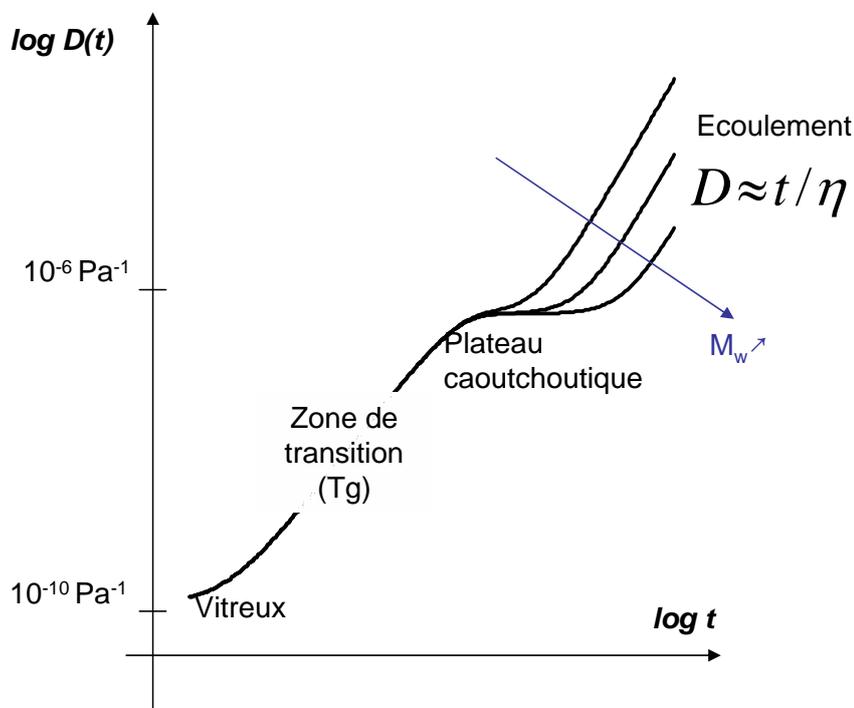


FIG. 1.3: Allure de la fonction de complaisance $D(t)$ d'un matériau polymère monodisperse. On peut distinguer, en fonction de l'échelle temporelle, 4 domaines : l'état vitreux, la zone de transition, le plateau caoutchoutique de complaisance D_e , et l'écoulement où $D(t) \simeq t/\bar{\eta}_0$ ($\bar{\eta}_0$ est la viscosité élongationnelle). Pour des masses moléculaires suffisamment élevées (pour le PS, $M > M_c \sim 45000$ kDa), seul le dernier domaine dépend de la longueur des chaînes. Le temps de reptation τ_r correspond au changement de régime plateau/écoulement ($\tau_r \simeq \bar{\eta}_0 D_e$).

Avec la définition 1.1, la contrainte appliquée $\sigma(t)$ est donnée par

$$\sigma(t) = H(t) \sigma_0 \exp(-\epsilon(t)), \quad (1.3)$$

où $H(t)$ est la fonction de Heavyside et σ_0 est la contrainte initiale ($\sigma_0 = |S|/h_0$). Si la fonction $\epsilon(t)$ est connue, la complaisance $D(t)$ est solution de l'équation :

$$\epsilon(t) = \sigma_0 \left[D(t) - \int_0^t D(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} \exp(-\epsilon(t')) dt' \right]. \quad (1.4)$$

Cette équation peut être résolue numériquement, à partir de la série de points expérimentaux $\epsilon[i]$ et de la dérivée numérique $\Delta\epsilon[i]$. Le calcul est effectué suivant l'équation ci-dessous :

$$D[i] = \frac{1}{\sigma_0} \left[\epsilon[i] + \sum_{j < i} D[i-j] \Delta\epsilon[j] \exp(-\epsilon[j]) \right]. \quad (1.5)$$

Dans ce qui suit, à chaque fois que la déformation atteint des valeurs supérieures à 0.1, les points expérimentaux sont corrigés par la procédure décrite ci-dessus. Dans ce qui suit, on notera *epsilon-tilde* la déformation corrigée suivant l'équation 1.5.

1.3 Détails expérimentaux

Après un rapide résumé de la démarche adoptée, ce paragraphe précisera les différentes étapes des expériences.

1.3.1 Résumé du protocole expérimental.

Des films de PS, d'épaisseurs variables sont fabriqués par spin coating (1.3.2.2) sur du mica fraîchement clivé à partir de solutions de PS dans du toluène. Les films sont recuits au dessus de T_g pendant des durées très longues devant leur temps de reptation (1.3.2.3). A température ambiante, les films sont découpés et décollés de leur substrat par flottage dans l'eau (1.3.2.4). Ils sont transférés sur un bain de glycérol, sur lequel une mesure de l'épaisseur par ellipsométrie est effectuée (1.3.2.5). L'aire initiale du film est mesurée simultanément. Le film est ensuite transféré sur un bain de glycérol chauffé (1.3.3.3) à une température supérieure à T_g , où le démouillage est étudié. Le démouillage du film est suivi par une caméra (1.3.3.2). L'aire du film en fonction du temps est obtenue par analyse d'image, et la déformation en fonction du temps est calculée selon l'équation 1.1.

1.3.2 Echantillons

1.3.2.1 Polymères utilisés.

Nous avons utilisé trois PS de masses différentes, achetés à *Polymer Source Inc.*. Le tableau 1.1 résume les trois polymères utilisés. Ils ont des masses supé-

rieures à la masse entre enchevêtrements ($M_e \sim 18000$ kDa [47]) et à la masse critique⁷. ($M_c \sim 33000$ kDa).

Echantillon	M_w (kDa)	M_w/M_n	R_g (nm)
PS56	54.0	1.04	6.4
PS286	286	1.06	14.7
PS1407	1407	1.05	32.6

TAB. 1.1: Polymères utilisés. Les valeurs de M_w et M_w/M_n sont données par le fabricant. Celles du rayon de gyration ont été calculées par l'expression suivante $R_g(\text{nm}) = 0.87\sqrt{M_w}(\text{kDa})$ (Cette expression a été développée par Tujeta *et al.* [136], d'après les données de Cotton *et al.* [27]).

1.3.2.2 Spin-coating

Les films minces et ultraminces sont préparés par spin-coating sur mica (voir le paragraphe suivant), à partir de solutions de PS dans du toluène. Le spin coating permet d'obtenir des films dont l'épaisseur est uniforme⁸.

La figure 1.4 montre l'évolution de l'épaisseur du film obtenu par spin-coating en fonction de la concentration de la solution initiale. Pour des solutions très diluées, cette variation est linéaire, mais il faut noter que la reproductibilité de la technique est médiocre. Pour expliquer ce manque de reproductibilité, l'évaporation du solvant pendant le spin-coating peut être évoquée dans la mesure où le spin coating est réalisé dans des conditions de température et d'humidité non contrôlées. Par ailleurs, le volume de solution déposé sur le substrat avant le spin-coating n'est pas non plus contrôlé.

⁷La masse critique est la masse en dessous de laquelle T_g dépend de la masse (effet des bouts de chaînes) et en dessous de laquelle il n'existe pas de plateau caoutchoutique [47]. Pour $M > M_c$, la reptation est le mécanisme dominant de l'écoulement [39].

⁸Il faut noter que l'uniformité en épaisseur est délicate à obtenir pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 500nm. La vitesse de rotation de la tournette n'a que relativement peu d'influence sur l'épaisseur, mais une vitesse suffisamment élevée est nécessaire, toujours pour des questions d'homogénéité en épaisseur. Près des bords, on note parfois une légère variation d'épaisseur (de l'ordre de 10%). Enfin, l'utilisation de substrats circulaires est cruciale pour limiter ces effets de bords.

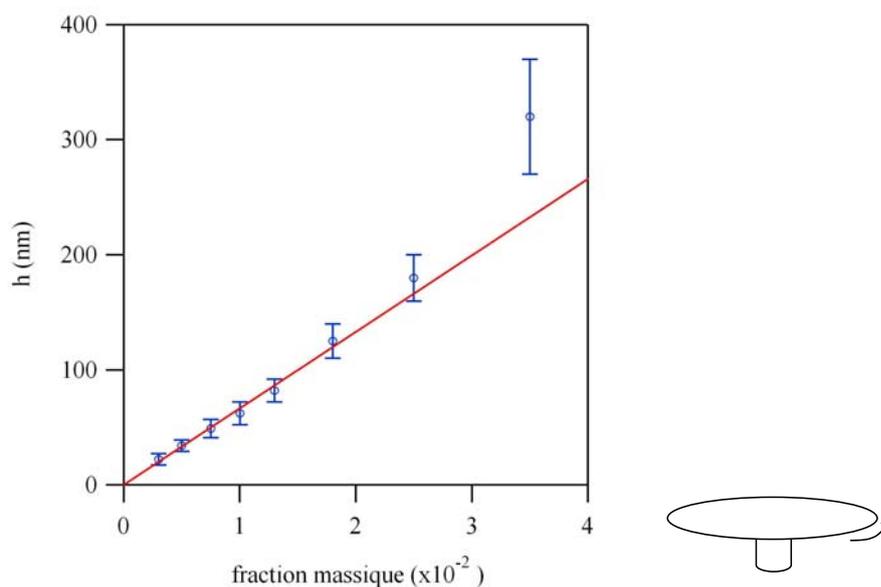


FIG. 1.4: Variation de l'épaisseur de films de PS1407 obtenus par spin coating à 3500 tours/min, mesurée par ellipsométrie sur glycerol après décollage, pour différentes concentrations de la solution initiale. Les barres d'erreurs montrent la variabilité des épaisseurs obtenues par spin-coating. La variation est linéaire avec la concentration pour des solutions très diluées, et on observe une déviation lorsque la concentration augmente (ici pour $c > 3\%$). Pour ce polymère, la concentration critique (c^*) est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-2}$. On peut penser qu'il existe un lien entre la déviation observée et c^* , ce qui tendrait à indiquer que la viscosité de la solution initiale joue un rôle dans l'épaisseur du film obtenu.

Afin de s'affranchir du manque de reproductibilité de la fabrication des films, l'épaisseur est systématiquement mesurée par ellipsométrie après le spin-coating.

1.3.2.3 Recuit

Les films obtenus par spin-coating sont à priori très loin de l'équilibre [110]. En effet, le solvant s'évapore rapidement pendant les premières secondes du spin-coating. La concentration en polymère augmente donc rapidement et le film passe la transition vitreuse à une concentration donnée, atteinte pendant les premiers instants. A partir de cet instant, la structure du polymère est quasiment figée. Cette structure est celle d'un polymère soumis à un fort taux de cisaillement et à une évaporation rapide du solvant. Elle doit par conséquent être très éloignée de la structure du polymère à l'équilibre. Nous reviendrons sur ce point dans la

partie 3.

Par ailleurs, il peut rester à l'issue du spin coating une quantité de solvant non négligeable dans le film. Afin d'évaporer le solvant encore présent et de retrouver une structure plus proche de celle de l'équilibre (au moins reproductible), les films obtenus par spin coating sont recuits de manière systématique au dessus de T_g , dans une étuve sous vide. La durée du recuit a été choisie de sorte que les résultats expérimentaux ne dépendent pas de la durée du recuit (cf partie 3). Ainsi, même si on ne peut garantir qu'un état d'équilibre est atteint, ce recuit garantit la reproductibilité des films vis à vis de nos mesures. Notons que les durées de recuit utilisées sont très grandes devant le temps de reptation du polymère (par exemple, pour le PS286, un recuit de 8 jours à 403K a été utilisé, alors que le temps de reptation est de l'ordre d'une dizaine de minute). Dans cette partie, nous ferons l'hypothèse que les contraintes résiduelles éventuelles présentes dans le film après le spin-coating sont relaxées pendant le recuit. Cette hypothèse sera justifiée par l'adéquation de nos résultats avec les propriétés mécaniques du PS en volume, et sera discutée en détail dans la partie 3.

Le recuit permet également d'obtenir un très bon état de surface des films de PS. En effet, en l'absence de recuit, les films présentent une rugosité importante, comme le montre des images AFM de la figure 1.5. Les motifs apparaissant sur les films non recuits sont de l'ordre de 10nm et peuvent être attribués à l'évaporation du solvant pendant le spin-coating.

Après le recuit, la descente en température vers l'ambiante a été également contrôlée (0.5K/min), afin de garantir une histoire thermique constante. Nous verrons dans la partie 1.6 que cette histoire thermique joue un rôle important lorsqu'on étudie le démouillage proche de la transition vitreuse.

Le refroidissement hors-équilibre du film (on suppose que le film est à l'équilibre au dessus de T_g , et hors-équilibre en dessous) doit faire apparaître des contraintes résiduelles, dans la mesure où le substrat (que l'on suppose infiniment rigide) se contracte beaucoup moins que le PS entre 373 K et l'ambiante. Le film, vitreux à température ambiante, est donc sous une contrainte de l'ordre de $E\Delta\alpha\Delta T$, où E est le module élastique du vitreux, $\Delta\alpha$ la différence de coefficient d'expansion linéaire, et ΔT la différence de température depuis l'équi-

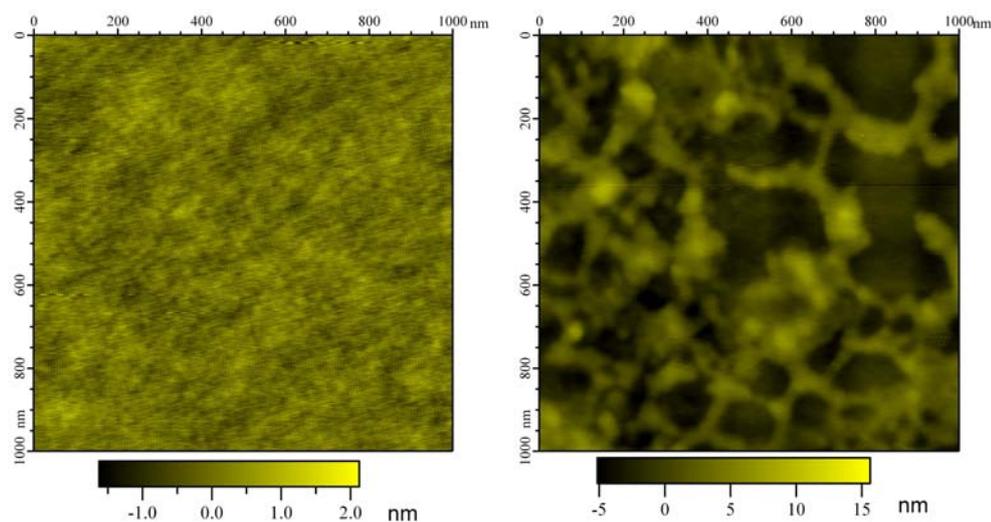


FIG. 1.5: Images AFM (hauteur) d'un film de PS286 d'épaisseur 100 nm. Gauche : $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, film recuit sous vide à 403 K pendant 8 jours, rugosité (racine de l'écart quadratique moyen) : 0.32 nm. Droite : $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, film non recuit mais placé sous vide pendant 24h. Rugosité : 2.41 nm

libre⁹. Lorsque le film est décollé de son substrat, cette contrainte est libérée et le décollage doit s'accompagner d'une déformation du film. Cette déformation est de l'ordre de 1.5%. En première approximation, cette déformation relaxe la contrainte résiduelle d'origine thermique.

1.3.2.4 Décollage

Le flottage des films est une étape clé de la préparation des échantillons. En effet, pour étudier le démouillage sur substrat liquide, le film doit être décollé de son substrat. La technique de flottage consiste à immerger le film sur son substrat dans l'eau et à se servir du caractère hydrophile du substrat et du caractère hydrophobe du film de PS pour faire pénétrer une couche d'eau entre le film et le substrat (voir la figure 1.6).

Le film de PS est, préalablement au flottage, découpé à l'aide d'une lame de rasoir en petits morceaux de taille millimétrique. Par soucis de simplicité, et dans la mesure où la forme du film ne joue aucun rôle lors du démouillage (seule importe

⁹Nous supposons ici que le vitreux est un solide élastique de module E constant depuis l'équilibre.

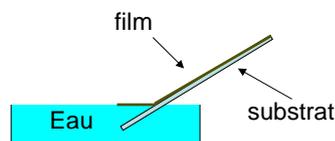


FIG. 1.6: Flottage d'un film.

la déformation du film), ces petits morceaux ont une forme approximativement carrée.

Le choix du substrat utilisé, le mica, a été réalisé en fonction de cette étape de décollage. Sur certains substrats, il est en effet impossible de décoller un film. Sur des lames de verre, le flottage n'est possible qu'avant le recuit. Sur un substrat en silicium, le flottage n'est jamais possible. Les raisons qui conduisent à la possibilité de flottage ou non restent assez mystérieuses, même si on peut penser que la rugosité et l'état chimique de la surface du substrat jouent un rôle.

Notons tout de même que la qualité de la surface est importante. Le flottage est en effet plus aisé sur une lame de verre traitée juste avant par un mélange de peroxide d'hydrogène et d'acide sulfurique. De même, nous avons systématiquement réalisé le spin-coating sur du mica fraîchement clivé.

1.3.2.5 ellipsométrie

L'épaisseur des films est mesurée systématiquement par ellipsométrie, juste après l'étape de flottage. Il est en effet difficile de mesurer l'épaisseur du film de PS sur mica, les indices du mica et du PS (1.6 et 1.585) étant trop proches pour obtenir un bon contraste. La mesure de l'épaisseur est en revanche possible après le flottage, lorsque le film est déposé sur un liquide. Si l'indice de l'eau (1.33) permet un contraste d'indice suffisant, l'amplitude des fluctuations de surface est, sur l'eau, trop importante pour réaliser une mesure. Sur du glycérol en revanche, la viscosité du liquide atténue les fluctuations de surface, et la mesure est possible¹⁰. Le contraste d'indice est moins bon (l'indice de la glycérine vaut 1.46), mais reste suffisant pour effectuer une mesure précise.

¹⁰Il faut néanmoins moyenner la mesure sur une dizaine de rotations de l'analyseur.

Toutes les mesures d'ellipsométrie sont effectuées sur un ellipsomètre SENTECH Instruments GmbH SE400, à longueur d'onde fixe (632.80nm), dont l'angle d'incidence varie entre 70° et 45°. Le laser n'est pas focalisé, et la taille du faisceau est de quelques dixièmes de millimètres. L'épaisseur mesurée est donc une moyenne sur une large portion du film. L'ajustement est effectué sur l'ensemble des angles testés (tous les 5° entre 70° et 45°), avec pour unique paramètre ajustable l'épaisseur du film. Le meilleur ajustement fournit une mesure de l'épaisseur du film avec une précision de l'ordre de 2%. Il a été vérifié que les épaisseurs mesurées par ellipsométrie étaient en excellent accord avec une mesure AFM effectuée sur le bord d'un film.

1.3.3 Dispositif

1.3.3.1 Substrat liquide

Le film flotté sur l'eau peut facilement être transféré sur un autre liquide, qui est utilisé pour le démouillage. La glycérine a été utilisée de manière systématique comme substrat liquide. Le choix du liquide est limité par plusieurs contraintes. Outre sa température d'ébullition élevée ($\sim 570\text{K}$) qui permet d'étudier le démouillage de films de PS à $T > T_g$, la viscosité relativement élevée de la glycérine évite au film de glisser trop rapidement sur la surface du liquide. La glycérine est parfaitement miscible avec l'eau, ce qui rend possible le transfert du film de l'eau sur la glycérine. Deux bains de glycerol successifs ont été utilisés afin d'obtenir un film flottant sur du glycérol "pur"¹¹, avant le transfert sur le bain chauffé. Par ailleurs, le film de PS doit pouvoir flotter à la surface du liquide. La gravité étant négligeable pour des films aussi minces que ceux étudiés, c'est principalement la capillarité qui va conduire ou non à l'immersion du film. Il a par exemple été observé qu'un film de PS déposé à la surface d'un bain de PDMS coule systématiquement. Ce résultat peut être expliqué en considérant la valeur extrêmement faible de la tension de surface du PDMS ($\sim 20\text{mJ/m}^2$).

La principale limitation sur le choix du liquide est liée à la plastification pos-

¹¹Le glycérol étant très hygroscopique, il contient toujours une fraction non négligeable d'eau. Le glycérol utilisé restant au contact de l'air ambiant, on suppose qu'un état d'équilibre est atteint, ce qui permet d'obtenir des résultats reproductibles.

sible du PS par le liquide choisi. Ce point est crucial pour notre étude, dans la mesure où si le substrat liquide pénètre dans le film, les propriétés mécaniques du PS seront fortement modifiées. En particulier, on s'attend alors à ce que la température de transition vitreuse soit abaissée, et à ce que la viscosité soit réduite [47]. Si un gonflement ou une solvation du film est facilement observable (variation de l'épaisseur, des dimensions planes et de l'aspect du film), la présence d'une fraction faible du substrat liquide dans le film est difficilement détectable. Nous n'avons jamais observé pour du PS sur de la glycérine le moindre indice de gonflement. Par ailleurs, il est possible d'estimer la fraction volumique d'équilibre de glycérol dans du PS, à partir des paramètres de solubilité du PS et du glycérol. Le glycérol est un liquide très polaire et protique, dont les paramètres de solubilité sont très voisins de l'eau. La minimisation de l'énergie libre de mélange de Flory-Huggins¹² [48] conduit à une fraction volumique de mélange inférieure à

¹²L'énergie libre par unité de volume Δg ce met sous la forme :

$$\Delta g = k_B T \left(\chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 \right), \quad (1.6)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, χ_{12} , le paramètre d'interaction de Flory, ϕ_1 et ϕ_2 les fractions volumiques du glycérol et du PS, et N le nombre de monomères du PS. Pour $\phi \ll \phi_2$, cette énergie libre se réduit au premier ordre en ϕ_1 à :

$$\frac{\Delta g}{k_B T} \simeq \chi_{12} \phi_1 + \phi_1 \ln \phi_1 - \phi_1. \quad (1.7)$$

En minimisant cette énergie, la fraction volumique d'équilibre de glycérol dans le PS est donnée par :

$$\phi_1 \simeq \exp(-\chi_{12}). \quad (1.8)$$

Le paramètre d'interaction est généralement estimé à partir des paramètres de solubilité de Hildebrandt δ_1 et δ_2 : $\chi_{12} = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$, où V_m est le volume molaires. En utilisant des valeurs tabulées pour les paramètres de solubilités (33 MPa^{1/2} pour le glycérol et 17.5 MPa^{1/2} pour le PS [19]), on obtient : $\phi_1 \simeq 10^{-4}$ à 298K et $7 \cdot 10^{-4}$ à 373K. Les variations des paramètres de solubilité avec la température sont en effet négligeables. Notons par ailleurs que d'autres méthodes d'évaluation du paramètre de solubilité existent, séparant par exemple les différents types d'interactions (dipoles induits, dipoles-dipoles, et liaisons hydrogène). Ces évaluations plus fines conduisent dans le cas du mélange PS/glycérol a des fractions volumiques encore plus faibles car le glycérol fait des liaisons hydrogène, mais pas le PS. Nous concluons que la fraction volumique à l'équilibre de glycérol dans le PS est inférieure à 10^{-3} , mais est probablement beaucoup plus faible.

10^{-3} . Une si faible plastification du PS conduirait, en suivant la théorie du volume libre à une réduction de T_g de l'ordre de 0.5K [47]. A partir de cette estimation, il semble raisonnable de penser que le glycérol ne pénètre quasiment pas dans le PS, et que nous pouvons supposer que les propriétés mécaniques des films de PS que nous étudions sont celles du fondu pur. Enfin, l'adéquation entre nos résultats et les valeurs parfaitement connues des propriétés mécaniques du PS fournissent un autre argument indirect qui justifie cette hypothèse.

1.3.3.2 Visualisation et mesure des déformations

Le premier objectif du dispositif est de permettre une bonne visualisation du film déposé sur un liquide. Etant donnée la taille millimétrique des dimensions latérales du film, une visualisation à l'aide d'une simple caméra est la technique la plus adaptée. Un contraste optimal est obtenu si le film est éclairé en géométrie spéculaire¹³, car le contraste est alors directement proportionnel à la différence de réflectivité entre le substrat liquide et le film. En lumière blanche et avec un capteur CCD ayant une large étendue spectrale, le contraste est donc proportionnel à la différence des coefficients de réflexion¹⁴.

Nous avons utilisé une caméra numérique Sony XCS-SX910 pour visualiser les films flottants. Pour l'éclairage, une ampoule standard a été placée en réflexion spéculaire (voir le schéma de la figure 1.7).

Le bain contenant le film est placé dans une enceinte isolée et thermostatée (voir le paragraphe suivant). Le couvercle de cette enceinte est transparent et a été incliné par rapport à l'horizontal. Cette disposition permet d'éviter que le couvercle en verre soit également en réflexion spéculaire. En effet, le contraste entre le film et le liquide est considérablement réduit avec un couvercle horizontal.

¹³Ceci nous oblige à travailler avec un angle d'incidence non nul ($\sim 15 - 20^\circ$). Dans la mesure où la profondeur de champ de la caméra est suffisamment importante, ce qui est le cas en pratique, ceci ne conduit pas à des difficultés supplémentaires sur la mesure de l'aire du film. En effet, si l'aire mesurée sur les images dépend de l'angle d'incidence, seules les aires relatives sont pertinentes. Pour les analyses de la forme du film il est néanmoins nécessaire de corriger l'image afin de s'affranchir de cet angle d'incidence.

¹⁴Comme nous travaillons à des épaisseurs plus faibles que la longueur d'onde, le contraste dépend également beaucoup des interférences se produisant dans le film (voir pour plus de détails l'annexe A).

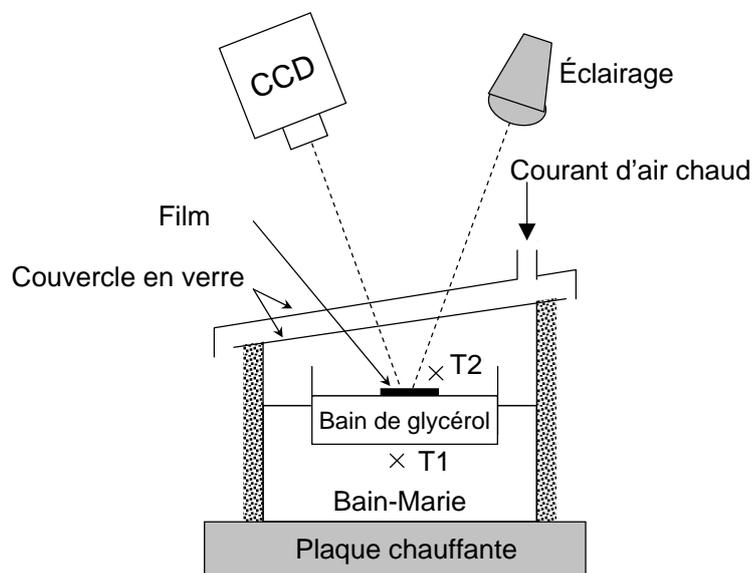


FIG. 1.7: Dispositif expérimental. La caméra et la lampe sont placées en réflexion spéculaire. Le couvercle de l'enceinte thermostatée est incliné pour éviter la réflexion spéculaire de la lampe sur le verre. La température est contrôlée par un double asservissement : la température du bain-marie sur lequel est posé le bain de glycérol est asservie par un thermocouple immergé. L'air situé au dessus du bain est chauffé par un courant d'air chaud circulant dans le couvercle, dont le chauffage est asservi par un thermocouple situé juste au dessus du bain.

La figure 1.8 montre l'image d'un film que l'on peut obtenir dans ces conditions. Le contraste de l'image est suffisant pour procéder à une analyse d'image. Deux procédures d'analyse ont été développées. Une procédure automatique basée sur un seuillage permet d'obtenir une très bonne précision sur la mesure de l'aire relative du film. Cependant, cette procédure de seuillage nécessite un contraste constant pendant la durée de l'expérience. Lorsque les déformations sont importantes, de grandes variations de contrastes sont observées dues au changement d'épaisseur (voir l'annexe A), et il n'est plus possible d'utiliser cette procédure automatique. Une procédure semi automatique a été développée pour traiter ces expériences : à partir d'un contour grossier du film établi manuellement, le contour est détecté, et l'aire du film est calculée à partir de ce contour.

L'incertitude de la mesure de l'aire du film provient de plusieurs sources. L'er-

reur la plus directe est celle liée à l'analyse d'image. Pour les deux procédures utilisées, l'erreur commise est proportionnelle au périmètre du film, l'erreur relative est donc donnée par Δ/a , où Δ est l'incertitude absolue sur la position du contour et a , et vaut typiquement de 1 à 2 pixels. Pour des tailles caractéristiques de films de quelques centaines de pixels, l'erreur introduite par l'analyse d'image est donc inférieure à 1%. Le bruit obtenu sur les courbes de démouillage montre que l'incertitude sur l'aire est d'environ 0.5%, lorsque le contraste reste constant. Par ailleurs, il peut exister d'autres sources d'erreurs, en particulier lorsque l'épaisseur du film évolue beaucoup. Le contraste étant modifié par les changements d'épaisseurs, des erreurs sur la mesure de l'aire plus difficiles à quantifier sont possible. Cependant, lorsque l'épaisseur varie beaucoup au cours de l'expérience, l'aire varie également beaucoup, et les petites erreurs sur l'aire du film sont par conséquent beaucoup moins gênantes.

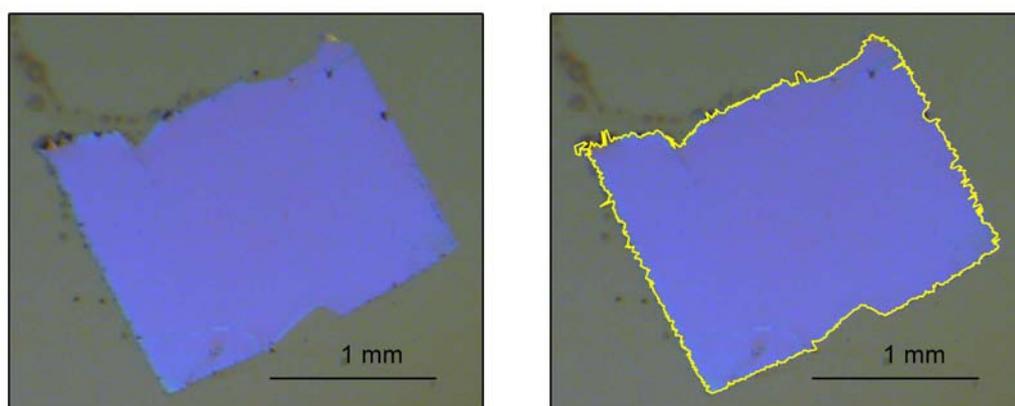


FIG. 1.8: Image d'un film de PS (150 nm) flottant sur un bain de glycérol (gauche). Superposition de l'image du film et du contour du film, résultat de l'analyse de l'image.

La déformation du film et l'épaisseur sont déduites de l'aire du film et de l'épaisseur initiale. Afin de vérifier la cohérence de cette mesure, nous avons comparé l'évolution de l'épaisseur d'un film calculée par la mesure de l'aire avec des mesures d'ellipsométrie réalisées simultanément. Pour ce faire, nous avons, à différents temps du démouillage, sorti le film du bain de glycérol chaud afin de réaliser la mesure d'ellipsométrie. Sur la figure 1.9, nous comparons l'épaisseur mesurée par ellipsométrie avec l'épaisseur déduite de la mesure de l'aire du film. Une très

bonne corrélation est observée. Elle permet de valider la mesure de l'épaisseur in situ par la mesure de l'aire du film. Par ailleurs, elle permet également de vérifier que le volume de l'échantillon est conservé. En cas d'un gonflement du film par exemple, l'épaisseur calculée aurait augmenté plus lentement que l'épaisseur mesurée.

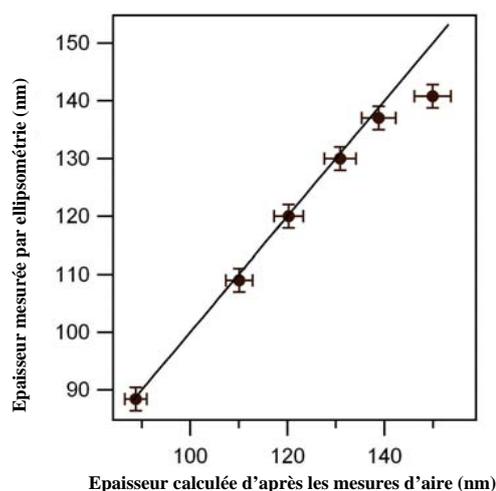


FIG. 1.9: Epaisseur mesurée par ellipsométrie à différents instants du démouillage en fonction de l'épaisseur déduite des mesures de l'aire du film. Une très bonne corrélation est observée. Le fait que le dernier point ne soit pas aligné n'est pas justifié, et une erreur expérimentale inconnue est probablement à mettre en cause.

1.3.3.3 Température

Les propriétés mécaniques des polymères proches de T_g et au dessus de T_g varient très rapidement avec la température. Il est par conséquent crucial de contrôler précisément la température du film. Une difficulté vient du fait que le film est déposé à la surface d'un liquide, où un fort gradient de température existe si l'air au dessus de la surface et le liquide lui-même ne sont pas à la même température. Un système de contrôle de température effectué par un double asservissement et un double chauffage a donc été conçu.

Le bain de liquide sur lequel est déposé le film est chauffé au contact d'un bain-marie¹⁵ (voir figure 1.7), qui possède une grande inertie thermique et ga-

¹⁵Ce bain-marie est également constitué de glycérol, afin d'éviter que des vapeurs d'huile ne

rantit une bonne stabilité de la température. Ce bain marie est chauffé par une plaque chauffante contrôlée par un asservissement sur la température mesurée par un thermocouple immergé dans le bain-marie, sous le bain où s'effectue le démouillage. Le bain-marie est agité constamment afin d'obtenir une bonne homogénéité de la température.

La température de l'air situé entre le bain et le couvercle est asservie par un thermocouple situé juste au dessus du bain de glycérol. Le couvercle est constitué de deux plaques de verre espacées de 1.5 mm. Entre les deux plaques, est établi un flux d'air comprimé que l'on chauffe au préalable grâce à une résistance chauffante. L'inertie thermique de l'air est beaucoup plus faible : on enregistre par exemple une chute de température de quelques degrés si on ouvre le couvercle pendant 2 secondes. Le retour à la température de consigne est également rapide, sa durée est inférieure à la dizaine de secondes. Ce détail a son importance dans la mesure où pour déposer le film sur le bain de glycérol, nous devons ouvrir le couvercle pendant quelques secondes.

Le temps zéro de l'expérience est fixé au moment où le film est déposé sur le substrat. L'épaisseur très mince du film permet à la température de diffuser en moins d'une seconde dans toute l'épaisseur du film. L'équilibre thermique est donc atteint très rapidement, aussi rapidement que la température de l'air retrouve sa valeur de consigne.

Le dispositif expérimental mis au point permet in fine d'obtenir une température contrôlée et homogène, dont les variations temporelles et spatiales sont de l'ordre de 0.5K.

1.4 Déformation homogène et linéaire

Dans cette partie, des résultats expérimentaux validant l'analyse effectuée dans la partie 1.2 sont présentés.

viennent gonfler le film.

1.4.1 Homogénéité de la déformation

Plusieurs observations expérimentales permettent de vérifier que la déformation du film en situation de démouillage est celle attendue d'après l'analyse : la déformation *homogène* correspondant à une simple extension.

- **Épaisseur uniforme.** La figure 1.10 montre deux images prises pendant le démouillage. Alors que l'épaisseur du film a beaucoup augmenté, la couleur reste uniforme, ce qui montre que l'épaisseur du film est uniforme (voir l'annexe A).

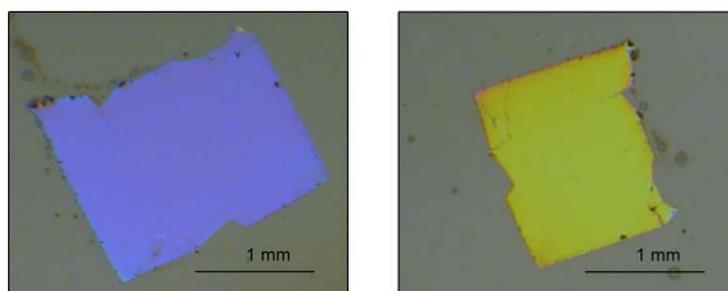


FIG. 1.10: Image d'un film de PS1406 d'épaisseur initiale de 93 nm, démouillant à 438K sur du glycérol. Gauche : image du film après 500s (épaisseur : 178 nm). Droite : image du film après 1500s (épaisseur : 270 nm). L'uniformité de la couleur du film indique que l'épaisseur est uniforme.

- Contrairement au démouillage sur un substrat solide (ou quasi-solide), pour lequel les frottements entre le film et le substrat provoquent l'apparition de bourrelets [109, 138], le bord du film reste plat, comme le montre la figure 1.11.
- **Conservation de la forme.** Dans le cas d'une déformation extensionnelle homogène, les déplacements sont affines, et la forme plane du film reste homothétique à la forme initiale. La figure 1.12 illustre cette conservation de la forme¹⁶.
- **Influence de la taille du film.** Nous vérifions sur la figure 1.13 que les dimensions planes du film n'ont aucune influence sur la déformation. En effet,

¹⁶Cette figure a été réalisée pour un démouillage proche de T_g , où les déformations restent faibles. Notons que même dans le cas où la déformation est grande devant l'unité (cas des expériences dans le régime d'écoulement) cette observation reste valable.

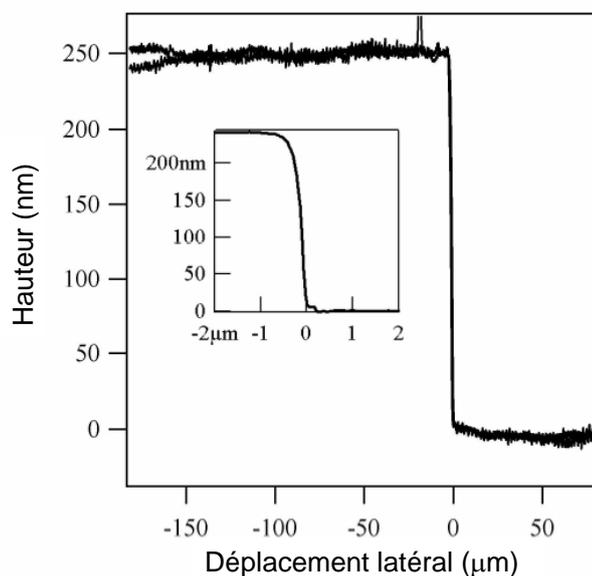


FIG. 1.11: Profil du bord du film de PS286, mesuré avec un profilomètre tactile et par AFM (en insert), après 2 heures de démouillage à 378K. L'épaisseur initiale du film est 225nm.

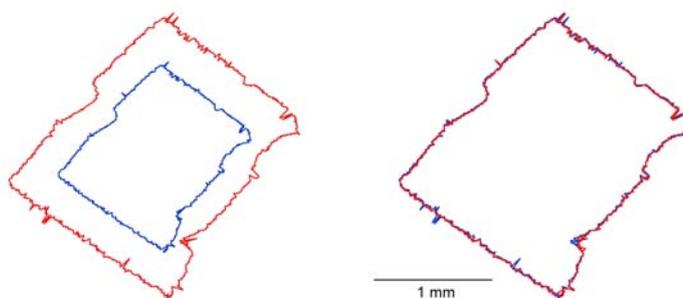


FIG. 1.12: Analyse de la forme globale du film. Gauche : Coutour du film à $t = 0$ (extérieur) et à $t = 1000s$ (intérieur), pour un film de PS286 d'épaisseur initiale de 70 nm démouillant à 410K. Droite : superposition des deux contours. Les dimensions du contour intérieur ont été multipliées par 1.52. L'excellente superposition montre que la forme du film reste homothétique à la forme initiale.

pour une déformation homogène, l'aire du film $A(t)$ reste proportionnelle à l'aire initiale A_0 .

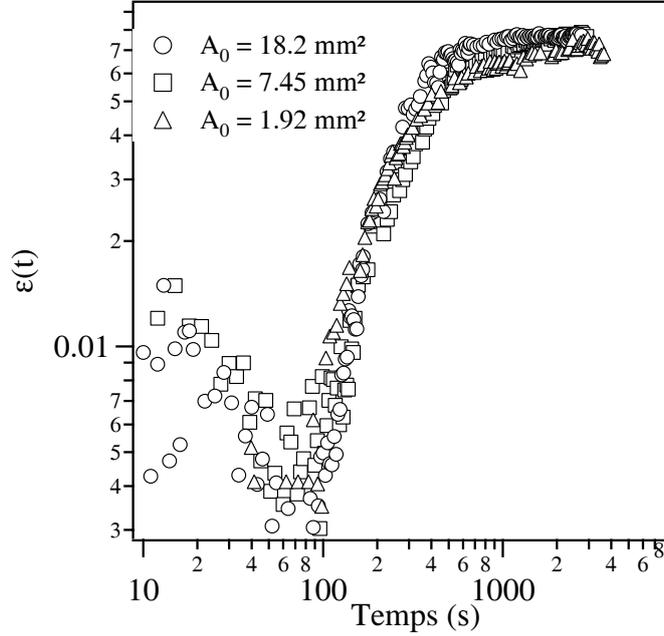


FIG. 1.13: Déformation en fonction du temps pour des films de PS286 d'épaisseur initiale 101nm, à 378K. L'aire initiale du film varie entre 2 et 18 mm². Les trois films proviennent du même échantillon.

Ces observations montrent que la déformation du film est bien homogène et correspond à une simple extension. Le démouillage d'un film sur substrat liquide est donc l'équivalent d'une expérience de traction uniaxiale.

1.4.2 Linéarité

1.4.2.1 Régime visqueux, $T \gg T_g$

A $T \gg T_g$, et plus précisément, pour des temps longs devant le temps de reptation, le film de polymère peut être considéré comme un liquide newtonien, de viscosité extensionnelle¹⁷ $\bar{\eta}_0 = D_e \tau_r$, où D_e est la complaisance au plateau caoutchoutique, et τ_r le temps de reptation [39]. On montre que dans cette approximation, l'épaisseur doit augmenter linéairement avec le temps (voir partie 1.2.3.3). La figure 1.14 montre des exemples de résultats obtenus à haute tempé-

¹⁷ $\bar{\eta}_0 = 3\eta_0$, où η_0 est la viscosité de cisaillement à la limite des taux de cisaillement nuls [16]

rature aux temps longs. L'épaisseur mesurée augmente bien linéairement avec le temps. Ceci nous permet d'affirmer que les mesures se situent dans le domaine linéaire et newtonien. En suivant notre analyse, la pente de ces droites est $-S/\eta$. Par conséquent, si le paramètre d'étalement S est connu, le démouillage d'un film newtonien permet une mesure de la viscosité.

Avec un paramètre d'étalement valant environ 5mJ/m^2 et pour un film de 100nm , la contrainte appliquée sur le film est de l'ordre de 5.10^4Pa . Cette valeur est très inférieure au module élastique du plateau caoutchoutique ($\sim 1\text{MPa}$). Il est donc cohérent d'observer un régime linéaire pour le niveau de contrainte appliqué.

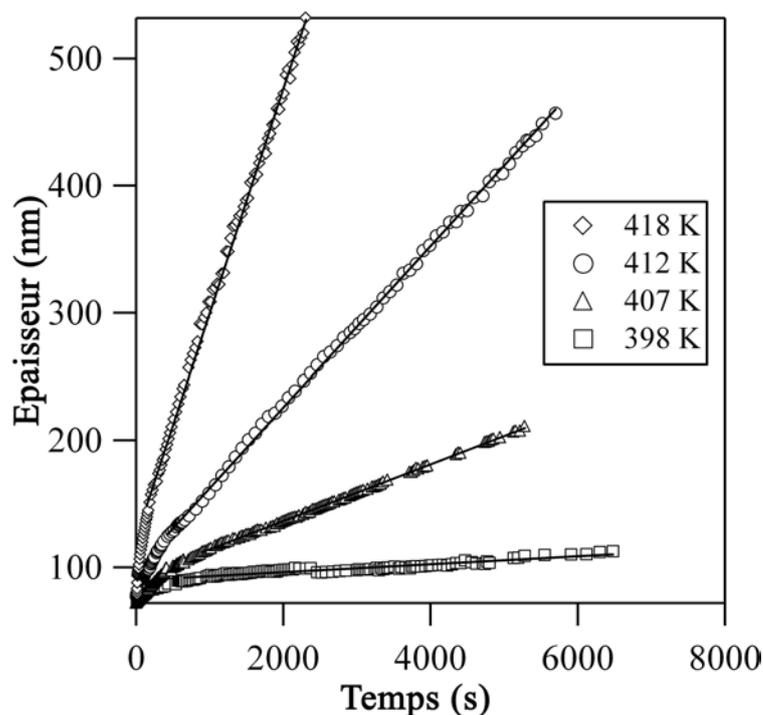


FIG. 1.14: Epaisseur en fonction du temps de films de PS286 démouillant à différentes températures. Après un court régime viscoélastique, on obtient des droites, dont les pentes augmentent avec la température.

1.4.2.2 Régime viscoélastique, $T \sim T_g$

Proche de T_g , on peut également vérifier la linéarité de la réponse viscoélastique.

Les déformations dans ce régime sont faibles et on peut négliger les variations de l'épaisseur du film et donc de la contrainte appliquée.

La figure 1.15 montre la réponse en déformation à la contrainte appliquée pour des films de différentes épaisseurs. On peut distinguer deux régimes distincts. Pendant les 80 premières secondes de l'expérience, on observe une augmentation de l'aire du film. Sur la figure 1.15, cette augmentation se traduit par une baisse de la déformation. L'aire de référence est choisie par mesure de simplicité comme le maximum de l'aire mesurée. Il apparaît que cette augmentation de l'aire du film est indépendante de l'épaisseur et que la variation est toujours de l'ordre de 1.5%. On peut par ailleurs noter que l'aire initiale (avant le transfert sur le bain chaud) est toujours identique à l'aire mesurée dans les premiers instants à chaud. Or, le film subit un échelon de température de l'ordre de 80K, et doit par conséquent présenter une dilatation thermique. Compte tenu de la valeur du coefficient d'expansion linéaire du PS (8×10^{-5} [19]), cette dilatation doit être de 1.3%. On peut donc raisonnablement attribuer ce premier régime, où l'aire du film croît, à la dilatation thermique de l'échantillon.¹⁸

Une fois ce régime transitoire passé, l'aire du film diminue avec le temps avant d'atteindre un plateau où elle diminue logarithmiquement. Ceci se traduit sur la figure 1.15 par une augmentation de la déformation. On observe cette fois-ci une dépendance importante de la déformation avec l'épaisseur.

Afin de vérifier la dépendance de la déformation mesurée avec l'épaisseur, la réponse en déformation est multipliée par l'épaisseur du film. En effet, les contraintes exercées par les tensions de surface sont $-S/h$. On constate sur la figure 1.16 que les réponses en déformation pour des films d'épaisseurs variables se superposent parfaitement dans ce régime. Les contraintes appliquées sur le film varient donc bien en $1/h$, et on peut conclure que la réponse en déformation est linéaire avec la contrainte appliquée. Ce résultat est attendu dans la mesure où les déformations mesurées restent petites devant l'unité, la contrainte appliquée reste donc petite devant le module élastique caoutchoutique.

¹⁸Le fait que cette dilatation ne soit pas "instantanée" est liée à l'état vitreux des films à l'instant initial. Cette question sera discutée en détail dans la partie 1.6 consacrée à l'étude de l'influence de l'histoire thermique.

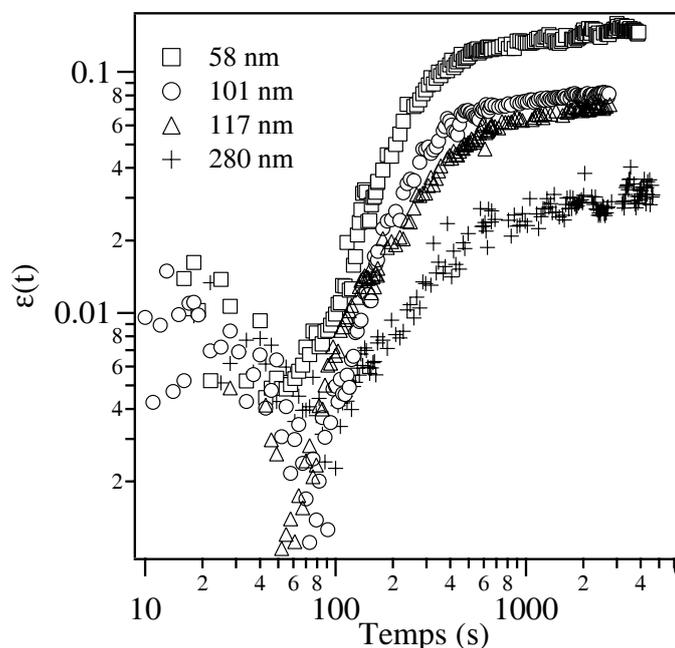


FIG. 1.15: Déformation en fonction du temps mesurée sur des films de PS286 à 378K. Après un premier régime où l'aire augmente (la déformation baisse) correspondant à l'expansion thermique du matériau, on observe une déformation qui dépend de l'épaisseur et qui atteint un plateau.

1.5 Comparaison avec la viscoélasticité en volume

1.5.1 Le paramètre d'étalement.

La déduction des propriétés mécaniques du PS à partir des expériences de démouillage sur substrat liquide nécessite la mesure du paramètre d'étalement S . Connaissant les tensions de surface γ_{PS} et γ_G du PS et du glycérol qui sont bien tabulées dans la littérature, la seule inconnue reste l'énergie d'interface glycérol/PS, notée $\gamma_{PS/G}$. Le moyen le plus simple de mesurer une énergie d'interface, même s'il est relativement peu précis consiste à mesurer l'angle de contact θ formé par une goutte de glycérol sur une surface de PS¹⁹. En effet, la loi d'Young donne $\gamma_G \cos \theta = \gamma_{PS} - \gamma_{PS/G}$. On en déduit que $S = -\gamma_{PS/G} - \gamma_{PS} + \gamma_G =$

¹⁹Notons que les autres techniques de mesures d'énergie d'interface ne sont pas adaptées au système PS/glycérol, à cause de la très grande viscosité du PS même à 30 K au dessus de T_g .

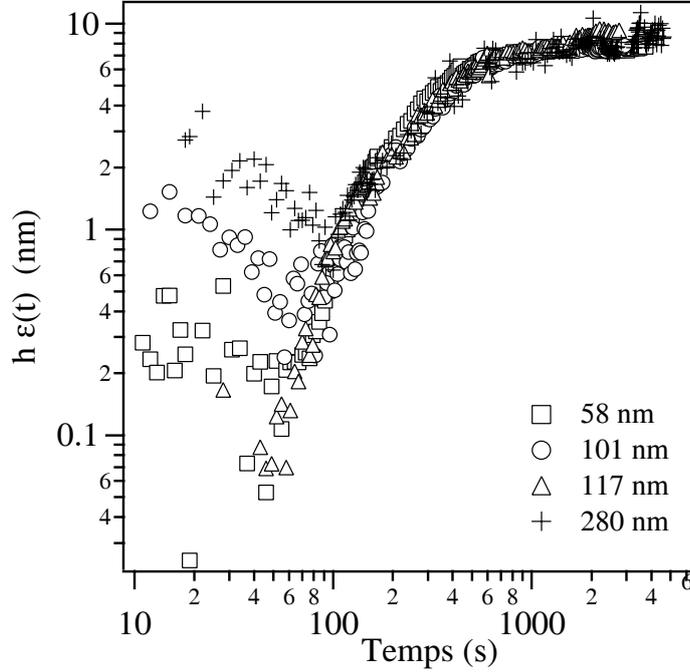


FIG. 1.16: Déformation normalisée par l'épaisseur (mêmes données que la figure 1.15). La superposition des points expérimentaux dans le second régime montre que la réponse en déformation mesurée est linéaire avec la contrainte $-S/h$ appliquée.

$$\gamma_G (1 + \cos \theta) - 2\gamma_{PS}.$$

Les mesures de θ à température ambiante que nous avons effectuées conduisent à $\theta = 78^\circ (\pm 1)$. Avec $\gamma_G = 63.4 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_{PS} = 40.1 \text{ mJ/m}^2$ [19], on obtient $S = -3.6 (\pm 1) \text{ mJ/m}^2$. L'incertitude relative sur la valeur de S est donc très grande. Par ailleurs, il ne nous a pas été possible de déterminer S aux températures où est étudié le démouillage (difficultés liées au bon contrôle de la température sur les trois phases mises en jeu pour la mesure). Même si les variations des énergies de surface avec la température sont relativement faibles [19], l'extrapolation de S sur 100K n'est pas véritablement pertinente, à cause de sa valeur faible. Par ailleurs, le glycérol étant un liquide à haute énergie de surface, il est difficile de travailler avec des surfaces de glycérol propres [35], à moins de travailler en salle blanche. Il est donc fortement plausible que la tension de surface effective du bain de glycérol utilisé pour étudier le démouillage soit plus faible que celle du glycérol

pur²⁰.

Nous verrons par la suite qu'une valeur de S de l'ordre de 5mJ/m^2 permet de rendre compte de nos résultats de démouillage. Cette valeur paraît cohérente, compte tenu des difficultés énoncées ci-dessus, avec la mesure par angle de contact.

Par la suite, nous présenteront des résultats où les grandeurs mécaniques (plateau caoutchoutique, viscosité ...) sont normalisées par S . Nous ferons l'hypothèse que S ne varie que peu sur la gamme de température testée. Cette hypothèse est justifiée par la cohérence de nos résultats, en particulier avec la dépendance en température de la viscosité (voir partie 1.5.3).

1.5.2 Démouillage et fonction de complaisance

Dans le régime linéaire, la réponse en déformation à un échelon de contrainte est donnée par la fonction de complaisance extensionnelle $D(t)$ [47]. Il a été vérifié que la réponse en déformation est linéaire avec la contrainte appliquée. Aussi, cette réponse doit refléter cette fonction de complaisance.

Par rapport à l'analyse effectuée dans la partie 1.2.3.4, il faut noter une difficulté liée à la définition de l'instant où l'échelon de contrainte est effectué. En effet, pour notre expérience de démouillage, l'échelon de contrainte est appliqué avant l'étude du mouillage (il est appliqué au moment où le film est transféré sur le bain de glycérol froid²¹). Le film est donc vitreux au moment où l'échelon de contrainte est appliqué, et la réponse en déformation est alors arbitrairement lente. Les déformations résultantes, tant que le matériau reste vitreux sont donc très faibles et ne sont pas mesurables avec notre dispositif. Lorsque le film est déposé sur le bain de glycérol chaud, l'échantillon subit un échelon de température. Les temps caractéristiques de la fonction de complaisance deviennent alors comparables aux temps expérimentaux. La déformation est alors mesurable, et

²⁰Paradoxalement, une meilleure reproductibilité peut être obtenue avec une surface de glycérol "polluée" qu'avec du glycérol pur, à l'instar des valeurs de tension de surface des solides de haute énergie, qui se polluent très rapidement.

²¹Un premier échelon de contrainte est réalisé lors du transfert sur l'eau, et un second lors du transfert sur le glycérol. Nous verrons cependant qu'à l'état vitreux ces échelons de contraintes successifs n'ont pas de conséquences sur les mesures : seule compte la contrainte appliquée lors du transfert sur le glycérol.

proportionnelle à une fonction de complaisance apparente où le temps zéro est celui de l'échelon de température. Nous verrons dans la partie 1.6 comment nous pouvons relier cette fonction de complaisance apparente à la réponse en déformation à un échelon de contrainte. En anticipant les conclusions de cette analyse, on considère ici que la fonction de complaisance apparente est peu différente de la fonction de complaisance du matériau, et tend vers celle-ci aux temps longs.

En interprétant la déformation mesurée comme une fonction de complaisance²² : $\epsilon(t) = -SD(t)/h$ pour des déformations faibles devant l'unité²³. La figure 1.17 montre un exemple de la fonction de complaisance apparente obtenue. On retrouve les différents régimes détaillés dans la partie 1.2.3.4 : une zone de transition aux temps courts, un plateau élastique, et enfin un écoulement aux temps longs.

La mesure quantitative des propriétés mécaniques (plateau élastique, viscosité) suppose la connaissance du paramètre d'étalement S , mesure qui se heurte à des difficultés (voir paragraphe précédent). Notre démarche consistera à estimer le paramètre d'étalement à partir des valeurs connues du PS en volume. La cohérence trouvée pour le paramètre d'étalement permettra de conclure sur l'adéquation entre les valeurs que nous mesurons et les grandeurs mécaniques.

Aussi, plutôt que de chercher à mesurer les propriétés mécaniques, nous allons chercher à estimer ce paramètre d'étalement à partir des valeurs connues pour le PS en volume, du plateau et de la viscosité.

Le module au plateau peut être obtenu à partir de la figure 1.16 : la valeur de $h\epsilon_{\text{plateau}} \simeq -SD_e$ est de l'ordre de 8-10 nm. D'après les données obtenues par Plazcek sur le PS en volume avec des techniques classiques de mécanique [104], $D_e \simeq 2 \times 10^{-6}$ Pa, on obtient pour S une valeur d'environ -5 mJ/m².

La valeur de S peut également être estimée à partir de la viscosité du PS. Aux temps longs ($t > \tau_r$), la fonction de complaisance atteint un régime linéaire : $D \simeq t/\bar{\eta}_0$, où $\bar{\eta}_0$ est la viscosité extensionnelle à taux de cisaillement nul. Sur la

²²On suppose que la contrainte et la déformation sont nulles avant le transfert sur le liquide. Le recuit est suffisamment long pour que les contraintes résiduelles aient relaxées (voir le chapitre 3). Des contraintes d'équilibre pourraient cependant exister sur un film sur substrat. On néglige ici ces contraintes et prenons comme état de référence le film recuit sur substrat.

²³Pour des déformations plus importantes, $\epsilon(t)$ n'est plus directement proportionnel à $D(t)$, mais $D(t)$ peut néanmoins être recalculé, par l'équation 1.5.

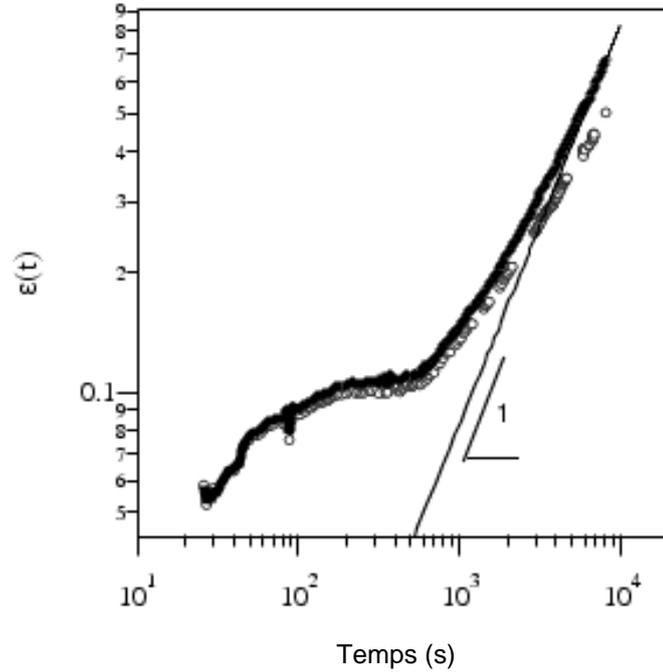


FIG. 1.17: Déformation en fonction du temps d'un film de PS286 démoillant à 403K (cercles vides). Les cercles pleins correspondent à la déformation corrigée pour tenir compte de la variation de la contrainte, en accord avec l'équation 1.5. Cette correction n'est significative que pour les grandes valeurs de la déformation. Aux temps courts, la déformation atteint le plateau caoutchoutique. Au temps longs, la déformation corrigée atteint un régime linéaire, correspondant au régime d'écoulement visqueux.

figure 1.17, on observe effectivement que la déformation corrigée $\tilde{\epsilon}(t)$ tend vers une variation linéaire. La pente de cette droite vaut $\dot{\tilde{\epsilon}} = 8.3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. La viscosité extensionnelle se déduit de la relation : $\dot{\tilde{\epsilon}} = \sigma_0 / \bar{\eta}_0 = |S| / h_0 \bar{\eta}_0$. Avec $\bar{\eta}_0 = 820$ MPa, tel que reporté dans la littérature²⁴, on obtient pour le paramètre d'étalement une valeur de -4.9 mJ/m². Ce résultat est cohérent à la fois avec la valeur estimée à partir du plateau caoutchoutique de la fonction de complaisance et avec les estimations du paramètre d'étalement détaillées dans la partie 1.5.1.

Si la mesure du plateau et de la viscosité nécessite de connaître la valeur

²⁴Cette valeur a été calculée à partir des données de viscosité extensionnelles de la référence [3] pour des masses molaires encadrant celle que nous avons utilisée à la même température expérimentale (403 K). L'extrapolation a été effectuée en accord avec la dépendance de la viscosité avec la masse molaire : $\eta \sim M_w^{3.3}$.

précise du paramètre d'étalement, nos expériences permettent d'effectuer une mesure indépendante du temps de reptation τ_r . En effet, selon le modèle de Doi-Edwards rendant compte de la viscoélasticité des fondus de polymères enchevêtrés [39], le temps de reptation peut être estimé à partir du plateau et de la viscosité indépendamment du niveau de contrainte, car $\tau_r \simeq \bar{\eta}_0 D_e$ (le préfacteur étant très proche de l'unité). En utilisant cette expression, nous trouvons pour le PS286 un temps de reptation de l'ordre de 1600 s. Cette valeur est en bon accord avec des mesures mécaniques en volume²⁵.

Pour résumer cette discussion, nos résultats sont en accord quantitatifs avec les propriétés mécaniques du PS, reportées dans la littérature, même si une comparaison directe de la fonction de complaisance apparente que nous mesurons avec la fonction de complaisance du PS n'est pas pertinente en particulier pour les temps courts (voir partie 1.6). Dans ce qui suit, nous continuons de vérifier que les propriétés mécaniques que nous mesurons par l'étude du démouillage sur des films relativement épais suivent les dépendances attendues en fonction de la longueur des chaînes et de la température.

1.5.3 Régime visqueux

La viscosité des polymères dépend de la température et de la longueur des chaînes. Dans le domaine linéaire, la dépendance en température de la viscosité, ainsi que de l'ensemble des temps caractéristiques suit la loi empirique de Volger-Tamman-Fuchs [47] :

$$\eta = \eta_0(M_w) \exp \frac{B}{(T - T_0)} \quad (1.9)$$

Pour le PS, les valeurs des paramètres B et T_0 sont tabulées [104] : $B = 1456.3$ K et $T_0 = 323.4$ K. Le paramètre η_0 dépend seul de la longueur des chaînes. La mesure de la viscosité, effectuée à partir des pentes de la variation linéaire de l'épaisseur avec le temps, doit donc suivre cette loi en fonction de la température.

²⁵A partir des valeurs obtenues par Plazcek [104] de la viscosité et de la fonction de complaisance sur du PS ($M_w = 47$ kg/mol), extrapolées pour notre masse moléculaire ($M_w = 286$ kg/mol), le temps reptation vaut 1750 s. D'après les valeurs rapportées par Bach *et al.* [3], $\tau_r = 3380$ s.

Ceci est vérifié sur la figure 1.18, où les pentes sont tracées en fonction de la température réduite $1/(T - T_0)$. Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction exponentielle selon l'équation 1.9, avec pour unique paramètre ajustable le facteur $\eta_0(M_w)$. Les ajustements effectués sur les trois longueurs de chaînes testées sont excellents, ce qui prouve que la variation mesurée de la viscosité avec la température est en accord avec la dépendance connue sur des échantillons en volume.

La variation du paramètre η_0 en fonction de la masse molaire du PS est présentée également sur la figure 1.18. La variation observée est en accord avec la dépendance empirique en masse pour les polymères enchevêtrés : $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ [39].

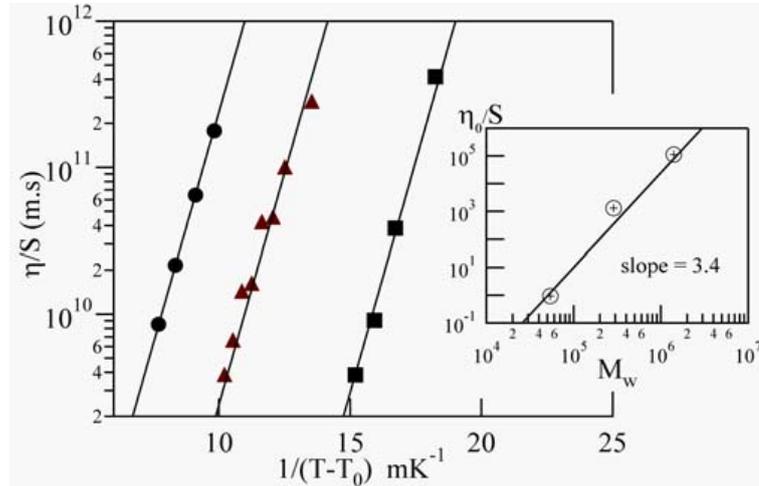


FIG. 1.18: Viscosité normalisée par le paramètre d'étalement. $\eta/|S|$ est l'inverse de la pente du meilleur ajustement linéaire obtenu sur des courbes $h(t)$ similaires à celles présentées sur la figure 1.14. La viscosité est tracée en fonction de la $1/(T - T_0)$, où $T_0 = 323.4$ K correspond au paramètre intervenant dans l'équation de VFT (équation 1.9). Chaque série de points correspond à une longueur de chaînes (ronds : PS1406, triangles : PS286, carrés : PS54). Chaque série est ajustée par l'équation 1.9, avec $B = 1456.3$ K (données de la référence [104]). En insert, le paramètre $\eta_0(M_w)/|S|$ du meilleur ajustement est tracé en fonction de la masse molaire du PS. La ligne sur la figure correspond à la variation attendue de la viscosité en fonction de la longueur des chaînes : $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$.

Nous retrouvons donc par l'étude du démouillage dans le domaine visqueux ($t > \tau_r$) les variations connues de la viscosité des polymères enchevêtrés avec la température et avec la longueur des chaînes. Rappelons que les valeurs des

viscosités mesurées sont en accord avec celles mesurées par des techniques classiques de mécanique sur des échantillons en volume. Nous pouvons donc conclure qu'en déterminant le taux d'augmentation de l'épaisseur du film (\dot{h}) pendant le démouillage, nous mesurons la viscosité extensionnelle newtonienne du polymère.

1.5.4 Régime Viscoélastique

Pour les temps courts de la fonction de complaisance ($t < \tau_r$), la fonction de complaisance ne dépend pas de la longueur des chaînes, pour des polymères enchevêtrés [47]. Ceci est vérifié sur la figure 1.19. La fonction de complaisance apparente des deux polymères les plus longs (PS286 et PS1407) ne présente pas de différence significative. Pour le polymère le plus petit, les temps courts sont superposables (les échantillons ont subi la même histoire thermique), mais, aux temps longs, on observe le début du régime d'écoulement.

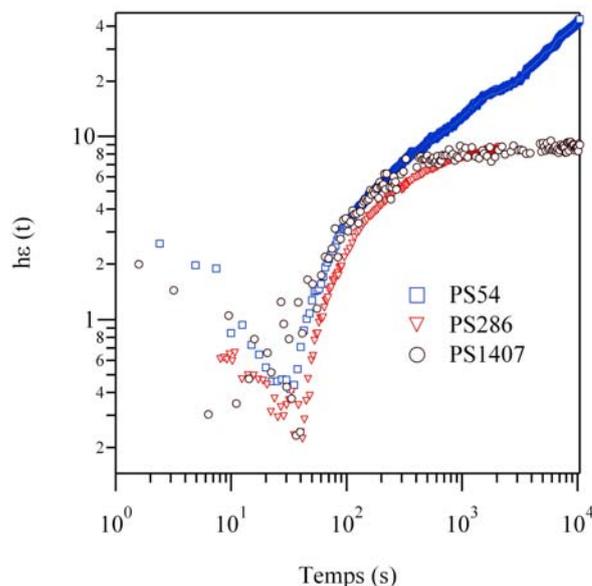


FIG. 1.19: Déformation $h\epsilon(t)$ à 378.5K en fonction du temps pour trois longueurs de chaînes différentes : PS54, PS286, PS1406. On retrouve bien une fonction de complaisance indépendante de la longueur des chaînes. Pour le PS54, le plateau élastique n'est pas marqué, et on observe la transition vers l'écoulement aux temps longs.

Ces résultats sont parfaitement compatibles avec les variations de la fonction de complaisance attendues en fonction de la longueur des chaînes.

La dépendance en température de la fonction de complaisance aux temps courts est plus délicate à interpréter que celle concernant la viscosité. Les résultats seront présentés et discutés dans la partie 1.6.4.

1.6 Temps courts : influence de l'histoire thermique.

Dans cette partie, nous envisageons une caractéristique particulière de notre expérience. L'échelon de contrainte est appliqué sur le film à température ambiante, lors du transfert sur le bain glycérol. Lorsque le film est transféré sur le bain chauffé, il subit un échelon de température très brutal. Nous verrons que cet échelon de température conduit, parce que le film est vitreux avant l'échelon, à un retard sur la réponse en déformation.

1.6.1 Viscoélasticité et variations de température à l'équilibre

Nous cherchons à décrire l'évolution de la déformation d'un film soumis à un échelon de contrainte effectué à une date t_0 , puis à un échelon de température à une date t_1 . Afin de conserver un formalisme impliquant la fonction de complaisance, nous supposons, de manière analogue au principe de superposition temps/température, que les variations de la dynamique du système en fonction de la température peuvent être décrites par un simple facteur d'échelle sur le temps. Autrement dit, il existe un temps caractéristique $\tau(T)$, permettant de renormaliser l'échelle de temps de la fonction de complaisance : si $D(t)$ est la fonction de complaisance à une température T_1 , $D(t\tau(T_0)/\tau(T_1))$ est la fonction de complaisance à la température T_0 . Avec ce formalisme, l'expérience décrite ci dessus (échelon de contrainte σ_0 à t_0 suivi d'un échelon de température $(T_1 - T_0)$ à la date t_1) peut s'écrire comme suit :

$$\epsilon(t) = \begin{cases} \sigma_0 D\left((t - t_0) \frac{\tau(T_1)}{\tau(T_0)}\right) & \text{si } t_0 < t < t_1 \\ \sigma_0 D\left(t - t_1 + (t_1 - t_0) \frac{\tau(T_1)}{\tau(T_0)}\right) & \text{si } t > t_1 \end{cases} \quad (1.10)$$

Il apparaît alors naturel de construire un temps réduit²⁶ $\tilde{t}(t, t')$ qui correspond au temps écoulé du point de vue du matériau à l'équilibre à une température T_{ref} où est définie la fonction de complaisance $D(t)$, depuis la date t' , :

$$\tilde{t}(t, t') = \tau(T_{\text{ref}}) \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau(T(t''))} \quad (1.11)$$

La réponse en déformation à un échelon de contrainte réalisé à la date t_0 est alors simplement $\sigma_0 D(\tilde{t}(t, t_0))$. Par suite, on peut définir une nouvelle équation phénoménologique constitutive, semblable à celle introduite par Miyamoto *et al.* [95], qui prend en compte les variations de la température :

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\sigma(t')}{dt'} D(\tilde{t}(t, t')) dt' \quad (1.12)$$

Si le temps caractéristique du système est toujours celui de l'équilibre, alors notre première approximation qui consiste à assimiler l'échelon de température à l'échelon de contrainte est pleinement justifiée. En effet, à température ambiante, le temps caractéristique est beaucoup plus long que le temps de l'expérience. Par conséquent, les transferts successifs sur l'eau puis sur le glycérol n'ont aucune portée, comme on pouvait s'y attendre. Tout se passe comme si l'échelon de contrainte était appliqué au même moment que l'échelon de température.

Cependant nous ne pouvons pas raisonner uniquement sur les temps de d'équilibre, et des précautions doivent être prises afin d'envisager l'effet de l'échelon de température. Plus précisément, toute l'histoire thermique doit être contrôlée.

1.6.2 Résultats expérimentaux

Afin de mesurer l'importance de l'histoire sur les expériences de démouillage, des échantillons ayant des histoires thermiques très différentes ont été préparés. Deux types d'échantillons ont été étudiés : les uns ont subi une trempe depuis la température de recuit vers l'ambiante, et les autres ont été refroidis lentement (à 0.2K/min) après le recuit. Au sens du vieillissement physique [130], les échantillons trempés sont "jeunes", et ceux refroidis lentement sont "vieux".

²⁶Le concept de temps réduit a été introduit par Gardon et Narayanaswamy [57].

Les résultats des expériences de démouillage sont présentés sur la figure 1.20. Il apparaît clairement, quelle que soit la température de démouillage, une différence nette sur la réponse en déformation mesurée.

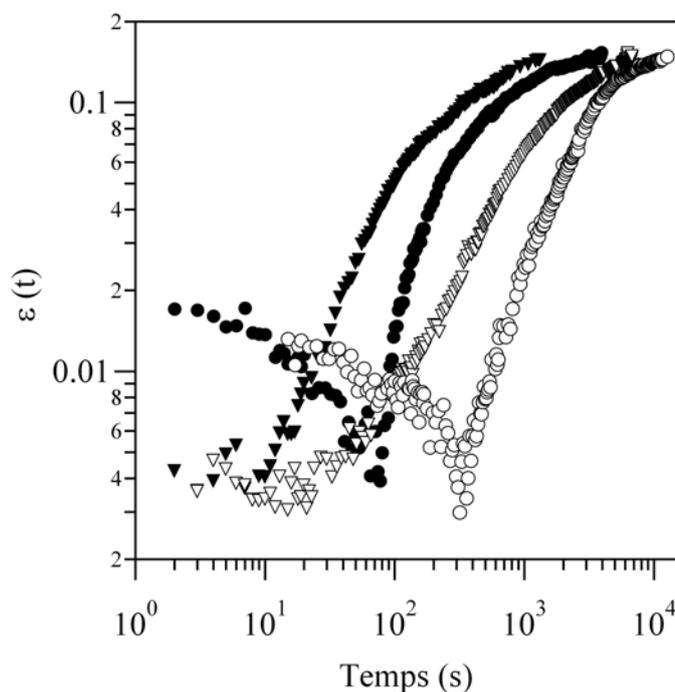


FIG. 1.20: Déformation en fonction du temps pour des films de PS286 de 70nm, démouillant à 374K (symboles vides) ou à 378K (symboles pleins). Pour chacune des deux températures, un échantillon "jeune" (triangles) et "vieux" (cercles) ont été étudiés (voir le texte pour les détails).

Les temps très courts de l'expérience montrent une différence très marquée entre les deux histoires thermiques. Rappelons que lors de ces temps très courts, nous mesurons l'expansion thermique du film. Alors que celle-ci n'est pas détectable sur les échantillons "jeunes", l'expansion thermique est relativement lente (~ 100 s) sur les échantillons vieux.

1.6.3 Discussion

1.6.3.1 Variations de température hors-équilibre

Le temps réduit de l'équation 1.11 est valide tant que le système est en équilibre à chaque instant avec la température T : le temps caractéristique $\tau(T)$ ne dépend alors que de la température. Lorsque le temps caractéristique de variation de la température est plus court que le temps caractéristique $\tau(T)$, l'équilibre structural à la température n'est plus réalisé. Le temps caractéristique du matériau n'est alors plus $\tau(T)$: il dépend alors également du temps et de l'histoire thermique du système depuis l'équilibre. Le modèle phénoménologique présenté dans la partie précédente reste valide à condition de remplacer $\tau(T(t''))$ par $\tau(T, t'')$ dans l'équation 1.11. Toute la complexité du hors-équilibre est alors dissimulée dans les variations de ce temps caractéristique. Notons que ceci découle de l'hypothèse selon laquelle il existe à chaque instant un temps caractéristique τ rendant compte de l'échelle de temps de la toute la dynamique du système²⁷.

Les temps caractéristiques pour un système vitreux sont, par définition de l'état vitreux, très longs devant les temps expérimentaux. Il en résulte que les temps caractéristiques du vitreux ne sont pas ceux de l'équilibre. En suivant l'idée simple qu'un système hors-équilibre évolue vers l'équilibre suivant sa propre dynamique, on peut conclure que le temps caractéristique d'un système vitreux subissant un échelon de température, comme dans notre expérience, évoluera vers l'équilibre avec une dynamique qui s'accélère. Le temps de mise à l'équilibre doit dépendre fortement du temps caractéristique *avant* l'échelon.

Nous pouvons donc interpréter qualitativement les résultats expérimentaux de la figure 1.20. Les temps caractéristiques avant l'échelon de température sont plus lents pour le film jeune que pour le film vieux. Le temps de retour à l'équilibre, suite à un échelon de température, est donc beaucoup plus court pour les films jeunes que pour les vieux. Ceci est donc qualitativement en accord avec les résultats présentés figure 1.20.

²⁷Il n'existe pas de justification de cette hypothèse. Au contraire, les systèmes de polymères sont par exemple caractérisés non par un temps caractéristique, mais par tout un spectre de temps. L'hypothèse considérée revient à dire que la distribution de temps reste toujours proportionnelle à un temps caractéristique τ .

1.6.3.2 Résultats du modèle TNM.

Afin d'aller un peu plus loin dans la discussion, le modèle TNM, détaillé dans l'annexe B, a été appliqué avec des paramètres de la littérature aux histoires thermiques utilisées expérimentalement. La figure 1.21 présente les résultats obtenus. Sur cette figure, on obtient une différence très significative entre les deux histoires thermiques testées. Les systèmes jeunes rejoignent l'équilibre en quelques secondes alors que les systèmes vieux rejoignent l'équilibre en une centaine de secondes. Une petite différence est observée en fonction de la température d'arrivée. En supposant que les minima de déformation des courbes de la figure 1.20 correspondent au retour à l'équilibre, nous obtenons un accord quantitatif sur les 4 histoires thermiques étudiées.

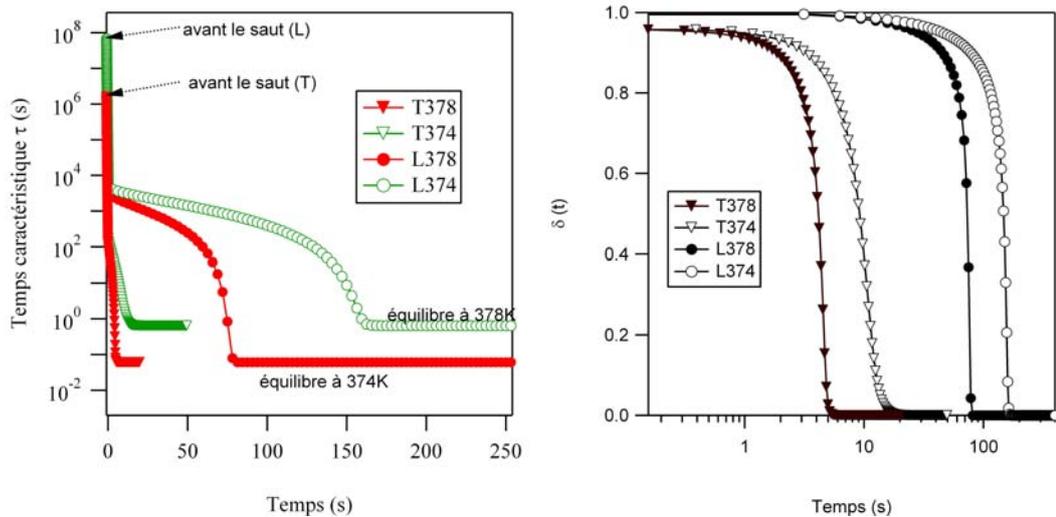


FIG. 1.21: Résultats des simulations du modèle TNM (voir l'annexe B pour les détails). Gauche : variations des temps caractéristiques. Droite : fonction de retour à l'équilibre. L'histoire thermique utilisée pour la simulation est similaire à celle subie par les échantillons de la figure 1.20 : échantillons trempés (notés T sur la figure) et refroidis à 0.2K/min (notés L sur la figure), subissant un échelon vers 374K (L374 et T374) ou vers 378K (L378 et T378)

Ces simulations montrent que la dynamique de retour à l'équilibre est systématiquement très accélérée pour un échelon positif au dessus de T_g . Les résultats présentés figure 1.21 invitent à faire l'approximation d'un retour à l'équilibre brutal : il existe un temps en dessous duquel le système est encore vitreux (temps

de relaxation très long) et au dessus duquel il est à l'équilibre. En suivant cette hypothèse, l'effet de l'histoire thermique sur nos échantillons doit se manifester par un simple décalage temporel. Sur les courbes de déformations présentées figure 1.22, la déformation est tracée en fonction du temps, mais le temps $t = 0$ a été fixé au minimum de la courbe de déformation, correspondant à la fin de l'expansion volumique observée. L'allure des courbes obtenues ne dépend plus de l'histoire thermique, mais on constate l'existence d'un facteur d'échelle sur le temps entre les deux histoires thermiques, plus marqué à 374K qu'à 378K.

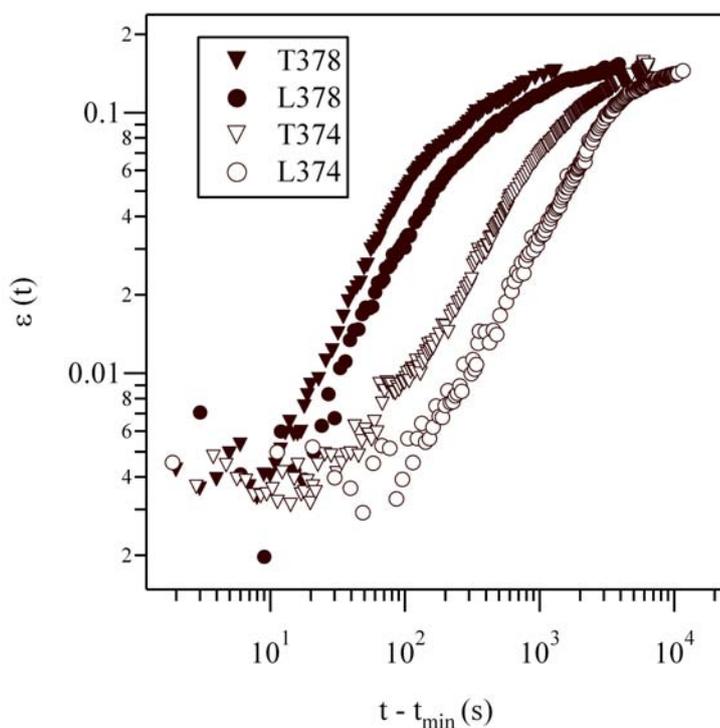


FIG. 1.22: Déformation en fonction du $t - t_{\min}$ (mêmes données que la figure 1.20), t_{\min} correspondant au temps où la déformation mesurée est minimum. Ce temps est liée à la fin de l'expansion volumique du film.

L'existence de ce facteur d'échelle montre que les temps caractéristiques intervenants dans la fonction de complaisance dans la zone de transition sont eux aussi dépendant de l'histoire thermique. Si l'effet prépondérant de l'histoire thermique après un échelon de température positif est de créer un retard par rapport à l'échelon de température, l'ensemble des propriétés du système ne peut se ré-

sumer à ce retard. En particulier, la fonction de complaisance garde une trace de l'histoire thermique jusqu'à atteindre le plateau caoutchoutique. Notons qu'un tel facteur d'échelle peut difficilement être prédit par le modèle TNM (voir l'annexe B).

Nous observons que le volume et la fonction de complaisance suivent des retours à l'équilibre différents : le volume rejoint l'équilibre plus rapidement que la fonction de complaisance. Ceci souligne le fait que le retour à l'équilibre des systèmes vitreux dépend assez fortement de la propriété considérée. Nos résultats semblent en accord avec certaines expériences réalisées en volume et montrant une différence entre le retour à l'équilibre du volume, de l'enthalpie et des propriétés mécaniques (pour un petit résumé des expériences réalisées, voir la référence [128]). Notons que cette question fait encore l'objet de débats dans la littérature [129, 41].

Enfin, soulignons que les calculs que nous avons effectués à partir du modèle de TNM mènent à la conclusion que ce type d'échelons positifs vers des températures situées au dessus de T_g a tendance à être beaucoup plus sensible aux paramètres du modèle que ne le sont les échelons négatifs. Une étude plus approfondie de tels échelons pourrait permettre de mieux contraindre les paramètres utilisés, afin de valider ou non ce type de modèles phénoménologiques. Expérimentalement, les échelons de température positifs dans la région de T_g ont été très peu étudiés [92, 101]. A notre connaissance, il n'existe pas de références reportant d'échelon positifs vers une température au-dessus de T_g . Pour des échantillons en volume, il existe en effet une difficulté à réaliser ce type d'expériences : la diffusion de la chaleur après le saut doit être prise en compte, car les temps mis en jeu pour équilibre thermique ne sont pas négligeables devant ceux du retour à l'équilibre structural. Le cas des films minces est de ce point de vue intéressant, car l'équilibre thermique peut être atteint en moins d'une seconde.

1.6.4 Fonction de complaisance apparente et variations de température

Les temps courts de la fonction de complaisance apparente que nous mesurons sont affectés par l'histoire thermique. Les réponses mélangent temps d'équilibre

et temps de mise à l'équilibre. Pour des échantillons partant du même état vitreux (même histoire thermique), on s'attend à ce que les variations de la dynamique observées aux temps courts soient plus faibles que celles d'équilibres.

La figure 1.23 montre les variations de la fonction de complaisance apparente pour différentes températures au dessus de T_g . On observe une variation des temps caractéristiques en fonction de la température. Cependant, en appliquant les facteurs d'échelle sur le temps donné par la loi VFT, on observe que les fonctions de complaisance se superposent aux temps longs mais pas aux temps courts. Ainsi, comme on peut le prévoir, l'effet de l'histoire thermique est effacé aux temps longs sur la fonction de complaisance, et aux temps courts, les temps caractéristiques mesurés suivent une variation avec la température, qui est plus faible que celle d'équilibre.

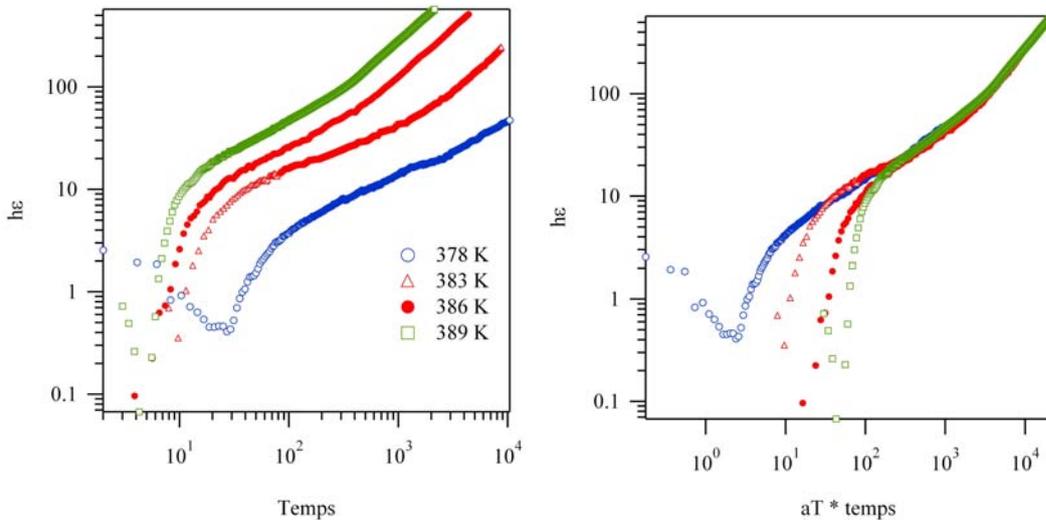


FIG. 1.23: Fonction de complaisance apparente $h\tilde{\epsilon}$ (normalisée par $|S|$) en fonction du temps, obtenue pour des films de PS54 à différentes températures au dessus de T_g (voir la légende de la figure de gauche). La fonction de complaisance apparente est tracée en fonction du temps sur la figure de gauche, et en fonction du temps réduit $a_T t$ à 383K. Les facteurs de décalage a_T ont été calculés d'après l'équation de VFT 1.9, $a_T = \eta(T)/\eta(383)$.

1.6.5 Conclusions sur les temps courts

Dans cette sous-partie, nous avons mis en évidence le fait que les temps courts de l'expérience de démouillage (la zone de transition de la fonction de complaisance) étaient fortement dépendants de l'histoire thermique du système. Cet effet peut être interprété en considérant la nature hors-équilibre du film vitreux juste avant l'échelon de température.

Les temps caractéristiques de la fonction de complaisance apparente mesurés pendant le démouillage dépendent à la fois des temps d'équilibres et des temps de retour à l'équilibre. Notre protocole expérimental ne permet pas de différencier ces deux aspects. Nous ne pourrions donc pas interpréter de manière non-ambigüe une modification de la dynamique aux temps courts visible sur des films ultra-minces (voir le chapitre suivant).

Néanmoins, cet effet offre des perspectives intéressantes : le vieillissement des films vitreux pourraient être étudié par des expériences de démouillage. Certains résultats montrent en effet que le vieillissement de films ultra-minces diffère du vieillissement en volume ([105, 106, 114]). Par ailleurs, le cas d'un échelon de température positif au dessus de T_g offre une manifestation spectaculaire des phénomènes liés au vieillissement des verres.

1.7 Conclusion

Les résultats présentés au cours de ce chapitre montrent que l'étude de la déformation globale d'un film sur un substrat liquide conduit à la mesure d'une fonction de complaisance apparente. Il a été vérifié que la déformation du film restait homogène, ce qui simplifie de manière considérable l'interprétation des expériences de démouillage : la contraction observée d'un film déposé à chaud sur un substrat liquide est l'équivalent d'une expérience de traction à contrainte imposée.

Nos résultats soulignent l'importance de la viscoélasticité pour le démouillage proche de T_g , et sont en très bon accord avec la viscoélasticité des polymères en volume.

Si les temps courts mesurés proches de T_g sont délicats à interpréter à cause

de l'influence de l'histoire thermique des films, notre expérience de démouillage permet la mesure de la fonction de complaisance sur un large domaine temporel. En particulier, nous pouvons mesurer la viscosité et le plateau caoutchoutique des films de polymères.

Cette technique a été conçue afin de pouvoir s'appliquer à des polymères ultra-minces. Les résultats obtenus sur des films plus minces sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Propriétés de films ultraminces

2.1 Introduction

Un très grand nombre d'études rapportent, ces dix dernières années, des déviations de propriétés dynamiques dans les films ultraminces de polymère (voir par exemple pour une revue la référence [2]). Comme rappelé dans l'introduction générale de cette thèse, la température de transition vitreuse est le plus souvent décalée vers les basses températures. Ces réductions de T_g semblent aujourd'hui faire l'objet d'un consensus, même si certaines contradictions ne sont pas encore levées. Nombreuses sont les études qui ont porté sur la valeur même de T_g , mais plus rares sont les travaux expérimentaux qui se sont attachés à mesurer d'autres aspects de la dynamique de ces films. Or, la dynamique des polymères en milieu confiné ne se réduit sans doute pas à la simple valeur de T_g . L'étude des propriétés mécaniques devrait permettre de caractériser des aspects de la dynamique et de la structure des films ultraminces jusqu'à présent peu étudiés.

Au cours du chapitre 1, nous avons montré que le démouillage de films minces de polymères sur substrat liquide permettait la mesure d'une fonction de complaisance apparente. Si les temps courts correspondant à la transition vitreuse ne sont pas les temps d'équilibre et sont délicats à interpréter, la fonction de complaisance apparente rejoint la fonction de complaisance à l'équilibre sur le plateau caoutchoutique. Le démouillage de films minces sur substrat liquide permet donc une mesure du plateau caoutchoutique et de la viscosité. Un très bon accord avec

ces propriétés en volume a été établi sur des films dont l'épaisseur est supérieure à quelques centaines de nanomètres. L'application de la technique expérimentale développée dans le chapitre précédent à des films de polymère allant jusqu'à une vingtaine de nanomètres ne pose pas de difficulté majeure. L'observation de la déformation du film est même facilitée par l'augmentation des forces de surface résultant de la décroissance de l'épaisseur. Nous présentons donc dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus sur des films plus minces, concernant le plateau caoutchoutique dans un premier temps, et la viscosité dans un second temps.

2.2 Viscoélasticité proche de T_g

2.2.1 Résultats

La figure 2.1 présente les résultats de démouillage obtenus dans la zone de transition vitreuse ($T_g + 7$). La fonction de complaisance $D(t)$ est mesurée sur des films d'épaisseur initiale comprise entre 20 et 150 nm. Pour les films plus épais, la fonction de complaisance est similaire à celle du polymère en volume (voir partie 1.5). On observe pour des films plus minces une fonction de complaisance légèrement plus rapide : le temps caractéristique est réduit d'un facteur 4 pour un film de 20 nm. En revanche, le module au plateau caoutchoutique n'est pas modifié jusqu'à des épaisseurs de 28 nm. Pour la plus faible épaisseur testée, on constate une déviation aux temps longs par rapport au plateau caoutchoutique en volume¹. Cependant, avant cette inflexion, la complaisance au plateau est là encore comparable à celui des autres films.

¹En anticipant les résultats de la partie suivante où nous verrons que la viscosité de films ultraminces est fortement réduite, cette augmentation de la fonction de complaisance aux temps longs est compatible avec une forte réduction du temps de reptation.

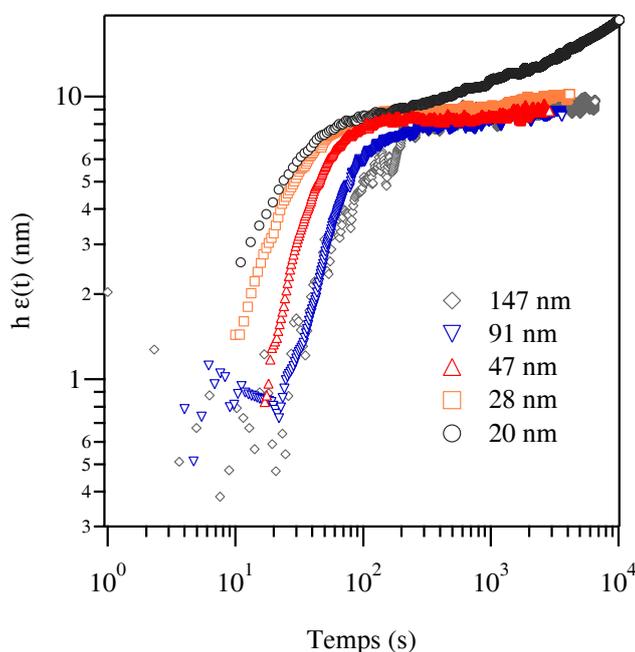


FIG. 2.1: Déformation $h\tilde{\epsilon}(t)$ pour des films de PS1407, démouillant à 378K (les épaisseurs initiales sont indiquées sur la légende). Ces courbes correspondent d'après le chapitre 1 à la fonction de complaisance $D(t)$, normalisée par le paramètre d'étalement.

2.2.2 Discussion

2.2.2.1 Dynamique

La réduction du temps caractéristique de la fonction de complaisance aux temps courts est délicate à interpréter. En effet, ces temps courts dépendent à la fois des temps caractéristiques d'équilibre et des temps caractéristiques de retour à l'équilibre (voir la partie 1.6).

Dans le contexte des nombreuses études portant sur la transition vitreuse décrites dans la littérature, il est pourtant tentant d'interpréter la réduction des temps caractéristiques observée en termes de réduction de T_g . Notons que cette interprétation n'est strictement valide que si le système était à l'équilibre au début de l'expérience, ce qui n'est pas le cas. Nous envisageons tout de même ci-dessous cette interprétation, qui nous permettra de discuter un peu plus finement nos résultats.

Les courbes de la figure 2.1 se superposent si l'échelle de temps est normalisée par un facteur de décalage. La figure 2.2 montre la superposition obtenue, avec comme référence la fonction de complaisance du film le plus épais². A partir des facteurs de décalage a_T de l'échelle des temps, il est possible de remonter à un décalage de température ΔT , en utilisant l'équation de VFT (équation 1.9). On suppose pour cela que ce modèle continue de s'appliquer pour un film ultramine, mais avec un paramètre T_0 qui dépend de l'épaisseur : $T_0(h) = T_0 + \Delta T(h)$. Il vient :

$$\Delta T(h) = \frac{(T - T_0)^2}{T - T_0 + \frac{B}{\ln a_T}}, \quad (2.1)$$

où B et T_0 les paramètres du modèle³. Les décalages de température correspondant aux décalages temporels mesurés sont représentées sur la figure 2.2. La réduction de T_g qui serait associée est donc extrêmement faible : au plus quelques degrés pour un film de 20 nm. Ces très faibles décalages sont en contradiction apparente avec les décalages de T_g rapportés dans la littérature, qui sont généralement au moins 10 fois plus importants.

Comme annoncé au début de cette discussion, cette contradiction apparente doit être liée au fait que les temps courts mesurés mêlent temps d'équilibre et temps de mise à l'équilibre. Or ce dernier temps dépend de l'écart à T_g , mais il est surtout sensible à l'âge du matériau vitreux (voir la partie 1.6). Si l'état de départ pour les films ultraminces est comparable, alors ce temps de mise à l'équilibre pourrait être similaire pour tous les films testés et limiterait la réduction du temps caractéristique apparent. Cependant, si T_g est abaissée pour les films ultraminces, les propriétés de vieillissement du système vitreux doivent également présenter une déviation par rapport au système en volume, et il n'est pas évident que l'état du système vitreux avant l'expérience ne dépende pas de l'épaisseur.

Ellison et Torkelson ont étudié par fluorescence le vieillissement physique de polymères en fonction de la distance à la surface [106]. Les auteurs rapportent que la relaxation structurale est ralentie près de la surface libre, et que ce ralentissement est encore plus important à l'interface avec le substrat. En nous

²Pour ce film, on retrouve la fonction de complaisance en volume, comme montré dans le chapitre 1.

³On rappelle que ces deux paramètres sont bien tabulés pour le PS en volume.

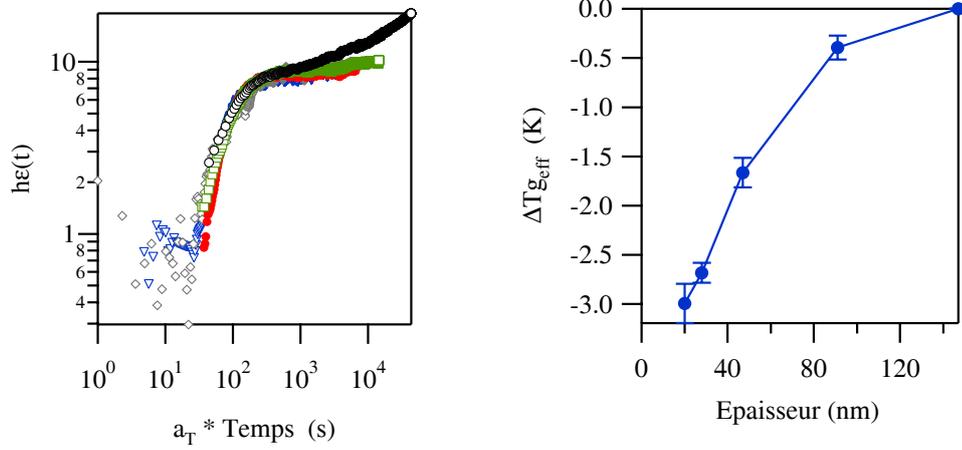


FIG. 2.2: Gauche : Fonctions de complaisance de la figure 2.1, pour lesquelles l'échelle des temps à été multipliée par un facteur de décalage afin d'obtenir une superposition des courbes sur la fonction de complaisance d'un film épais. Droite : Décalage de température apparent, déterminé à partir des facteurs de décalage temporel selon l'équation 2.1.

fondant sur ces résultats, les films les plus minces doivent être les plus jeunes au sens du vieillissement physique, pour une histoire thermique donnée. On devrait donc s'attendre à ce que le temps de mise à l'équilibre soit plus rapide pour les films les plus minces. Nous observons effectivement une réduction du temps caractéristique effectif, mais il nous est impossible de dissocier le temps de retour à l'équilibre du temps caractéristique effectif. La faible variation du temps effectif mesuré, relativement aux grands décalages de T_g , invite néanmoins à penser que ce temps est plus sensible au temps de retour à l'équilibre.

Pour conclure sur la dynamique proche de T_g , la faible réduction observée des temps caractéristiques mis en jeu n'est pas incompatible avec les réductions de T_g , ni avec le ralentissement de la relaxation structurale observé pour les films ultraminces. Nous ne pouvons cependant pas conclure sur ces deux phénomènes, dans la mesure où ils sont indissociables par la simple observation d'un film démouillant proche de T_g .

2.2.2.2 Module au plateau

Les résultats présentés sur la figure 2.1 montrent que le module au plateau caoutchoutique, obtenu sur les fonctions de complaisance, n'est pas modifié jusqu'à des épaisseurs d'une vingtaine de nanomètres. La fonction de complaisance au plateau D_e est donnée par [39] :

$$D_e = \frac{6}{15} \frac{M_e}{\rho k_B T}, \quad (2.2)$$

où M_e est la masse de monomères entre enchevêtrements, et k_B la constante de Boltzmann. L'interprétation de nos résultats est donc directe : *la densité d'enchevêtrements n'est pas affectée par le confinement*, même pour des films d'épaisseur $h < R_g$ ($R_g = 32.7$ nm, pour le PS1407).

A notre connaissance, aucune expérience mesurant le module au plateau caoutchoutique de films ultraminces n'a à ce jour été rapportée, à l'exception des travaux de O'Connell et McKenna [99, 100] dont nous avons fait mention dans l'introduction de ce chapitre. Ces auteurs prétendent mesurer une fonction de complaisance fortement réduite pour des films ultraminces dans le régime caoutchoutique, ce qui est par conséquent en très forte contradiction avec nos résultats, ainsi qu'avec la discussion précédente sur les enchevêtrements dans un film ultramine. La réduction de complaisance observée est très importante : un facteur 100 pour un film de 20 nm. L'expérience consiste à appliquer une pression sur des membranes circulaires de rayon variant entre 1 et 5 μm . Sous l'effet de la pression, ces membranes se déforment et leur rayon de courbure est mesuré par AFM. La fonction de complaisance est directement déduite de la relation contrainte/déformation mesurée.

Une interprétation alternative de leurs résultats peut être obtenue en tenant compte de la tension de surface du polymère. En effet, l'énergie mécanique apportée par la pression extérieure appliquée se répartit entre l'énergie de surface liée à l'augmentation de la surface de la membrane et l'énergie élastique liée à la déformation associée. En notant R le rayon de la membrane, et ξ_0 la flèche au centre de la membrane déformée, la déformation ϵ dans le plan de la membrane est donnée par $\epsilon \sim \xi_0^2/R^2$. L'augmentation de surface ΔA , associée à cette déformation, est de l'ordre de ξ_0^2 , soit $\Delta A \sim R^2\epsilon$. On en déduit une estimation

de l'énergie de surface⁴ : $E_s \sim 2\gamma R^2\epsilon$. L'énergie élastique⁵ E_e est, quant à elle, donnée par $hR^2\epsilon^2/D_e$, où D_e est la complaisance du plateau caoutchoutique. Le rapport des énergies E_e/E_s est donc de l'ordre de $h\epsilon/2\gamma D_e$. Pour une déformation typique de 10^{-2} , une tension de surface de 40 mJ/m^2 , une complaisance de $10^{-6.5} \text{ Pa}^{-1}$ ce rapport est de l'ordre de 10^{-2} pour un film de 40 nm . Par conséquent, même en tenant compte des préfacteurs, l'énergie élastique reste négligeable devant l'énergie de surface, pour des films dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm , ce qui remet en cause l'interprétation des résultats faite par les auteurs en terme de complaisance caoutchoutique. La prise en compte de l'énergie de surface devrait permettre d'expliquer la réduction observée de la complaisance au plateau. Cette interprétation permettrait de réconcilier nos résultats avec ceux publiés par O'Connell et McKenna. Nous concluons que la complaisance caoutchoutique ne serait donc pas affectée par le confinement.

Les résultats obtenus sur le plateau caoutchoutique apportent de nouveaux éléments au débat sur les enchevêtrements proches d'une surface. Dans la limite où $h \rightarrow 0$, un polymère à deux dimensions ne peut pas s'enchevêtrer [32, 123], comme l'illustre la figure 2.3. La question est de savoir si cet effet, intrinsèquement lié à la dimensionalité du système, peut se propager à une distance finie de la surface. Il semble évident que la portée de cet effet ne peut excéder le rayon de gyration $R_g = b\sqrt{N/6}$ du polymère, où N est le nombre de monomères de la chaîne et b une taille caractéristique du monomère. De même, pour un film plus mince que le rayon de gyration du fragment de chaîne entre deux enchevêtrements $R_{ge} \simeq b\sqrt{N_e/6}$, N_e étant le nombre de monomères entre deux enchevêtrements, on peut s'attendre à ce que la densité d'enchevêtrement soit affectée. Le facteur $\sqrt{N_e/N}$ entre ces deux longueurs caractéristiques peut être relativement grand pour de très longues chaînes : pour le PS1407 que nous avons étudié, ce facteur est d'environ 10. Nos résultats indiquent, étant donné les valeurs de R_g et R_{ge} (respectivement 32 et 3 nm), que ce serait plutôt la longueur entre enchevêtrements qui gouvernerait le rôle du confinement sur la densité d'enchevêtrement.

⁴Le facteur 2 rend compte des deux surfaces.

⁵On néglige l'énergie de flambage qui est dominée par l'énergie élastique de "stretching" pour des déformations $\epsilon > h^2/R^2$, ce qui est largement vérifié lors des expériences décrites par O'Connell et McKenna.

La question mérite cependant d'être approfondie, par l'intermédiaire des résultats publiés par différents auteurs.

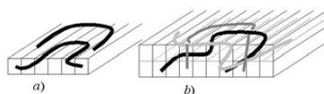


FIG. 2.3: Dans une monocouche, les chaînes de polymères ne peuvent se croiser (a), contrairement à une bicouche (b). Figure tirée de la référence [123].

Brown et Russel ont discuté l'effet des surfaces sur les enchevêtrements, en se basant sur des arguments de volume occupé par les chaînes proches de la surface [23]. Le rayon de gyration d'un polymère proche de la surface est en effet affecté dans la direction perpendiculaire mais pas dans la direction parallèle, comme le montrent de nombreuses simulations (voir par exemple [86]), ainsi qu'une étude expérimentale par SANS [73]. Le volume occupé par une chaîne proche de la surface est donc plus faible, cette déviation ayant lieu sur une épaisseur de l'ordre de R_g . Brown et Russel en déduisent que le recouvrement de cette chaîne par d'autres chaînes doit être plus faible que pour une chaîne non perturbée par la surface, et par suite, que les enchevêtrements doivent être moins denses lorsque la distance à la surface est inférieure au rayon de gyration R_g . Récemment, Itagaki *et al.* ont tenté de mettre en évidence cet effet expérimentalement par une astucieuse technique de fluorescence [69]. Jusqu'à des épaisseurs de films de $h \sim 2R_g$, les auteurs n'ont pas observé de réduction de recouvrement des chaînes. Ces résultats, obtenus avec un confinement relativement faible, ne permettent cependant pas véritablement de conclure sur la réduction de recouvrement des chaînes prédite par Brown et Russel.

Si *et al.* [127] ont par ailleurs établi une nuance entre le recouvrement des chaînes et les enchevêtrements. Si les arguments de Brown et Russel semblent convaincants pour affirmer que les chaînes s'interpénètrent moins lorsqu'elles sont proches de la surface, ils ne permettent pas d'affirmer que les enchevêtrements sont moins denses. En effet, une chaîne peut s'enchevêtrer sur elle-même. Dans le modèle développé par Lun Si *et al.*, la densité d'enchevêtrement n'est pas affectée par le confinement : seuls les enchevêtrements *interchaînes* sont moins denses. Ce modèle rend compte de leurs résultats, ce qui permet de penser que leurs

hypothèses sont vérifiées. Cependant, les degrés de confinement explorés sont relativement faibles : $h/R_g \sim 1$, et la réduction relative du taux d'enchevêtrement interchaînes correspondante n'est que de 0.1. Les conclusions de ces auteurs demandent donc à être vérifiées.

La distinction entre enchevêtrements inter-chaînes et intra-chaîne ne semble pas pertinente dans le cas du module caoutchoutique : dans la mesure où le temps caractéristique de désenchevêtrement est plus long que le temps expérimental, les deux types d'enchevêtrements doivent contribuer à l'élasticité entropique des chaînes. Nos résultats contredisent donc les conclusions de Brown et Russel qui prévoient une réduction du taux d'enchevêtrement sur une distance caractéristique de l'ordre de R_g ⁶ ; mais cette contradiction apparente peut à priori être levée si on considère la distinction entre enchevêtrements intra et interchaînes. Seuls les enchevêtrements interchaînes seraient moins dense. Nos résultats tendent en revanche à valider l'hypothèse de Lun Si *et al.* selon laquelle la densité totale d'enchevêtrement reste constante.

Vladkov et Barrat [140] ont récemment réussi à déterminer, par une simulation de dynamique moléculaire, une longueur entre enchevêtrement en fonction de la distance à la surface. Malgré la faible longueur des chaînes étudiées ($M \sim 2M_e$), les auteurs présentent des résultats montrant que, près d'une surface libre, la longueur entre enchevêtrements augmente légèrement. A une profondeur $z/R_g = 0.55$ une augmentation de 10% de la longueur entre enchevêtrement est observée, atteignant 40% à $z/R_g = 0.4$. A $z/R_g = 1$, la valeur en volume est retrouvée. Si l'on se fonde sur ces résultats, le compliance au plateau caoutchoutique devrait augmenter significativement pour un film de 20 nm où les distances à la surface sont toujours faibles devant R_g . Nous observons au contraire un plateau caoutchoutique comparable, à 10% près, à la valeur en volume. Il faut néanmoins relativiser cette contradiction dans la mesure où l'on peut se demander si la faible longueur des chaînes utilisées pour les simulations de Vladkov et Barrat est suffisante pour permettre des enchevêtrements intrachaînes.

La distance caractéristique en dessous de laquelle l'effet de la surface sur les enchevêtrements se fait sentir est, au vu de nos résultats, nécessairement petite devant R_g . S'il est possible que la nature des enchevêtrements (intra ou inter-

⁶Nos résultats atteignent des degrés de confinement de l'ordre de $h/R_g \sim 0.7$.

chaîne) soit affectée sur une distance de l'ordre de R_g , il semble que la densité totale des enchevêtrements ne soit affectée que sur une distance plus faible. Cette longueur pourrait être la longueur caractéristique entre deux enchevêtrements R_{ge} . Cette hypothèse serait compatible à la fois avec nos expériences et avec les résultats de Vladkov et Barrat pour qui cette distance est peu différente de R_g .

2.3 Viscosité de films ultraminces

Aux temps longs, ou à haute température, nous avons conclu, au cours du chapitre 1, que l'épaisseur du film augmente linéairement pendant le démouillage. A partir de cette augmentation d'épaisseur, nous avons pu mesurer la viscosité de films relativement épais. Dans cette partie, nous faisons une analyse similaire, mais pour des films plus minces.

2.3.1 Résultats

2.3.1.1 Réduction de viscosité

La figure 2.4 montre les résultats d'expériences de démouillage réalisées dans le domaine visqueux, c'est à dire à $t \gg \tau_r$. Pour les films les plus épais, une augmentation linéaire de l'épaisseur avec le temps est observée, à l'instar des résultats présentés dans la partie 1.5.3. On rappelle que, conformément à notre analyse, la pente de ces droites est donnée par $-S/\eta_0$. Lorsque l'épaisseur initiale est petite, la variation n'est plus linéaire et l'incrément d'épaisseur est plus rapide. Ceci indique que la viscosité est réduite pour des films très minces.

Il semble naturel de faire l'hypothèse selon laquelle la viscosité des films ne dépend, pour un polymère et pour une température donnée, que de l'épaisseur⁷. Ainsi, pour une épaisseur donnée atteinte pendant le démouillage, nous devrions observer une pente commune, indépendante de l'épaisseur initiale et du temps.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons, pour chacune des courbes de démouillage, déterminé l'inverse de la dérivée de l'épaisseur par rapport au temps.

⁷Cette hypothèse est justifiée par la nature stationnaire du régime d'écoulement visqueux à contrainte imposée, et sera vérifiée expérimentalement.

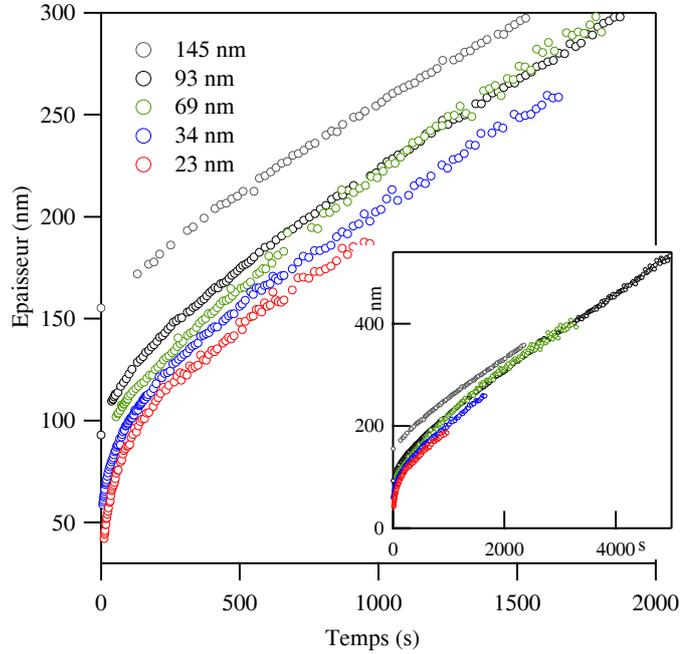


FIG. 2.4: Epaisseur en fonction du temps de films de PS1407 d'épaisseur initiale variant entre 23 et 145 nm (voir légende). Le démouillage s'effectue à 443K sur du glycerol. Par soucis de clarté, seuls les temps courts sont représentés. L'insert montre les résultats en pleine échelle.

Les temps courts sont tout d'abord écartés car ils contiennent une réponse viscoélastique. Plutôt que de supprimer les points où $t < \tau_r$, nous avons préféré nous servir d'un critère portant sur la déformation. En effet, comme nous le verrons dans cette partie, le temps de reptation est diminué pour des films très minces, alors que nous avons établi que le module au plateau caoutchoutique restait constant même pour des épaisseurs de films de 20 nm. Les points expérimentaux pour lesquels la déformation était inférieure à 2.5 fois celle au plateau ont été supprimés avant la dérivation. Ainsi, cette opération est effectuée sur les points expérimentaux situés dans le régime d'écoulement visqueux⁸.

L'inverse des dérivées de l'épaisseur par rapport aux temps des courbes de la

⁸Il a été établi au cours du chapitre 1 que le plateau élastique correspondait à une déformation normalisée $\epsilon h_0 \sim 8\text{nm}$. Les points supprimés correspondent à $\epsilon h_0 < 20\text{ nm}$, ce qui équivaut à $h - h_0 < 20\text{ nm}$.

figure 2.4 est présenté sur la figure 2.5. Les courbes se superposent, ce qui prouve la validité de l'hypothèse évoquée ci-dessus : la viscosité mesurée par dérivation de l'épaisseur par rapport au temps ne dépend que de l'épaisseur. Nous pouvons en déduire que les expériences présentées se situent dans un régime stationnaire et linéaire, et que les propriétés mécaniques des films minces de PS peuvent, dans le régime visqueux, être réduites à une viscosité effective qui dépend de l'épaisseur.

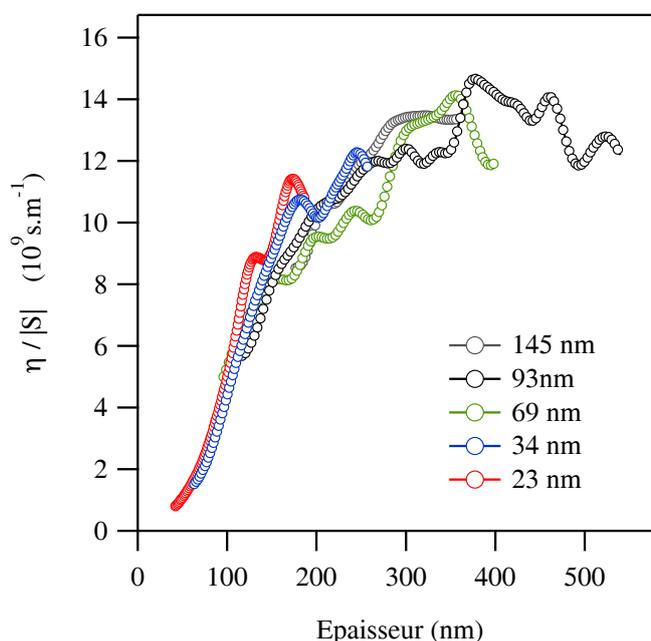


FIG. 2.5: Viscosité effective en fonction de l'épaisseur obtenue d'après les données présentées figure 2.4 (PS1407, 443K). La viscosité (normalisée par le paramètre d'étalement) est l'inverse de la dérivée de l'épaisseur par rapport au temps. Techniquement, les points expérimentaux sont, dans un premier temps, extrapolés pour obtenir des points également espacés en épaisseur : $t = \phi(h)$. La fonction ϕ est convoluée par une gaussienne de largeur 12 nm, et ensuite dérivée numériquement pour obtenir la viscosité effective : $\eta_{\text{eff}}(h)/|S| = \phi'(h)$. Les temps courts contenant une réponse élastique, la dérivation est effectuée uniquement sur les points expérimentaux pour lesquels la déformation est plus de 2.5 fois supérieure à la déformation au plateau caoutchoutique.

La figure 2.5 montre que la viscosité effective du film sature à une valeur proche de la valeur en volume pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 300 nm. On observe, pour des films plus fins une forte de réduction de la viscosité : un film de 100 nm est, pour ce polymère relativement long (PS1407), trois à quatre

fois moins visqueux qu'un film de 300 nm.

2.3.1.2 Rôle de la longueur du polymère.

Les échelles d'épaisseur sur lesquelles sont observées les réductions de viscosité semblent relativement grandes. On peut s'attendre à une réduction de la viscosité sur une couche de surface, dont la taille doit être gouvernée par la taille caractéristique de la chaîne : le rayon de gyration R_g . Afin de tester cette hypothèse, des expériences similaires à celles réalisées ci dessus ont été menées sur des films de polymère de longueurs différentes. Les films de PS286 présentent une réduction de la viscosité similaire à celle observée sur le PS1407, mais cette réduction se produit pour des épaisseurs de films plus faibles. La comparaison de la variation de la viscosité effective avec l'épaisseur est effectuée sur la figure 2.6, où la viscosité effective est tracée en fonction du rapport h/R_g . Il apparaît que la réduction de viscosité se produit pour des valeurs de h/R_g similaires, ce qui tend à montrer que c'est le rayon de gyration qui gouverne l'échelle d'épaisseur de ce phénomène.

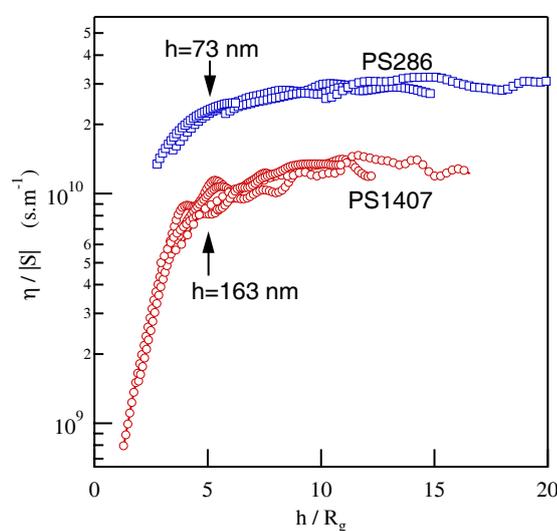


FIG. 2.6: Viscosité effective en fonction de l'épaisseur (voir figure 2.5 pour les détails de la mesure), pour des films de PS286 à 410 K (carrés) et de PS1407 à 443 K (cercles). L'épaisseur est normalisée par les rayons de gyration respectifs des polymères : 14.7 et 32.6 nm (voir table 1.1).

Ce résultat nous invite à considérer que la viscosité est réduite proche de la

surface sur une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de R_g . Nous discuterons dans la partie 2.3.2.2 plus en détail les interprétations possible de cette dépendance en h/R_g .

Afin de confirmer cette dépendance en h/R_g , des résultats sur des masses molaires plus grandes et plus courtes seraient intéressants. Cependant, il est expérimentalement délicat d'explorer des gammes de masses plus faibles, dans la mesure où les faibles valeurs de R_g demanderaient de travailler avec des épaisseurs trop faibles pour que l'expérience soit réalisable⁹. Des masses plus élevées conduisent à des viscosités très importantes, qui sont donc difficilement mesurables dans la zone de température accessible, notre dispositif ne supportant pas des températures supérieures à 180° C.

2.3.2 Discussion

2.3.2.1 Analyse des résultats

Viscosité effective et viscosité locale Il semble raisonnable de penser que la réduction de viscosité observée est due à l'effet prépondérant des surfaces lorsque l'épaisseur diminue. A l'instar de la température de transition vitreuse qui est inhomogène lorsqu'on se rapproche de la surface [44, 43], la viscosité est a priori inhomogène sur l'épaisseur du film. Dès lors, la viscosité mesurée est effective : c'est une certaine moyenne réalisée sur l'épaisseur, et il convient de définir plus précisément la grandeur mesurée lors du démouillage. Un modèle à deux couches pourrait être envisagé : le centre du film resterait comparable au volume, tandis que sur une couche de surface d'épaisseur R_g , la viscosité serait plus faible. L'amplitude de la réduction de viscosité observée pour $h \sim R_g$ invite à penser que sur cette couche de surface, la viscosité est négligeable par rapport à celle du volume. Un tel modèle pourrait rendre compte des résultats présentés pour $h \gg R_g$, mais il est certainement trop grossier pour décrire la viscosité effective

⁹Les vingt premiers nanomètres de l'expérience contenant un régime viscoélastique, et les films d'épaisseurs inférieures à 15 nm étant difficilement manipulables, 35 nm constitue la limite basse des épaisseurs qu'il est possible d'étudier.

lorsque l'épaisseur tend vers R_g ¹⁰.

Afin de pouvoir discuter nos résultats, il semble naturel d'introduire une viscosité locale $\eta(z, h)$ [140], où z est la distance repérée perpendiculairement au film, par rapport au centre du film. Cette grandeur dépend à priori également de l'épaisseur dans le cas d'un film¹¹. Notons que cette viscosité locale n'a de sens qu'à des échelles où le milieu peut être assimilé à un milieu continu. Par ailleurs, cette définition suppose implicitement que le milieu reste isotrope. Cette hypothèse n'est peut-être pas vérifiée près de la surface où la structure des chaînes dans les directions parallèles et perpendiculaires à la surface sont peut-être différentes. Malgré cette restriction, nous allons utiliser ce concept de viscosité locale afin d'envisager la moyenne effectuée lors de la mesure.

Écoulement dans un film hétérogène Considérons un film dont les propriétés mécaniques sont hétérogènes sur l'épaisseur. La nature de l'écoulement est à priori modifiée par ces hétérogénéités d'épaisseur. Rappelons que nous avons établi dans le chapitre 1 que la déformation du film était affine, et par suite, que l'écoulement était de type bouchon (la vitesse v dans le plan du film est constante sur l'épaisseur). Si la viscosité est hétérogène suivant l'épaisseur, on s'attend donc à l'apparition d'un cisaillement non nul et, par conséquent, à une dépendance verticale de la vitesse plane. Les contraintes de cisaillement et les contraintes élongationnelles restent du même ordre de grandeur. Le taux de cisaillement est donc de l'ordre du taux de déformation élongationnel. Ce dernier est de l'ordre de v/R , où R est une taille caractéristique du film, et le taux de cisaillement varie comme $\Delta v/h$, où Δv est la variation caractéristique de la vitesse sur l'épaisseur. On en déduit que $\Delta v/v \sim h/R$. La variation relative de la vitesse sur l'épaisseur est donc de l'ordre du rapport d'aspect du film, qui est négligeable devant l'unité. Aussi, nous pouvons négliger cette variation de vitesse et faire l'approximation que l'écoulement est toujours un écoulement bouchon,

¹⁰Pour $h < 2R_g$, ce modèle en couche prédit une viscosité effective constante, égale à la viscosité de la couche de surface.

¹¹Pour un film, en effet, un point situé à une profondeur z d'une des surfaces est également situé à une profondeur $h - z$ de l'autre surface. Lorsque h est de l'ordre de la distance caractéristique sur laquelle se font sentir les effets de la surface, nous ne pouvons évidemment pas écarter l'effet de l'autre surface.

même dans un film hétérogène.

Cette conclusion est confirmée par l'observation, dans la mesure où les caractéristiques expérimentales de l'écoulement bouchon sont conservées, même pour les films les plus minces que nous avons testés : l'épaisseur est uniforme, et la forme initiale est conservée.

Pour un écoulement bouchon dans un film hétérogène, la déformation est uniforme, mais la contrainte n'est plus uniforme sur l'épaisseur du film. On peut écrire la relation contrainte/déformation localement : $\sigma(z, h) = \eta(z, h)\dot{\epsilon} = \eta(z, h)\dot{h}/h$. La contrainte restant en valeur moyenne égale à $-S/h$, l'intégration de la relation précédente sur l'épaisseur conduit à

$$-S = \dot{h}/h \int_{-h/2}^{h/2} \eta(z, h) dz.$$

On en déduit que la viscosité effective mesurée est simplement la valeur moyenne de $\eta(z)$ réalisée sur l'épaisseur du film :

$$\eta_{\text{eff}}(h) = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} \eta(z, h) dz \quad (2.3)$$

Modélisation de la viscosité locale La réduction de viscosité observée et les arguments cités plus haut nous invitent à introduire un modèle simple où la viscosité serait fortement réduite sur une couche de surface d'épaisseur R_g . Pour des films d'épaisseurs importantes comparativement à R_g , on s'attend à ce que l'écoulement dans le film puisse être décrit par la viscosité en volume mais avec une contrainte répartie sur une épaisseur effective $h - 2R_g$. Dans ce cas la viscosité effective tend vers une forme hyperbolique : $\eta_{\text{eff}}(h) = \bar{\eta}_0 (1 - 2R_g/h)$, où $\bar{\eta}_0$ est la viscosité en volume. Afin de rendre compte de la réduction de viscosité observée pour des films de l'ordre de R_g , il nous faut décrire plus précisément la forme de la fonction $\eta(z, h)$. Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que la coopérativité entre les deux surfaces est négligeable¹², c'est à dire que la viscosité locale ne dépend que de la distance à la surface la plus proche. La viscosité locale ne dépend que de z et doit varier depuis zéro à la surface ($z \rightarrow h/2$) vers la valeur en volume avec une distance caractéristique R_g . Nous faisons l'hypothèse

¹²Cette approximation, valide dans le cas $h \gg R_g$, est certainement fautive pour $h \sim R_g$

simplificatrice que le film est symétrique par rapport à son plan médian¹³. Un exemple arbitraire pour la fonction $\eta(z)$ est obtenu avec une exponentielle étirée :

$$\eta(z) = \bar{\eta}_0 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{h/2 - |z|}{R_g} \right)^\beta \right) \right]. \quad (2.4)$$

Cette forme particulière pour $\eta(z)$ autorise une transition plus ou moins rapide en fonction de la valeur de l'exposant β d'un régime très confiné vers le régime asymptotique décrit ci-dessus. La figure 2.7 montre l'allure de $\eta(z)$ le long de l'épaisseur du film.

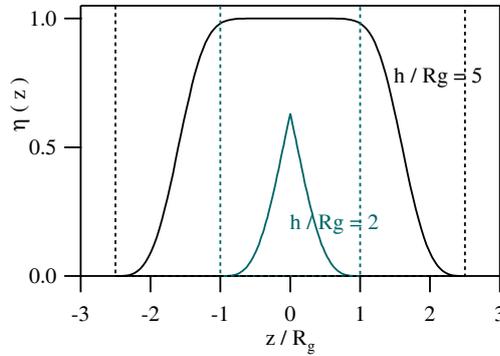


FIG. 2.7: Allure de la la viscosité locale donnée par l'équation 2.4 avec $\beta = 3.4$, pour deux films d'épaisseurs respectives 2 et 5 R_g .

La viscosité effective prévue par ce modèle ne dépend plus que de h/R_g . Elle est donnée par :

$$\eta \left(\frac{h}{R_g} \right) = \bar{\eta}_0 \frac{2R_g}{h} \int_0^{\frac{1}{2} \frac{h}{R_g}} [1 - \exp(-z^\beta)] dz. \quad (2.5)$$

La figure 2.8 montre les ajustements réalisés sur les données. Pour les trois conditions expérimentales représentées, le modèle rend compte de manière satisfaisante de la variation observée de la viscosité effective avec l'épaisseur. Notons que l'ajustement est uniquement effectué sur les paramètres β et $\bar{\eta}_0$, et que les valeurs obtenues pour $\bar{\eta}_0$ sont en accord avec la valeur obtenue sur des films épais

¹³Les interfaces air/film film/liquide sont à priori différentes. Elles sont, du point de vue des interactions mécaniques, équivalentes, ce qui fournit un argument permettant de justifier cette hypothèse.

(cf partie 1.5.3), à la précision expérimentale près. Le paramètre β du meilleur ajustement vaut environ 3.4 pour les trois ajustements .

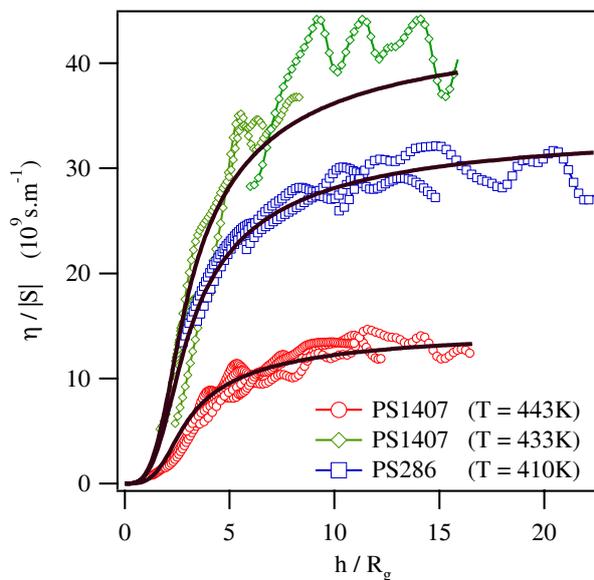


FIG. 2.8: Viscosité effective en fonction de l'épaisseur réduite h/R_g pour trois situations expérimentales différentes (voir légende). Dans chacun des cas, les données expérimentales sont ajustées par l'équation 2.5. Les meilleurs ajustements sont représentés sur la figure en lignes noires continues, et sont obtenus avec les paramètres suivant : pour le PS286 à 410K, $\bar{\eta}_0 = 3.43 \cdot 10^{10} \text{ s.m}^{-1}$ et $\beta = 3.21$; pour le PS1407 à 433K, $\bar{\eta}_0 = 4.41 \cdot 10^{10} \text{ s.m}^{-1}$ et $\beta = 3.32$; pour le PS1407 à 443K, $\bar{\eta}_0 = 1.49 \cdot 10^{10} \text{ s.m}^{-1}$ et $\beta = 3.49$

Les valeurs de $\bar{\eta}_0$ obtenues par ces ajustements permettent de normaliser les courbes de viscosité en fonction de l'épaisseur par la viscosité en volume mesurée¹⁴, qui dépend de la température et de la longueur des chaînes. La figure 2.9 montre la réduction de viscosité obtenue après normalisation. La superposition des courbes est excellente, ce qui renforce la conclusion établie précédemment :

¹⁴La normalisation aurait pu également se faire à partir des données présentées dans la partie 1.5.3. Cependant, à cause de l'erreur expérimentale sur la valeur de la viscosité (de l'ordre de 10 à 20%), il est plus cohérent de normaliser les courbes de viscosité par la valeur de $\bar{\eta}_0$ issue de l'ajustement. Notons que cette valeur de $\bar{\eta}_0$ est indépendante de la forme exacte de $\eta(z)$, car pour $h \gg R_g$, la viscosité effective est une fonction hyperbolique, quelque soit $\eta(z)$. La valeur de $\bar{\eta}_0$ utilisée pour la normalisation des viscosités est donc relativement indépendante des détails du modèle.

La réduction de viscosité ne dépend que du rapport h/R_g .

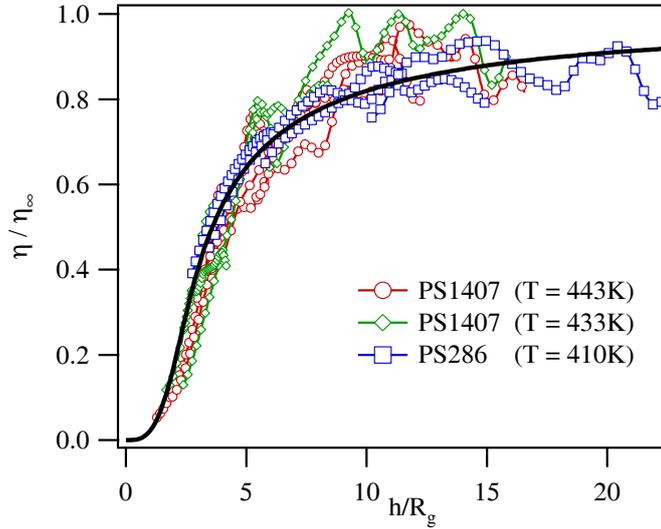


FIG. 2.9: Réduction de viscosité en fonction de l'épaisseur réduite h/R_g pour les trois situations expérimentales de la figure 2.8. La viscosité effective est normalisée par les valeurs de $\bar{\eta}_0$ correspondant au meilleur ajustement (voir figure 2.8). L'ensemble des points est de nouveau ajusté par l'équation 2.5, avec pour seul paramètre ajustable β . Le meilleur ajustement est obtenu pour $\beta = 3.37$, et est tracé en trait plein sur la figure.

L'ajustement par l'équation 2.5 est également très bon. La valeur de $3.4 (\pm 0.3)$ obtenue pour l'exposant β montre que la viscosité de la couche d'épaisseur R_g proche de la surface est négligeable devant celle du polymère en volume. Un modèle en couche, avec une couche centrale assimilable au polymère en volume et des couches de surface d'épaisseur R_g , rend donc bien compte des données expérimentales.

Variations de température Sur la figure 2.9 sont représentées les réductions de viscosité mesurées sur du PS1407 à deux températures différentes (443 et 433 K). Nous n'observons pas de différences significatives quant à la variation de $\eta_{\text{eff}}(h)/\bar{\eta}_0$ avec l'épaisseur pour ces deux températures. Ceci tendrait à indiquer que, pour une épaisseur h donnée, la variation de la viscosité avec la température est comparable à celle de la viscosité en volume. Or si T_g est réduite, on pourrait s'attendre à ce que la variation de $\eta(h)$ avec la température soit diffé-

rente que celle du volume¹⁵. Nos résultats ne permettent cependant pas d'établir une conclusion forte sur cette question. En effet, il faudrait, pour observer une différence significative, comparer des expériences réalisées à des écarts à T_g suffisamment différents. La loi de VFT conduit à un facteur de 3.4 entre 443 et 433 K, si l'on utilise les valeurs en volume pour les paramètres B et T_0 . Si T_0 est réduit arbitrairement de 20 K, le rapport des viscosités de 433 K à 433 K vaut 3.0. L'écart relatif sur la réduction de viscosité serait donc de 10% entre les deux températures, ce qui est en dessous de la précision expérimentale. Afin de pouvoir conclure sur la dépendance en température de la réduction de viscosité, il semble donc nécessaire de disposer de résultats expérimentaux sur une large gamme de températures, et à plus basse température, afin d'augmenter l'écart relatif à T_g . L'expérience de démouillage sur substrat liquide ne permet malheureusement pas d'obtenir ces résultats : la gamme de viscosité accessible est trop étroite pour pouvoir faire varier considérablement la température. Avec des chaînes plus courtes, il doit être possible d'obtenir des mesures à des écarts à T_g plus faibles, mais la réduction de viscosité pour les chaînes plus courtes intervient à des épaisseurs trop petites pour pouvoir être étudiée confortablement. D'autres techniques expérimentales devraient idéalement être envisagées afin de caractériser la dépendance en température de la réduction de viscosité observée.

Nous avons mesuré pour deux températures différentes la réduction de viscosité pour le PS1407, mais cette réduction de viscosité est similaire pour les deux températures testées, à l'incertitude expérimentale près. Si la couche de surface présentait une T_g plus basse, alors on aurait pu s'attendre à ce que la réduction de viscosité soit plus faible si l'écart à T_g est grand. Toutefois, les écarts à T_g ne sont sans doute pas assez différents pour nous permettre de conclure. Des expériences complémentaires devraient viser à clarifier cette question.

2.3.2.2 Interprétation

La partie 2.2 nous a permis de conclure que l'effet des surfaces et du confinement était négligeable sur le module au plateau caoutchoutique pour des films

¹⁵En supposant que la dynamique continue de suivre la loi de VFT avec une température T_0 plus faible, la viscosité d'un film ultramince devrait varier plus lentement avec la température que la viscosité en volume.

d'épaisseur supérieure à 20 nm. Le réseau d'enchevêtrements du polymère est donc en première approximation inchangé à ces échelles. Par conséquent, en restant dans le cadre de la théorie de la viscoélasticité linéaire [39] où $\overline{\eta}_0 = \tau_d/D_e$, nous pouvons interpréter la réduction de viscosité observée comme une réduction du temps de reptation. En effet, la densité du réseau d'enchevêtrements restant identique à celle du volume, le coût entropique qui gouverne la contrainte élastique n'est pas affecté par la surface aux échelles que nous considérons ($h \sim R_g$).

L'origine de la forte réduction du temps de reptation n'est pas clairement identifiée. Nous tentons cependant, dans la discussion ci-dessous, de proposer différents arguments susceptibles d'expliquer la réduction du temps de reptation à proximité d'une surface, et, en particulier, sur une distance de l'ordre de R_g . Nous essaierons également de confronter nos résultats avec certains travaux expérimentaux ou théoriques portant sur la dynamique des films à $T > T_g$.

Nature des enchevêtrements. Nous avons établi dans la partie 2.2 que la densité des enchevêtrements est constante en première approximation pour des films dont l'épaisseur est de l'ordre de R_g . Le temps de reptation est gouverné dans le cadre de la théorie de la viscolélasticité linéaire par la longueur du tube de reptation et par la diffusion de la chaîne dans le tube [39], lequel dépend essentiellement du réseau d'enchevêtrement. Pour une chaîne en volume, le réseau est homogène et caractérisé uniquement par la densité des enchevêtrements. Il semble donc que ce ne soit pas le tube mais la diffusion de la chaîne qui soit affectée par la proximité des surfaces libres. Nous envisagerons cette hypothèse dans les paragraphes suivants.

Cependant, près d'une surface, le réseau d'enchevêtrements, même si sa densité reste constante, pourrait être modifié. En effet, les arguments de Brown et Russel [23], précisés par Lun Si *et al.*, montrent que la nature des enchevêtrements doit être modifiée sur une distance caractéristique de l'ordre de R_g proche de la surface. La proportion d'enchevêtrements interchaînes doit diminuer au profit des enchevêtrements intrachaînes, cet effet résultant du confinement de la pelote dans la direction perpendiculaire à la surface. Si nous avons conclu que le module au plateau caoutchoutique était insensible à la nature des enchevêtrements, on peut se poser la question de savoir si la viscosité en dépend.

Pour les chaînes en volume, cette distinction entre enchevêtrements intrachânes et interchânes n'est pas pertinente dans la mesure où les premiers sont largement majoritaires¹⁶. Nous ne disposons donc pas de preuve expérimentale d'une différence d'effet sur la viscosité entre les enchevêtrements intrachânes et interchânes. Ils pourraient pourtant autoriser d'autres modes que la reptation au sein de la chaîne et ainsi contribuer au temps de reptation effectif. Considérons par exemple un enchevêtrement intrachaine formé par une boucle et schématisé sur la figure 2.10. La chaîne n'a pas besoin de glisser à l'intérieur de son tube, car il suffit d'une rotation de la boucle pour défaire cet enchevêtrement. Un tel mode doit contribuer à la relaxation de la contrainte élastique et donc, puisqu'il est a priori plus rapide que la reptation, tendre à diminuer le temps de reptation effectif. Il s'agit d'un mode de relaxation fortement dépendant de la structure locale, et certainement négligeable dans le cas d'une chaîne en volume. Le confinement de la chaîne dû à la surface doit rendre ce type particulier d'enchevêtrements plus fréquent. On peut cependant douter que ce mécanisme soit dominant quant à la réduction de viscosité observée, dans la mesure où ce type d'enchevêtrement reste vraisemblablement plutôt rare.



FIG. 2.10: Représentation schématique d'un enchevêtrement intrachaine formant une boucle.

¹⁶Cette affirmation peut être justifiée par un argument d'occupation du volume. Une chaîne s'étend sur un volume de $V_c \sim R_g^3 \sim b^3 N^{3/2}$, mais le volume occupé par la chaîne est simplement $V_o \sim Nb^3$. La fraction volumique des maillons propres à la chaîne est donc donnée par $V_o/V_c \sim 1/\sqrt{N}$. En première approximation la proportion d'enchevêtrements interchânes est égale à cette fraction volumique, et vaut donc $1/\sqrt{N}$. Etant donné que N est nécessairement grand pour que la chaîne soit enchevêtrée ($N \gtrsim 10^2$), on peut conclure que la fraction d'enchevêtrements interchânes est négligeable pour une chaîne située en volume.

Par ailleurs, les enchevêtrements intrachânes pourraient accélérer le mécanisme de reptation, dans la mesure où un enchevêtrement interchaîne défait correspond à deux enchevêtrements pour la chaîne. La figure 2.11 illustre cet effet. L'enchevêtrement numéro 2 et également l'enchevêtrement n°5. Lorsque la chaîne défait le 2, elle défait aussi le 5, et par là même accélère la reptation globale de la chaîne, en diminuant la longueur effective du tube. Cet effet ne se produit toutefois que si la boucle créée n'est pas trop grande, car dans le cas contraire, la chaîne aura eu le temps de refaire un enchevêtrement avec une autre chaîne en lieu et place de l'enchevêtrement intrachaine défait.

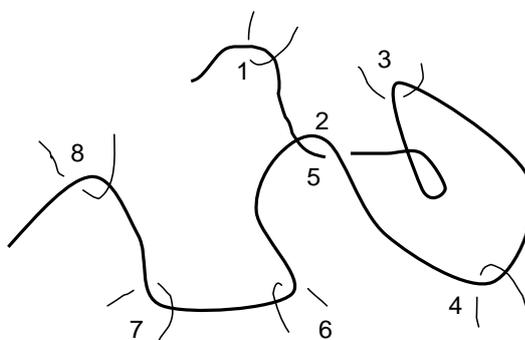


FIG. 2.11: Représentation schématique d'une chaîne présentant un enchevêtrement intrachaine (n°2 et 5)

La nature probablement différente des enchevêtrements proches de la surface pourrait donc contribuer à réduire la viscosité des films ultraminces, sur une couche d'épaisseur R_g . L'accroissement de la proportion d'enchevêtrements intrachânes est une des raisons possibles de la réduction du temps de reptation observée, mais il semble délicat de prévoir l'amplitude de la réduction produite par ces mécanismes.

Influence de la mobilité en surface. De nombreux auteurs ont proposé d'interpréter les réductions de T_g par l'existence d'une couche liquide à la surface. Les simulations mettent en effet en évidence que l'interface avec l'air (ou le vide) présente une largeur spatiale de l'ordre de quelques monomères [125]. La densité dans cette zone interfaciale est plus faible et la mobilité doit y être beaucoup plus

grande que dans le volume.

Une chaîne située à une distance inférieure à R_g de la surface présente des points de contact avec celle-ci. Quelques portions de la chaîne ont alors une mobilité qui pourrait être fortement accrue. Autrement dit, le coefficient de diffusion proche de la surface libre est sans doute plus faible que loin de la surface. Le mécanisme de reptation au sein d'un tel milieu hétérogène demande une description plus beaucoup plus fine, mais pourrait être accéléré par les zones de fortes mobilités. Le modèle proposé par De Gennes [34] pour rendre compte de la réduction de T_g peut, dans une certaine mesure, être transposé pour décrire la reptation. Le mode décrit est celui d'une chaîne glissant sur elle-même. Les points de contacts avec la surface diminuent beaucoup le temps caractéristique d'un tel mode. De manière analogue, dans le cas de la reptation, les points de contact avec la surface pourraient accélérer le mécanisme. Cet effet serait à approfondir, mais peut contribuer à la réduction observée du temps de reptation sur une couche d'épaisseur R_g , voire en être responsable à part entière.

Oxydation en surface Il a été proposé par Serghei *et al.* que les réductions de T_g observées, en particulier sur le PS, pourraient être dues à une conséquence de l'oxydation des chaînes [124]. En effet, pendant le recuit à haute température et en présence d'oxygène, des chaînes en surface pourrait être scindées par l'oxydation. Après un recuit à 10^{-3} bar, les auteurs observent en effet une réduction T_g pour des films de 20 nm, alors que la valeur de T_g reste semblable à celle du volume lorsque le recuit est effectué à 10^{-6} bar, ou bien sous atmosphère d'azote. Si les chaînes de PS sont effectivement coupées à cause de l'oxydation, alors T_g pourrait être abaissée. Cependant, il convient de noter qu'il faudrait des chaînes très courtes pour provoquer les décalages de T_g très importants décrits dans la littérature et en particulier pour les films suspendus¹⁷. Cette oxydation, si elle a lieu, semble également ne pas rendre compte des différences de réduction de T_g existant entre les films supportés et les films libres, ni de la réduction de T_g observée pour le s-PMMA, ni de l'augmentation pour le i-PPMA [61, 62]. La

¹⁷D'après les valeurs de T_g en fonction de la masse molaire du PS rapportées dans la littérature [25], un décalage de T_g de 20 K serait obtenu si la masse molaire effective des chaînes était de l'ordre de 5 kg/mol.

vraisemblance de l'oxydation des chaînes de PS est délicate à discuter, et des études visant à prouver où à rejeter cet effet semblent nécessaires afin que l'on puisse conclure.

Si les chaînes sont, même légèrement, oxydées en surface, alors le temps de reptation effectif est largement diminué, comme l'est celui d'un mélange de chaînes de longueurs différentes [47] : les petites chaînes contribuent beaucoup à la relaxation de la contrainte, puisqu'elles peuvent défaire très rapidement les enchevêtrements faits avec les longues chaînes. On en déduit qu'une telle oxydation pourrait rendre compte de la réduction observée du temps de reptation. Certains arguments expérimentaux indiquent néanmoins que cette hypothèse est à rejeter. En effet, il a été montré que la viscosité effective mesurée pendant le démouillage sur substrat liquide dépendait uniquement de l'épaisseur. Au cours d'une seule expérience de démouillage un film au départ très mince explore une grande gamme d'épaisseurs. Si la scission de chaînes était responsable de la réduction de viscosité décrite dans ce chapitre, le film initialement mince devrait conserver une faible viscosité tout au long de l'expérience. Or un tel film retrouve une valeur semblable à celle du volume lorsque l'épaisseur est au dessus d'une dizaine de R_g . Nous en déduisons que l'oxydation des chaînes de PS, si elle a lieu pendant le recuit, avant l'expérience de démouillage, est un phénomène négligeable. Si l'oxydation avait lieu pendant l'expérience de démouillage¹⁸, alors nous devrions observer une diminution de la viscosité avec le temps. Or, nos expériences montrent que celle-ci est constante si les films sont suffisamment épais, et ne dépend que de l'épaisseur sinon. Ces observations indiquent que l'oxydation des chaînes est marginale pendant la durée de l'expérience.

Etant données les conséquences dramatiques, sur la viscosité, d'une faible fraction de chaînes courtes [47], nos observations mettent en doute la possibilité d'une oxydation même partielle des chaînes de surface. A l'heure actuelle, aucune autre interprétation possible des résultats obtenus par Serghei *et al* n'a cependant été avancée.

Rôle des surfaces ou des interfaces Comparativement aux efforts expérimentaux effectués dans la zone de transition vitreuse des films ultraminces, peu

¹⁸Le film est alors porté à chaud dans l'air : l'oxydation est donc plus efficace.

d'études ont concerné les propriétés dynamiques des films fondus. Par une technique de fluorescence, Franck *et al* ont réussi à mesurer le coefficient de diffusion de films ultraminces de PS non enchevêtrés [53]. Le coefficient de diffusion mesuré décroît avec l'épaisseur en dessous de 150 nm. En utilisant la technique de SIMS en mode dynamique [143, 142], Zheng *et al* ont réussi à mesurer le coefficient de diffusion en fonction de la distance à une interface PS/Si, et montrent que ce coefficient de diffusion décroît beaucoup plus fortement que dans le cas de Franck *et al*. L'interface perturbe la diffusion sur des échelles de l'ordre $10 R_g$. Par ailleurs, en utilisant la technique d'XPCS sur des films de PS sur silicium, Kim *et al* [77] ont montré que les ondes capillaires étaient en accord avec la viscosité en volume du PS, jusqu'à 80 nm. L'ensemble de ces travaux met donc en évidence soit une baisse de la mobilité, soit une absence de déviation pour des films sur substrat. Malgré les différences significatives entre les résultats publiés, il est tentant de conclure que la dynamique des chaînes en fondu est ralentie par la présence du substrat.

La situation expérimentale que nous avons étudiée est originale dans la mesure où le substrat liquide est mécaniquement équivalent à l'air ou au vide, mais, du point de vue des forces de surface, équivalent à un substrat plutôt répulsif. Nous avons établi que dans ce cas, la viscosité est réduite, et, par suite que la reptation est plus rapide. La comparaison avec les mesures de diffusion dans les films sur substrat permet de conclure que, pour des chaînes en fondu, le substrat joue un rôle fondamental. Sur un substrat solide, les contacts d'une chaîne avec le substrat doivent avoir une très faible mobilité, bloquant de ce fait la reptation de la chaîne¹⁹. Sur un substrat liquide, ces mêmes contacts bénéficient au contraire d'une plus grande mobilité, ce qui accélère la reptation.

Il convient de noter toutefois une contradiction intéressante entre nos résultats et certaines mesures de diffusion. Par la technique de SIMS, Pu *et al* ont montré [107] que le coefficient de diffusion des chaînes situées à une distance de l'ordre de R_g de la surface était également réduit. Cette baisse de mobilité, observée près d'une surface libre, est donc en contradiction apparente avec nos résultats. Afin

¹⁹Cette interprétation peut également rendre compte des observations que nous présentons dans le chapitre suivant : la relaxation des contraintes résiduelles sur substrat est anormalement lente au dessus de T_g .

de lever cette contradiction, il convient d'analyser plus finement l'expérience de SIMS. Un échantillon comprenant plusieurs couches successives de PS deutéré et de PS hydrogéné est fabriqué. Après un recuit, l'expérience de SIMS donne accès à la fraction volumique en chaînes deutérées en fonction de la distance à la surface. L'élargissement de la couche initiale permet aux auteurs de déterminer un coefficient de diffusion. Les seuls déplacements mesurés sont donc perpendiculaires à la surface. Étant donné que les chaînes proches de la surface ne peuvent diffuser que dans une seule direction, la géométrie impose une chute apparente du coefficient de diffusion perpendiculaire. Cet effet est d'ailleurs prédit par les simulations numériques (voir par exemple [15] ou [140]). De telles expériences ne permettent donc pas véritablement de conclure sur la mobilité des chaînes proches de la surface. Le coefficient de diffusion mesuré par cette technique ne saurait être relié simplement à la viscosité extensionnelle que nous mesurons.

Supposons que la mobilité des chaînes soit anisotrope. La relation entre la contrainte et le taux de déformation est celle d'un fluide anisotrope, que l'on pourrait décrire par deux paramètres de viscosité : une viscosité parallèle η_{\parallel} et une viscosité η_{\perp} . La viscosité extensionnelle est alors la somme des viscosités de cisaillement dans les différentes directions : $\bar{\eta}_{\text{eff}} = 2\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}$. La réduction de la viscosité effective mesurée atteignant des valeurs de 0.1 pour $h \sim R_g$, il n'est pas possible de rendre compte de nos observations avec une viscosité dans la direction perpendiculaire qui augmente.

On ne peut donc pas vraiment lever la contradiction apparente entre une chute de la viscosité et une augmentation du coefficient de diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface. Des efforts supplémentaires semblent nécessaires pour tenter de concilier ces mesures contradictoires.

Reptation et dynamique de Rouse. La reptation de polymères confinés a été, il y a une vingtaine d'année, discutée par De Gennes [33], qui conclut que les surfaces ne doivent affecter la reptation que sur des distances de l'ordre de la taille du monomère. Semenov a repris cette discussion en prenant en compte les interactions monomères-monomères dans le cadre d'un modèle de reptation généralisé [122]. Il prédit une augmentation de la viscosité, lorsque l'épaisseur de la couche est de l'ordre de R_g . Nos résultats montrent clairement un effet

contraire à ces prédictions. Parmi les hypothèses du modèle, le fait de supposer une structure similaire à celle du volume et de ne pas tenir compte d'une zone de faible densité ou de forte mobilité proche de la surface pourrait expliquer la contradiction entre ces études théoriques et la réduction de viscosité présentée dans ce chapitre.

Ngaï prédit également un ralentissement des modes de Rouse pour une chaîne confinée [97]. Ces conclusions semblent confirmées par une expérience de cicatrisation d'interface rapportée par Frakhraai, Valadkhan et Forrest [46]. Ils observent en effet que, malgré une réduction de T_g , l'interface entre deux films ultraminces met de plus en plus de temps à se cicatrifier lorsque l'épaisseur des films diminue. Or si les modes de Rouse sont ralentis par le confinement, le temps de reptation doit par suite être augmenté. Une fois encore, le lien entre les différentes parties de la dynamique établi pour les polymères en volume semble mis à mal dans le cas de polymères confinés. Si la structure proche de la surface est affectée, même des modes de Rouse plus lents pourraient donner lieu à une reptation plus rapide.

Lien avec les réductions de T_g Nous terminons cette discussion en envisageant les liens entre la réduction de viscosité que nous avons observée et les décalages de T_g rapportés dans la littérature. Une réduction de T_g indique en effet que la mobilité dans les films ultraminces est globalement accrue. La comparaison entre les deux phénomènes n'est pourtant pas directe. La dynamique des polymères implique en effet différentes échelles spatiales et temporelles : la dynamique doit être décrite par un ensemble de temps caractéristiques, allant des temps associés aux mouvements à petites échelles impliqués dans l'état vitreux, à des temps associés à des mouvements à l'échelle de la taille de la chaîne, impliqués dans le mécanisme de reptation. Si le confinement affecte ce spectre de temps, comme le montre les réductions de T_g , sa forme globale est a priori modifiée. Pour les polymères en volume, il a été largement mis en évidence que l'ensemble de la dynamique restait proportionnel à un temps caractéristique arbitraire. Ses variations avec la température et la pression rendent compte de manière satisfaisante de l'évolution du spectre de temps. Aucun argument ne permet en revanche de penser qu'un seul facteur permettrait de transposer le spectre de temps du système en volume à celui du système confiné.

Cette question a été récemment ouvertement posée par Forrest *et al.* [46, 45]. Pour cette raison, il ne semble pas nécessairement pertinent de comparer les décalages de T_g et la réduction de viscosité. Si les deux phénomènes ont pour origine commune un accroissement de la mobilité, celle-ci peut se manifester différemment sur ces deux parties extrêmes du spectre de temps. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que d'autres mécanismes pouvaient contribuer à la réduction du temps de reptation, indépendamment d'une réduction de T_g .

Il convient par ailleurs de marquer une distinction entre les décalages de T_g de films déposés sur substrat et ceux de films suspendus. Pour les premiers, $T_g(h)$ ne dépend pas significativement de la longueur des chaînes [76]. Les seconds exhibent en revanche une dépendance avec la masse [29, 118] : en dessous d'une masse critique ($M_w \sim 370$ kg/mol), les décalages de T_g ne dépendent pas de M_w , et au dessus, la réduction de T_g est d'autant plus forte à épaisseur fixée que la masse est grande. La présence d'un substrat sur une des surfaces est la seule différence entre les deux situations. Le cas d'un film sur substrat liquide est une situation un peu particulière : du point de vue des interactions énergétiques, le substrat liquide du système PS/Glycérol est un substrat répulsif, qui devrait donner lieu à des réductions de T_g du même ordre que celles rapportées sur le système PS/silice. Du point de vue des interactions mécaniques, en revanche, un film sur substrat liquide est équivalent à un film libre. La comparaison entre le substrat liquide et les deux autres types de systèmes peut donc permettre d'apporter de nouveaux éléments de réponse à la question du rôle du substrat.

Afin de comparer la réduction de viscosité mise en évidence par les expériences de démouillage présentées dans ce chapitre avec les réductions de T_g décrites dans la littérature, faisons l'hypothèse que le spectre de temps peut se transposer en bloc pour un film d'épaisseur donnée. Supposons également que la variation des propriétés dynamiques du système avec la température soit décrite par une relation similaire à celle du volume, mais avec une température de transition vitreuse dépendante de l'épaisseur. Une réduction du temps de reptation est, dans cette hypothèse, équivalente à une augmentation de la température, ou plus précisément, équivalente à une augmentation de l'écart en température à T_g . En utilisant la relation de VFT (équation 1.9), on détermine de manière analogue à la partie 2.2.2.1 le décalage de température correspondant à la réduction de viscosité

mesurée (voir l'équation 2.1). Les décalages de températures correspondant sont représentés sur la figure 2.12. Sur le même graphique ont été rapportées les données de Keddie *et al.*²⁰ [76] obtenues par mesure de T_g sur des films sur substrats²¹ par ellispométrie, ainsi que celles rapportées par Dalnoki-Veress *et al.* [29] obtenues elles sur des films suspendus de PS. Seuls les points correspondant à une masse molaire proche de la plus grande masse molaire que nous avons utilisée ont été portés sur la figure 2.12.

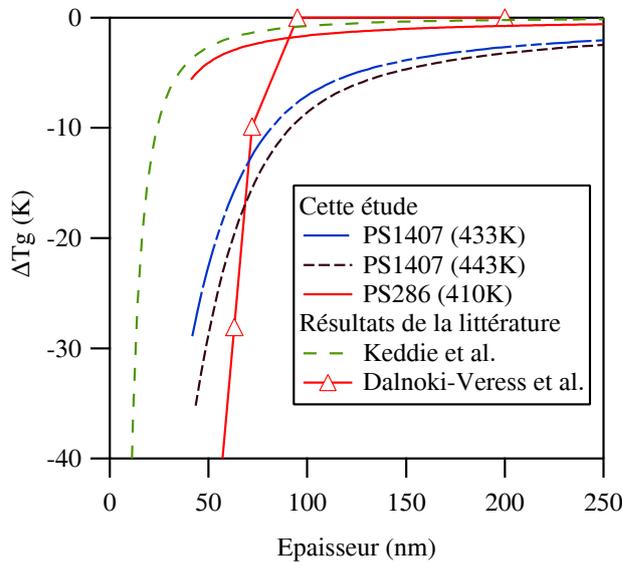


FIG. 2.12: Décalage de température calculé à partir des meilleurs ajustements des réductions de viscosité de la figure 2.8, et selon l'équation 2.1 où a_T est ici simplement égal à $\eta(h)/\eta_0$. Sur la figure on également été représentés le meilleur ajustement des décalages de T_g mesurés par Keddie *et al* sur du PS de différentes masses déposé sur du silicium [76], ainsi que les décalages de T_g mesurés sur des films de PS suspendus de masse 1250 kg/mol, rapportés par Dalnoki-Veress *et al* [29].

Le décalage de température correspondant à l'ajustement de Keddie *et al.* pour des films *supportés* est en bon accord, tant au niveau des amplitudes de décalage qu'au niveau de l'allure de la variation, avec les données que nous rapportons sur le PS286. Cependant, les résultats de Keddie *et al.* ne dépendent pas de la

²⁰Ces données ont été confirmées par plusieurs groupes [105, 51].

²¹On rappelle que dans ce cas, les réductions de T_g sont indépendantes de la longueur des chaînes.

longueur des chaînes alors que cette étude met en évidence une dépendance de la réduction de viscosité en $N^{1/2}$. La similarité entre le décalage de température du PS286 déduit de la réduction de viscosité et les données de Keddie *et al.*, paraît donc être une simple coïncidence : d'ailleurs le décalage de température du PS1407 est beaucoup plus important. Notons que pour des masses comparables à celle du PS286, les résultats obtenus par Dalnoki-Veress *et al* [29] sur des films suspendus sont similaires à ceux obtenus sur des films supportés.

L'amplitude des réductions de T_g correspondant aux données de la référence [29] concernant les films *suspendus* est comparable aux décalages de T_g que nous déduisons de la réduction de viscosité, comme le montre la figure 2.12. La transition semble moins brutale dans notre cas : nous observons un effet d'épaisseur jusqu'à environ 170 nm pour le PS1407, alors qu'au-dessus de 100nm, aucun décalage de T_g n'a jusqu'à présent été rapporté dans la littérature. On peut avancer que la mesure de la viscosité est assez précise comparativement à la mesure de T_g : un très faible décalage de T_g est difficile à mettre en évidence, comparativement à une faible réduction de la viscosité. Il semble donc qu'en première approximation la réduction du temps de reptation observée sur des films sur substrat liquide soit comparable à la réduction de T_g observée sur des films *suspendus*. On peut en déduire que la présence du substrat liquide n'influence que peu la dynamique du film, et que c'est par conséquent la nature solide des substrats qui joue un rôle sur les réductions de T_g .

Des différences subsistent cependant entre les réductions de T_g décrites par Dalnoki-Veress *et al.* et nos résultats. Outre l'allure brutale de la variation de $T_g(h)$, la dépendance avec la longueur des chaînes observées est logarithmique, alors que la réduction de viscosité ne dépend que $N^{1/2}$. Malgré la similarité des courbes de la figure 2.12, ce désaccord sur la dépendance en masse amène à penser que l'interprétation de nos résultats en terme de réduction de T_g n'est pas si directe. Si la dépendance en $N^{1/2}$ de la réduction de viscosité est confirmée pour des chaînes plus longues que celles que nous avons pu tester, on devrait observer des différences significatives avec les réductions de T_g . Cette différence quant à la dépendance en masse indique que nos hypothèses relatives au déplacement en bloc du spectre de temps et à une variation en température similaire à celle du volume ne sont pas vérifiées. La dynamique globale d'un film de polymère est

donc modifiée par les surfaces. L'amplitude comparable des effets laisse penser que réduction de viscosité et réduction de T_g ont la même origine ; mais les différences manifestes, en ce qui concerne la dépendance en N et l'allure des variations, tendent à indiquer que le spectre de temps est différemment affecté aux temps courts (transition vitreuse) et aux temps longs (T_g). Des études supplémentaires devraient viser à clarifier cette question.

Afin de clore la discussion sur les liens entre réduction de T_g et réduction de τ_d , rappelons que la dépendance en masse de $T_g(h)$ rapportée dans le cas de films libres est délicate à interpréter. En effet, dès lors que les chaînes sont suffisamment longues (plus longues que la masse entre enchevêtrements), la température de transition vitreuse des polymères en volume est indépendante de la taille des chaînes. Le fait que les réductions de T_g dépendent de la masse pour les longues chaînes, donne à penser que la transition vitreuse observée sur des films ultraminces suspendus n'est pas tout à fait comparable à la transition vitreuse du système en volume. Les très fortes réductions de T_g observées dans les films suspendus seraient intrinsèques à la nature polymère du système²², et peut-être en rapport avec les réductions de viscosité présentées dans ce chapitre. Un mode plus rapide que ceux responsables habituellement de la transition vitreuse a été évoqué pour expliquer ces effets de masse inattendus [34]. Ce mode a la particularité de faire intervenir le rapport h/R_g puisqu'il est directement lié aux nombres de contacts que fait une chaîne avec la surface. Nous avons discuté précédemment le fait que ces contacts avec la surface pouvaient expliquer les réductions de viscosité. Si les réductions de viscosité et les réductions de T_g dans les films suspendus sont causées par l'accroissement de mobilité dû aux contacts avec la surface, alors il n'est pas surprenant de retrouver des effets comparables en première approximation sur ces deux grandeurs. Des efforts supplémentaires, tant théoriques qu'expérimentaux, semblent nécessaires pour que l'on comprenne la globalité de la dynamique accélérée des films ultraminces suspendus.

²²En opposition aux systèmes vitreux plus simples qui présentent également de faibles décalages de T_g en milieu confiné [2].

2.4 Conclusion

Les expériences de démouillage de films de PS sur substrats liquides ont été effectuées sur des films aussi minces que possible, ce qui permet d'explorer une large gamme entre 20 nm et quelques centaines de nanomètres.

Nous nous sommes focalisés sur deux paramètres essentiels de la mécanique des polymères : le module au plateau caoutchoutique et la viscosité. Pour ces deux grandeurs, en effet, l'expérience de démouillage sur substrat liquide permet une mesure précise. Jusqu'à 20 nm, soit pour des films d'épaisseur inférieure au rayon de gyration, le module au plateau est semblable à sa valeur en volume. En revanche, nous trouvons que la viscosité est fortement réduite à ces mêmes épaisseurs. Nous avons mis en évidence que cette réduction de viscosité ne dépendait que du rapport h/R_g . Cette conclusion permet d'introduire une viscosité locale qui décroît fortement sur une distance caractéristique R_g à proximité de la surface.

Ces résultats permettent de discuter la structure des polymères proches d'une surface. Ainsi, le plateau restant constant, la densité d'enchevêtrement n'est pas affectée par la surface, à l'échelle de la taille de la chaîne. Il est en revanche possible qu'une modification de la nature des enchevêtrements contribue à la réduction de viscosité observée.

L'origine de la réduction de viscosité n'est pas encore été établie et appelle à des efforts théoriques et expérimentaux. Il semble toutefois que ce phénomène soit de nature différente de celle des réductions de T_g , même s'il n'est pas invraisemblable que l'origine en soit commune. La confrontation avec les quelques études sur les films minces réalisées à $T > T_g$ est délicate dans la mesure où, suivant la technique utilisée, les grandeurs mesurées ne sont pas facilement comparables.

Il serait intéressant de pouvoir retrouver cet effet de réduction de viscosité avec d'autres polymères. Contrairement aux réductions de T_g qui semblent dépendre de la nature du polymère [2], cet effet ne pourrait dépendre que du degré de confinement des chaînes.

Chapitre 3

Contraintes résiduelles

3.1 Introduction

La technique de la tournette (spin-coating) est un procédé produisant des films hors d'équilibre. En effet, ces films passent la transition vitreuse pendant le spin-coating, lorsque la concentration en polymère atteint une valeur suffisamment élevée¹. Dès lors, la structure du polymère est figée en première approximation. Cette structure est à priori celle d'un polymère fortement hors d'équilibre [28, 83, 110], dans la mesure où se produisent à la fois une évaporation très rapide du solvant, et un fort drainage du solvant vers les bords du substrat.

Peu d'études ont porté sur le spin-coating en lui-même, alors qu'il s'agit de l'unique technique utilisée pour fabriquer des films ultraminces. Il convient toutefois de noter quelques travaux, dont les expériences menées par Richardson *et al.* [115, 113, 114], qui observent des relaxations structurales dans des films de polymère après le spin-coating. Certains auteurs invoquent un rôle éventuel de ce procédé de fabrication pour expliquer les propriétés inhabituelles des films ultraminces [91, 110]. Une forte réduction de la densité d'enchevêtrement pourrait par exemple conduire à une réduction de T_g ².

¹Le PS devient vitreux à température ambiante pour des fractions volumiques en solvant inférieures à une valeur typique de 0.2

²Néanmoins, dans une étude menée sur du polystyrene "freeze-dried" [7], Bernazzi *et al.* montrent qu'il faudrait une très forte réduction de la densité d'enchevêtrement pour expliquer les réductions de T_g observées dans les films ultraminces.

Récemment, Reiter *et al* [111, 139] ont réussi à interpréter des expériences de démouillage en faisant appel aux contraintes résiduelles introduites par Vilmin et Raphaël dans des modèles de démouillage [138, 137]. Leur analyse indique que le spin-coating introduit des contraintes résiduelles, qui accélèrent le démouillage. Ces auteurs observent une relaxation de ces contraintes résiduelles sous T_g à des échelles de temps étonnamment courtes comparativement aux échelles de temps mises en jeu dans les polymères vitreux [111]. Néanmoins, les contraintes résiduelles ne sont observées dans ces expériences que par l'intermédiaire d'un modèle. Les prédictions du modèle s'avèrent vérifiées par l'expérience, tant sur la cinétique de démouillage que sur l'ouverture de trous, indiquant de ce fait la vraisemblance de l'existence et du rôle des contraintes résiduelles dans des échantillons issus du spin-coating.

L'étude du démouillage de films ultramines sur substrat liquide permet la mesure directe des déformations du film au dessus de T_g (voir le chapitre 1). Si le film est précontraint à cause du procédé de fabrication, nous devrions observer une déformation additionnelle, et donc être en mesure de caractériser les contraintes résiduelles issues du spin-coating. Il apparaît donc intéressant d'étudier des films non recuits par la technique de démouillage sur substrat liquide, afin de pouvoir discuter plus directement l'état des films issus du spin-coating.

3.2 Description des contraintes résiduelles

3.2.1 Définition

Les contraintes résiduelles sont couramment invoquées en mécanique pour rendre de compte des propriétés de matériaux solides hors-équilibre. L'objectif est de décrire un système hors-équilibre par un système à l'équilibre mais soumis à une contrainte. Le concept de contraintes résiduelles peut à priori s'appliquer à tout système dont les propriétés mécaniques évoluent en fonction de grandeurs physiques comme la température, la pression, ou bien encore si la composition évolue dans le temps (comme lors de l'évaporation de solvant). Des contraintes résiduelles dites "thermiques" sont par exemple invoquées dans le cas où un matériau est soumis à des variations de température sans avoir la possibilité de se

dilater.

Dans le travail de Vilmin [137], une contrainte σ homogène est introduite pour rendre compte des propriétés de polymères en couches minces. Toutefois, l'extension de la notion de contraintes résiduelles à un système viscoélastique n'est pas sans poser quelques problèmes et mérite certainement une définition plus précise, que nous allons essayer de formuler.

Nous nous limitons au cas où ce matériau hors d'équilibre possède une structure similaire à celle d'un système à l'équilibre, mais contraint³. Cette hypothèse revient à supposer que l'on peut atteindre l'état hors-équilibre considéré par une déformation (éventuellement complexe) du système à l'équilibre.

Considérons un élastomère étiré à chaud par une force extérieure donnant lieu à une contrainte homogène σ_0 non nulle dans tout le système. La déformation de cet élastomère vaut σ_0/E_c , où E_c est le module caoutchoutique. L'élastomère est ensuite refroidi rapidement au dessous de T_g , la force extérieure étant maintenue. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la force extérieure est alors supprimée. L'élastomère se déforme d'une quantité dépendant de son module élastique vitreux. Cette déformation est extrêmement faible si la contrainte appliquée est de l'ordre du module de l'élastomère au dessus de T_g , car le module de l'élastomère vitreux est plus élevé de plusieurs ordres de grandeurs. Notre élastomère a alors une déformation non nulle par rapport à son état de départ (avant l'application de la contrainte au dessus de T_g), mais n'est soumis à aucune contrainte extérieure. Ce paradoxe apparent est parfaitement expliqué par des modèles viscoélastiques dépendants de la température à l'instar de celui présenté dans la partie 1.6.1 (voir en particulier l'équation 1.12). Cependant, par souci de simplification, on peut rendre compte des propriétés de notre élastomère vitreux en prenant comme nouvel état de référence pour la déformation, l'élastomère soumis à la contrainte extérieure σ_0 , et en considérant que le système est soumis à une contrainte résiduelle $-\sigma_0$. Dès lors que l'on supprime la contrainte extérieure, la contrainte résiduelle $-\sigma_0$ s'applique, provoquant la déformation $-\sigma_0/E$, où E est le module de l'élastomère vitreux. Pour l'élastomère vitreux, il s'agit simplement d'un changement de l'état de référence, qui ne crée pas de difficulté tant que l'on reste dans le domaine linéaire.

³La notion de contrainte résiduelle n'a pas véritablement de sens dans le cas contraire.

L'intérêt de l'introduction de cette contrainte résiduelle se manifeste si on réchauffe l'élastomère vitreux au dessus de T_g . Les temps caractéristiques de mise à l'équilibre de la structure raccourcissent, et, en l'absence de contraintes extérieures, notre élastomère va se déformer pour reprendre sa forme de départ. La déformation vaut $-\sigma_0/E_c$, c'est à dire exactement l'opposée de la déformation de départ. En choisissant comme état de référence, pour la déformation, l'élastomère vitreux étiré, tout se passe donc comme si l'élastomère au dessus de T_g était soumis à la contrainte $-\sigma_0$.

Ce qui précède pourrait nous amener à conclure que les contraintes résiduelles ne sont pas physiques mais correspondent à un simple changement d'état de référence. Pourtant, il est possible de les mesurer. Supposons que l'on réchauffe l'élastomère au dessus de T_g , à déformation imposée. Tout au long de l'expérience, il faudrait appliquer sur cet élastomère la contrainte σ_0 afin de conserver sa forme. Cette expérience de pensée nous amène à la définition suivante : *les contraintes résiduelles sont les contraintes qu'il faut appliquer sur chaque élément de volume d'un système afin de conserver un état donné.* Dans le cas d'élastomères ou de systèmes viscoélastiques, les contraintes résiduelles ne sont qu'une simplification conceptuelle d'une équation constitutive prenant en compte les changements de propriétés du matériau avec la température, ou bien encore la pression. Néanmoins, dans le cas où le système est mis en forme par un procédé de fabrication donné, dans des conditions où le système est hors d'équilibre - ce qui est le cas du spin-coating - l'état de référence pour la déformation est à priori inconnu. Cette méconnaissance de l'état de référence pour la déformation rend naturelle l'utilisation du concept de contraintes résiduelles pour décrire les propriétés de ces systèmes.

Les relations contraintes/déformation d'un système soumis à des contraintes résiduelles sont donc conservées à condition de les ajouter aux contraintes. Notons que dans le cas général elles sont à priori inhomogènes. Pour conclure, la notion n'a de sens que si les temps caractéristiques de retour à l'équilibre sont longs par rapport au temps de l'expérience, et si la structure du système peut être à tout instant similaire à celle du système à l'équilibre, mais déformé.

3.2.2 Contraintes résiduelles dans les polymères

Les contraintes résiduelles sont liées à une structure hors-équilibre du système. Si nous nous restreignons à une structure accessible par une déformation élastique et ayant dans le domaine vitreux des temps de relaxation infiniment longs, les contraintes résiduelles correspondent à la structure d'un caoutchouc étiré : les chaînes ne sont plus isotropes entre les points d'enchevêtrement. On peut donc s'attendre à ce que les contraintes résiduelles dans un polymère soient de l'ordre du module au plateau, c'est à dire de l'ordre de 10^6 Pa.

Le spin-coating peut introduire d'autres écarts à l'équilibre que l'anisotropie des chaînes. Il a par exemple été évoqué que les films produits par spin-coating pourraient posséder une densité d'enchevêtrements plus faible que le matériau à l'équilibre [91]. La notion de contrainte résiduelle ne peut pas rendre compte de ce genre d'écart à la structure d'équilibre, dans la mesure où l'état correspondant ne peut pas être atteint par une déformation du système à l'équilibre. D'ailleurs un tel changement de la structure modifie les propriétés mécaniques du polymère.

Pour un polymère enchevêtré, les contraintes résiduelles ont la possibilité de relaxer dans la mesure où les chaînes peuvent défaire et refaire leurs enchevêtrements. C'est le temps de reptation qui gouverne la dynamique de ces mouvements. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les contraintes résiduelles liées à l'anisotropie des chaînes relaxent avec pour temps caractéristiques le temps de reptation [137].

Lorsque les films sont recuits au dessus de T_g pendant une durée supérieure au temps de reptation, on s'attend donc à ce que les contraintes résiduelles relaxent.

3.3 Résultats expérimentaux

Si un film présente des contraintes résiduelles, créées par le spin-coating, alors le démouillage de ce film sur un substrat liquide doit être modifié. En effet, ces contraintes résiduelles s'ajoutent aux contraintes de surface. La réponse en déformation mesurée par l'expérience de démouillage doit donc refléter la somme des contraintes de surface et des contraintes résiduelles.

Nous présentons ici des résultats d'expériences de démouillage réalisées sur des

échantillons ayant subi des recuits de plus en plus longs, afin de mettre en évidence le fait que les films issus du spin-coating présentent des contraintes résiduelles. Avant de caractériser plus en détail ces contraintes résiduelles par une étude de films non-recuits en fonction de l'épaisseur.

3.3.1 Caractérisation des contraintes résiduelles

La figure 3.1 présente la réponse en déformation mesurée lors du démouillage de films de 135 nm préparés par spin-coating et ayant subi des recuits pendant des durées variées. Il apparaît que la durée du recuit modifie l'amplitude de la déformation au plateau caoutchoutique. Nous pouvons interpréter ce résultat de façon relativement simple grâce à la notion de contraintes résiduelles. En supposant que les propriétés mécaniques d'un film non (ou pas assez) recuit sont identiques à celles d'un polymère à l'équilibre, la déformation sur le plateau caoutchoutique est en effet $D_e(\sigma_r + S/h)$, où σ_r représente les contraintes résiduelles supposées ici uniformes et planes, et où D_e est la complaisance extensionnelle du plateau caoutchoutique. Les variations observées de la déformation sur le plateau en fonction de la durée du recuit doivent, dans cette hypothèse, être liées à la variation de σ_r .

Pour des temps de recuit longs, un état limite est atteint. La déformation au plateau est alors comparable à celles présentées tout long du chapitre 1. La cohérence des résultats du chapitre 1, et l'accord trouvé avec les propriétés des polymères en volume, indiquent que lorsque la durée du recuit est suffisamment longue (typiquement 8 jours pour le PS286 à 403 K), les contraintes résiduelles peuvent être négligées. Ce résultat est parfaitement compatible avec le fait que les contraintes résiduelles doivent relaxer avec pour temps caractéristique le temps de reptation.

Par suite, l'écart observé sur la figure 3.1 entre la réponse en déformation d'un film recuit pendant 8 jours et celles des films recuits pendant des durées plus courtes, doit représenter la déformation liée aux contraintes résiduelles. En nous fondant sur cette interprétation, et en continuant de supposer que les propriétés mécaniques (et en particulier le module au plateau) sont conservées, nous pouvons conclure qu'un film non recuit présente des contraintes résiduelles de l'ordre de 2 à

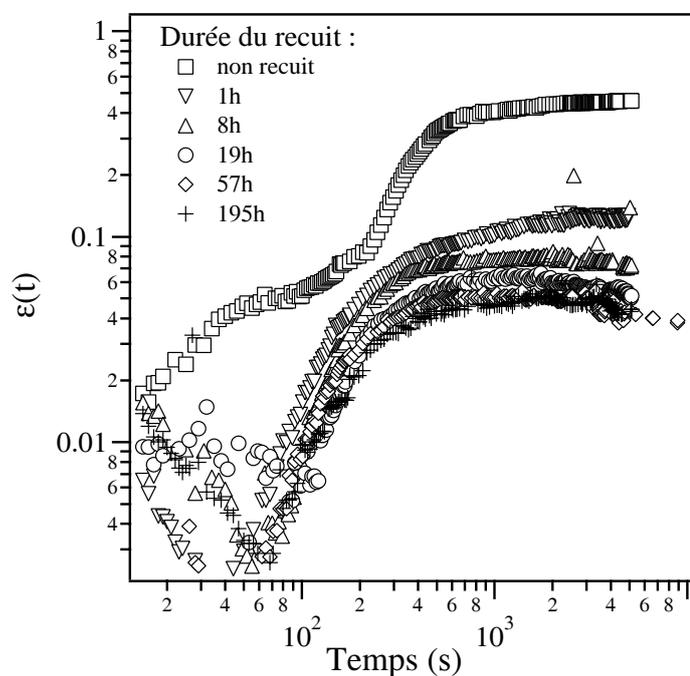


FIG. 3.1: Déformation en fonction du temps pour des films de PS286 recuits pendant des durées variées (voir légende) démoillant à 378K sur du glycérol. La température du recuit est de 403 K, et l'épaisseur des films est de 135 nm (± 2 nm).

$3 \cdot 10^5$ Pa. Cet ordre de grandeur est parfaitement compatible avec des contraintes résiduelles ayant pour origine une anisotropie des chaînes, car il est de l'ordre du module caoutchoutique.

Par ailleurs, les résultats du chapitre 1 concernant la caractérisation de la déformation sont conservés ici : épaisseur uniforme, formes homothétiques. La réponse en déformation est indépendante de l'aire du film et de la position du film prélevé sur le substrat. On peut directement conclure de ces dernières observations que la contrainte résiduelle est homogène⁴, et qu'elle est négative : elle tend à contracter le film.

L'image que l'on peut dès lors se faire d'un film issu du spin-coating et non recuit est donc celui d'un polymère étiré selon les dimensions planes dans son

⁴La contrainte résiduelle est homogène dans le plan du film. Les contraintes peuvent être hétérogènes dans l'épaisseur, mais nous ne pouvons être sensible à une telle inhomogénéité dans la mesure où seule compte la contrainte moyenne sur l'épaisseur.

domaine caoutchoutique.

3.3.2 Relaxation des contraintes résiduelles.

La variation observée sur la figure 3.1 des contraintes résiduelles en fonction de la durée de recuit ne peut pas être examinée de manière très quantitative. En effet, les échantillons ayant subi un refroidissement lent après le recuit, le temps de recuit donné dans la légende de la figure présente une incertitude absolue⁵. Il apparaît au moins qualitativement que la déformation d'un échantillon non recuit est 4 à 5 fois plus importante que la déformation d'un échantillon recuit pendant une heure. Ce résultat indique que la majeure partie des contraintes résiduelles est relaxée pendant les premiers instants du recuit. Cette observation paraît en bon accord avec l'hypothèse que les contraintes résiduelles relaxent avec le temps de reptation, dans la mesure où le temps de reptation à la température de recuit est, pour ce polymère, de l'ordre de 10 minutes.

En revanche, on constate que la relaxation complète des contraintes résiduelles prend un temps beaucoup plus long. Après 8h de recuit, il reste encore environ un dixième des contraintes résiduelles de départ qui n'a pas relaxé. Pour atteindre un état stationnaire pour la déformation au plateau il faut attendre plusieurs jours de recuit. Ce résultat n'est en revanche pas compatible avec une simple relaxation de ces contraintes gouvernée par le temps de reptation du polymère.

On peut conclure que, si une fraction importante des contraintes résiduelles relaxe rapidement, la relaxation complète demande des temps anormalement longs.

3.3.3 Contraintes résiduelles dans des films non recuits

3.3.3.1 Réponse en déformation de films non recuits

La figure 3.2 montre la réponse en déformation obtenue avec des expériences de démouillage de films non recuits et d'épaisseurs différentes. La déformation mesurée est grande par rapport à la déformation relative aux contraintes de surface, en accord avec les résultats de la figure 3.1. Aussi la variation de la déformation

⁵Le temps passé dans la descente en température à des températures supérieures à T_g n'est pas compté. Pourtant il peut contribuer à la relaxation.

avec l'épaisseur, visible sur la figure 3.2, est-elle principalement due à la variation des contraintes résiduelles avec l'épaisseur. On constate que celles-ci augmentent sensiblement lorsque l'épaisseur diminue.

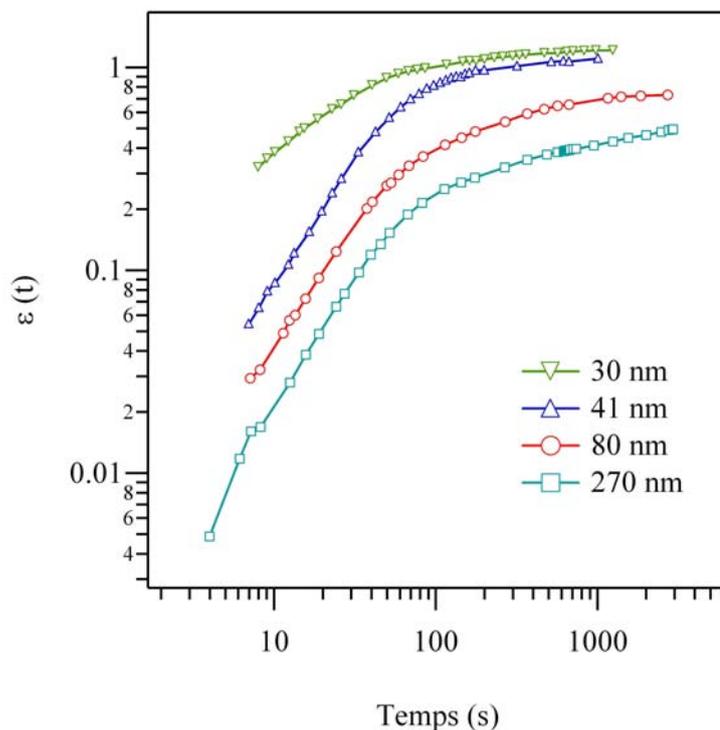


FIG. 3.2: Déformation en fonction du temps pour des films de PS1406 non-recuits, passés sous vide pendant 2h et démouillant à 378K sur du glycérol. L'épaisseur initiale des films est donnée sur la figure.

3.3.3.2 Analyse des résultats

Pour aller plus loin, et extraire des données expérimentales la réponse à la contrainte seule, nous devons soustraire à la déformation mesurée la réponse en déformation à la contrainte de surface. Dans la pratique, cette opération est un peu délicate à réaliser, dans la mesure où la contrainte de surface n'est pas fixée, mais dépend de l'épaisseur. Etant donnés les grandes valeurs atteintes par la déformation dans ces expériences, il n'est pas possible de négliger la variation de la contrainte de surface. Néanmoins, cette variation dépend uniquement de la

valeur de la déformation. Il est donc possible de calculer la réponse à la contrainte résiduelle, par une démarche similaire à celle présentée dans la partie 1.2.3.4. Le film est en effet soumis à une contrainte⁶ $H(t) (\sigma_r(t) + |S|/h_0 \exp(-\epsilon))$, où H est la fonction de Heavyside, et σ_r représente la contrainte résiduelle, homogène dans l'échantillon. A partir de l'équation constitutive :

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t D(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt', \quad (3.1)$$

on isole les termes dépendant de σ_r . On peut alors définir une grandeur dépendant uniquement de σ_r , que l'on note $\phi(\sigma_r)$:

$$\phi(\sigma_r) = \sigma_r(0) + \frac{1}{D(t)} \int_0^t D(t-t') \frac{d\sigma_r(t')}{dt'} dt'. \quad (3.2)$$

Cette grandeur vaut exactement σ_r si $\sigma_r(t) = cste$. D'après l'équation constitutive, on obtient une expression pour $\phi(\sigma_r)$ accessible expérimentalement⁷ :

$$\phi(\sigma_r) = \frac{\epsilon(t)}{D(t)} - \frac{|S|}{h_0} \left(1 - \frac{1}{D(t)} \int_0^t D(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt' \right). \quad (3.3)$$

On peut donc à partir des données expérimentales calculer $\phi(\sigma_r)$, connaissant la fonction de complaisance $D(t)$, obtenue dans les mêmes conditions expérimentales mais avec un film recuit⁸. Pour les résultats présentés figure 3.2, les fonctions $\phi(\sigma_r)$

⁶Les contraintes de surface et les contraintes résiduelles sont toutes deux négatives, et, par facilité, les expressions développées dans cette partie seront systématiquement et implicitement exprimées en valeur absolue.

⁷Les équations dans le texte sont écrites en unités de contrainte. Expérimentalement, nous n'avons accès qu'à des grandeurs normalisées par le paramètre d'étalement : $SD(t)$. Il suffit donc de diviser les équations par S pour obtenir des équations ne faisant intervenir que des grandeurs directement accessibles par l'expérience. La contrainte est donc exprimée sur les figures comme l'inverse d'une unité de longueur. Des ordres de grandeur peuvent être obtenus avec une valeur typique de 5 mJ/m² pour le paramètre d'étalement.

⁸Ceci pose néanmoins des problèmes, notamment concernant l'histoire thermique. Dans cette partie, notre analyse suppose que l'histoire thermique est effacée dès le début de l'expérience. Il est impossible d'en tenir compte pour exploiter nos résultats, tout comme il est impossible de préparer des échantillons non recuit avec une histoire thermique contrôlée. L'histoire thermique influe sur les temps courts de la fonction de complaisance $D(t)$ (voir la partie 1.6), que l'on utilise pour obtenir les résultats présentés dans cette partie. Des essais effectués avec les deux histoires thermiques présentées dans la partie 1.6 ont montré que des résultats "aberrants" étaient obtenus avec des échantillons "vieux". La fonction de complaisance d'échantillons "jeunes" a donc servi de référence pour les résultats présentés dans cette partie.

ont été calculées⁹ et sont présentées sur la figure 3.3. On observe une variation de la contrainte résiduelle avec l'épaisseur : la contrainte résiduelle diminue lorsque l'épaisseur augmente. Cependant, avant de commenter plus en détails cette variation, il faut analyser l'allure des courbes $\phi(\sigma_r)$ de la figure 3.3. En effet, cette fonction est égale à la valeur de σ_r uniquement dans le cas où σ_r reste constante. Il apparaît sur ces courbes que cette hypothèse n'est pas vérifiée, en particulier pour les films les plus minces, pour lesquels σ_r chute quasiment d'un ordre de grandeur.

3.3.3.3 Modélisation

Afin de pouvoir interpréter les courbes $\phi(\sigma_r)$, on peut envisager un modèle simple. La contrainte résiduelle relaxe à priori pendant l'expérience, et on suppose cette relaxation exponentielle. Les courbes $\phi(\sigma_r)$ ne s'annulant pas aux temps longs, on peut également penser que seule une fraction α des contraintes résiduelles relaxe. On modélise donc les contraintes résiduelles par :

$$\sigma_r = \sigma_0 [1 - \alpha + \alpha \exp(-t/\tau)] \quad (3.5)$$

Par ailleurs, le temps caractéristique de cette relaxation doit être de l'ordre du temps caractéristique de la fonction de complaisance. On modélise donc la fonction de complaisance par $D(t) = D_0 \exp(-t/\tau)$. Ce modèle très simpliste conduit à l'équation suivante pour la fonction $\phi(\sigma_r)$ (le temps est normalisé par τ et les contraintes par σ_0) :

$$\widehat{\phi}(t) = \frac{(1 - \alpha + t\alpha) \exp(-t)}{1 - \exp(-t)}. \quad (3.6)$$

Cette fonction tend vers 1 en $t = 0$ et tend vers $1 - \alpha$ en l'infini. La figure 3.4 montre l'allure de cette fonction. On constate que les caractéristiques des courbes

⁹L'expression discrétisée de l'équation 3.3 utilisée pour le traitement des résultats se met sous la forme suivante :

$$\tilde{\phi}(\sigma_r)[i] = \frac{\phi(\sigma_r)[i]}{S} = \frac{\epsilon[i]}{h_{\text{ref}}\epsilon_{\text{ref}}[i]} - \frac{1}{h_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{ref}}[i]} \sum_{j=0}^i \epsilon_{\text{ref}}[i-j] \Delta\epsilon[j] \right), \quad (3.4)$$

où h_{ref} et ϵ_{ref} sont l'épaisseur et la déformation corrigée de référence, mesurées sur un film longuement recuit. $\epsilon[i]$ et $\Delta\epsilon[i]$ sont la déformation et sa dérivée numérique, mesurées sur un film non-recuit, d'épaisseur initiale h_0 .

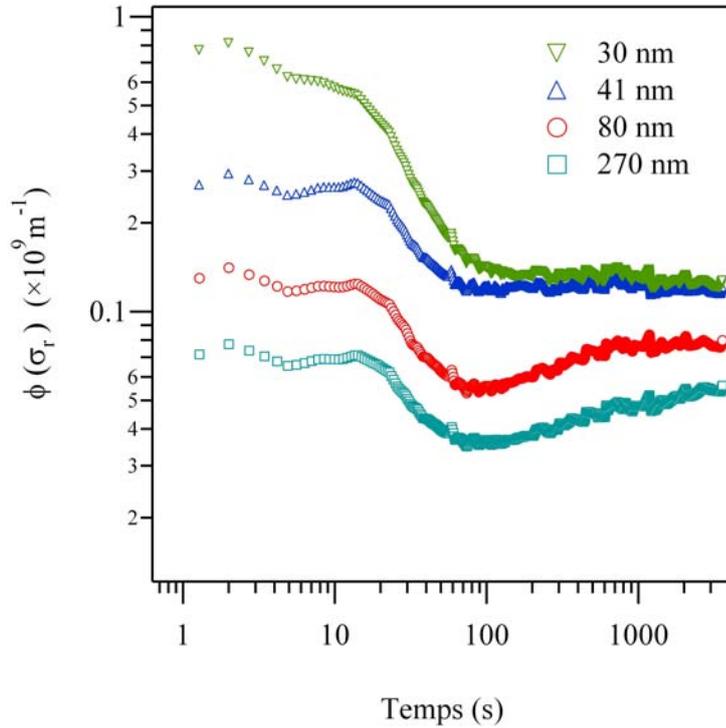


FIG. 3.3: Fonction $\phi(\sigma_r)$, définie équation 3.2 et calculée d'après l'équation 3.4 et à partir des données expérimentales de la figure 3.2. La fonction de référence utilisée pour le calcul est obtenue sur des films recuits démouillant dans les mêmes conditions expérimentales. Toutes les mesures ont été interpolées linéairement avant le calcul.

$\phi(\sigma_r)$ obtenues expérimentalement sont globalement similaires à celles découlant du modèle simpliste présenté. Cette observation indique que les ingrédients essentiels de ce modèle sont vérifiés expérimentalement : une fraction seulement des contraintes résiduelles relaxe avec le temps caractéristique de la fonction de complaisance.

3.3.3.4 Interprétation des résultats expérimentaux

L'allure des courbes $\phi(\sigma_r)$ de la figure 3.3 est comparable à celle résultant du modèle présenté, au moins pour les films les plus fins¹⁰. Même si des précautions

¹⁰Pour les films plus épais, la croissance de $\phi(\sigma_r)$ aux temps longs est délicate à interpréter, et pourrait provenir de l'incertitude sur la fonction de complaisance utilisée. En première approximation on peut quasiment considérer que $\phi(\sigma_r)$ est quasiment constante étant donnée sa

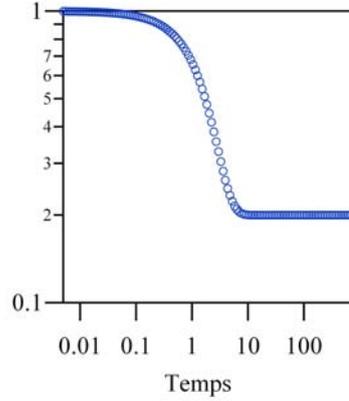


FIG. 3.4: Allure de la fonction $\widehat{\phi}(t)$ de l'équation 3.6, pour $\alpha = 0.8$

doivent être prises concernant ces résultats qui demanderaient à être vérifiés par des études plus systématiques¹¹, nos résultats semblent vérifier qualitativement le modèle présenté ci-dessus.

La figure 3.5 montre les variations en fonction de l'épaisseur des contraintes résiduelles initiales ($\sigma_r(0)$), c'est à dire celles correspondant aux valeurs de $\phi(\sigma_r)$ aux temps courts sur la figure 3.3. Sont également représentées sur cette figure les contraintes résiduelles non relaxées : les valeurs aux temps longs de $\phi(\sigma_r)$; ainsi que la fraction α des contraintes qui relaxent pendant l'expérience. On constate que les contraintes résiduelles initiales dépendent très fortement de l'épaisseur alors que les contraintes non relaxées varient approximativement selon une loi de puissance : $\sigma_r \sim h^{-1/2}$.

3.4 Discussion

3.4.1 Origine des contraintes résiduelles

L'expérience de démouillage sur substrat liquide permet de mesurer directement les contraintes résiduelles issues du spin-coating. La valeur des contraintes

faible variation pour les films plus épais.

¹¹Pour des films non recuits, une plus grande variabilité de la réponse en déformation a en effet été observée, comparativement au démouillage de films recuits.

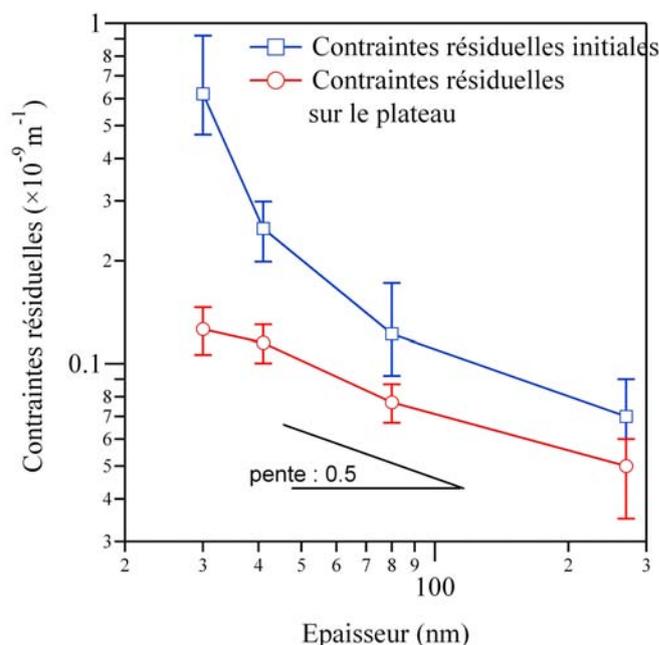


FIG. 3.5: Contraintes résiduelles initiales (carrés), correspondant à la valeur moyenne aux temps courts des courbes de la figure 3.3, et des contraintes résiduelles non relaxées (cercles) pendant l'expérience, correspondant aux valeurs finales des courbes de la figure 3.3. Pour l'échantillon le plus épais, on n'atteint pas véritablement de plateau, la valeur finale a été représentée. Les barres sont indicatives, mais montrent l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les valeurs, compte tenu des difficultés d'exploitations des résultats et de la sensibilité de la figure 3.3 à la fonction de complaisance choisie comme référence.

résiduelles obtenue laisse penser que leur origine est reliée à l'élasticité entropique des polymères fondus : les chaînes sont anisotropes, étirées dans les directions planes.

Les contraintes résiduelles étant homogènes et isotropes dans les directions planes, nous pouvons écarter les effets liés à la force centrifuge pendant le spin-coating, car celle-ci est plus importante sur les bords. Le mécanisme d'apparition de ces contraintes doit par conséquent impliquer l'évaporation du solvant. Pendant l'évaporation, le système passe la transition vitreuse, fixant ainsi les points d'enchevêtrements. A cette étape, la structure pourrait encore être isotrope. Le solvant continue néanmoins à s'évaporer, ce qui doit provoquer un effondrement des chaînes dans la direction normale au substrat. Dans les directions planes, les

points d'enchevêtrements sont fixes, car le polymère ne peut que difficilement glisser sur le substrat. On obtiendrait alors l'équivalent en première approximation d'un caoutchouc étiré. Ce mécanisme, s'il est assez simpliste et seulement intuitif pourrait expliquer nos résultats, dans la mesure où il conduirait à des contraintes résiduelles contractantes et homogènes.

3.4.2 Relaxation des contraintes résiduelles

3.4.2.1 Relaxation sur substrat solide

Nos résultats en fonction de la durée de recuit indiquent qu'une fraction des chaînes relaxe anormalement lentement. Cette observation indique que le temps de reptation en volume n'est plus le temps terminal d'un film mince sur substrat, mais qu'il existe des modes encore plus lents. D'autres études ont mis en évidence des modes anormalement lents dans les films ultraminces de PS fondus [74]. Cependant, compte tenu des résultats présentés au chapitre 2, où il apparaît que le temps de reptation de films démouillant sur substrat liquide est plus court que le temps de reptation en volume, ce mode anormalement lent doit être attribué à la présence du substrat solide. Cette hypothèse est compatible avec les résultats de Franck *et al*, qui indiquent que le coefficient de diffusion de films ultraminces sur substrat est réduit par rapport à la valeur du volume [53].

Une manière simple d'interpréter ces modes lents sur substrat se résume à considérer la reptation d'une chaîne proche du substrat. L'interaction avec le substrat peut provoquer l'adsorption de quelques monomères sur celui-ci, ralentissant de ce fait la reptation de la chaîne. La conséquence d'un tel mécanisme serait donc de modifier la reptation. Dans un film mince sur substrat, la reptation pourrait être ralentie près du substrat sur une couche de l'ordre du rayon de gyration.

Une des conclusions importantes des résultats présentés avec recuit sur substrat solide réside dans le fait que, même s'il est nécessaire d'appliquer des temps de recuit très longs, les contraintes résiduelles sont totalement relaxées lors du recuit. Ce résultat nous permet de valider l'étude présentée dans les deux chapitres précédents, dans la mesure où la structure du polymère après recuit semble être indépendante de l'étape de fabrication par spin-coating.

3.4.2.2 Relaxation sur substrat liquide

Sur substrat liquide, les expériences de démouillage que nous avons réalisées ne sont pas compatibles avec une contrainte résiduelle constante, au moins pour des films de quelques dizaines de nanomètres. Nous avons pu interpréter nos résultats en considérant une relaxation d'une fraction de la contrainte résiduelle avec, pour temps caractéristique, celui de la fonction de complaisance dans la zone de transition.

Il semble, au vu des résultats présentés figure 3.3, que les contraintes résiduelles mesurées sur le plateau ne soient qu'une fraction des contraintes résiduelles issues du spin-coating. Ainsi, le spin-coating introduirait des contraintes résiduelles de grande intensité pour des films très minces, et qui relaxeraient avec des temps associés à la transition vitreuse. Malgré les apparences, ce phénomène est à dissocier de la relaxation sur substrat discutée précédemment, qui concernait les contraintes mesurées sur le plateau caoutchoutique. L'origine de ces contraintes supplémentaires mises en évidence aux temps courts sur la figure 3.3 n'est pas clairement identifiée. Le fait qu'elles relaxent avec des temps correspondant à la transition indiquent qu'elles doivent être associées à une déformation de l'état vitreux, mais dont les temps caractéristiques restent très grands à température ambiante.

Une autre possibilité d'interprétation des résultats de la figure 3.3 réside dans le fait que la fonction de complaisance des films non recuits peut être différente de celle du film recuit. Si tel est le cas, l'analyse développée dans la partie précédente n'est plus justifiée, et la première relaxation observée pourrait être un artefact du traitement des résultats. Cependant, si la fonction de complaisance est modifiée, nous ne pouvons plus décrire les propriétés des polymères issus du spin-coating au sens des contraintes résiduelles.

Si nous écartons ces contraintes qui relaxent rapidement, les contraintes qui ne sont pas relaxées pendant l'expérience sont elles d'origine élastique et similaires à celles observées lors d'un recuit sur substrat. L'observation d'une dépendance relativement faible avec l'épaisseur reste néanmoins délicate à interpréter étant donné la complexité du spin-coating. Nous pouvons tenter de reprendre notre hypothèse selon laquelle ces contraintes résiduelles sont liées à une anisotropie des

chaînes provoquée par l'évaporation. L'évaporation n'est certainement pas homogène dans tous le film et, par suite, les contraintes résiduelles sont également hétérogènes dans le film. Or, la contrainte résiduelle mesurée est une contrainte moyenne sur l'épaisseur du film. Si une zone près de la surface (où l'évaporation est la plus importante) est plus contrainte que l'ensemble du film, on arrive à une dépendance naturelle de la contrainte résiduelle avec l'épaisseur, qui doit augmenter lorsque l'épaisseur diminue¹². Cet effet pourrait expliquer l'augmentation de contrainte résiduelle observée pour des films ultraminces, même s'il s'agit uniquement d'une proposition d'interprétation.

3.4.3 Propriétés des films non-recuits

Nous avons pu interpréter la majeure partie de nos résultats grâce au concept de contraintes résiduelles, avec l'hypothèse que les propriétés des films non recuits étaient similaires à celles du polymère à l'équilibre. Les différences de temps caractéristiques entre les films recuits et les films non recuits ne sont pas significatives, ce qui valide cette hypothèse, avec les restrictions mentionnées au paragraphe précédent sur les temps courts.

En revanche, nous ne pouvons pas vraiment encore conclure sur la structure des enchevêtrements du fondu. L'hypothèse selon laquelle les polymères issus du spin-coating sont moins enchevêtrés empêcherait de décrire ces systèmes avec le concept de contraintes résiduelles, dans la mesure où les propriétés mécaniques du système lui-même serait modifiées. Il pourrait pourtant s'agir d'une alternative à l'interprétation de nos résultats : si la densité d'enchevêtrement était réduite, la complaisance au plateau serait plus élevée, et la déformation relative aux contraintes de surface plus élevée également. Il faut cependant souligner la très grande amplitude des contraintes résiduelles mesurées : pour un film de 135 nm, celles-ci sont 10 fois plus élevées que les contraintes de surface. Dans l'hypothèse où l'effet observé serait lié à une augmentation de la complaisance provoquée par une réduction du taux d'enchevêtrement, cela signifierait qu'il y aurait 10 fois moins d'enchevêtrements. Une telle réduction n'est sans doute pas

¹²Notons que dans le cas d'une couche contrainte, la contrainte devrait varier en $1/h$, alors que nous observons une dépendance en $h^{-1/2}$.

plausible, et nous concluons qu'une telle modification de la structure ne peut expliquer complètement nos résultats. En revanche, il est possible que cet effet, s'il existe, augmente la valeur apparente des contraintes résiduelles.

3.5 Conclusion

L'expérience de démouillage sur substrat liquide permet de mesurer relativement directement les contraintes résiduelles présentes dans les matériaux fabriqués par spin-coating. Nous avons pu vérifier des hypothèses concernant la structure d'un polymère après le spin-coating. Nos résultats indiquent en effet que les chaînes sont étirées dans la plan du substrat, de manière homogène et isotrope dans les directions planes.

Nous montrons que le recuit permet de relaxer la majeure partie des contraintes résiduelles rapidement, mais qu'il faut attendre des temps anormalement longs pour les relaxer entièrement.

Enfin, nous avons cherché à mieux caractériser les contraintes résiduelles issues du spin coating en fonction de l'épaisseur des films. Il apparaît que les contraintes résiduelles liées à un étirement des chaînes augmentent lentement lorsque l'épaisseur diminue. Pour des films très minces, nos résultats indiquent qu'il existe un écart à l'équilibre plus important, qui relaxe très rapidement au dessus de T_g . Des études supplémentaires seraient nécessaire pour caractériser cet autre type de contraintes résiduelles. Un parallèle avec la relaxation ultra rapide des contraintes observées par Reiter *et al* [111] est relativement séduisant, mais laisse en suspend la question de l'origine de cet écart à l'équilibre, pour lequel le terme contrainte résiduelle est peut-être inapproprié. Des études systématiques sur des films d'épaisseurs variées et avec des chaînes de tailles variées permettraient peut-être d'éclaircir cette question.

Chapitre 4

Mouillage de films sur substrat liquide

4.1 Introduction

Les chapitres précédents traitent du démoillage de films minces et ultraminces de polymères sur un substrat liquide. Nous avons pu montrer que ce phénomène est relativement simple, dans la mesure où les déformations du film sont homogènes dans l'échantillon. Nous avons pu mesurer les propriétés mécaniques de films dont l'épaisseur était de l'ordre du rayon de gyration. Il est cependant relativement difficile expérimentalement de travailler avec des épaisseurs encore plus fines, puisque l'épaisseur augmente pendant l'expérience, et ce d'autant plus rapidement que le film est mince. La déformation au plateau caoutchoutique d'un film de PS de 10 nm déposé sur du glycérol est en effet de l'ordre de l'unité ! Au plateau, l'épaisseur d'un tel film aura donc atteint 20nm. Afin d'étudier des films d'épaisseurs encore plus minces, il faudrait pouvoir diminuer les forces de surfaces, mais la valeur de 5 mJ/m^2 du système PS/Glycérol est déjà faible¹. Une alternative consiste à travailler en situation mouillante (avec un paramètre d'étalement positif). Dans cette nouvelle situation, l'analyse présentée dans le chapitre 1 n'est cependant plus tout à fait valide : en effet, comme nous le verrons en détail dans

¹L'ajout de surfactant pourrait offrir un degré de liberté supplémentaire pour jouer sur la valeur du paramètre d'étalement. Cependant, les surfactants pourraient interagir avec les chaînes de PS, et nous n'avons pas exploré cette voie.

cette partie, il n'est plus possible de simplifier l'effet des forces de surface par une contrainte de valeur S/h appliquée sur les bords. Le phénomène de mouillage se révèle plus compliqué à décrire.

Parmi les systèmes possibles², des films polybutadiène avec pour substrat liquide du Polyéthylèneoxyde, ont été étudiés. Ce système offre la particularité d'être en situation mouillante, et d'être très au dessus de T_g .

4.2 Résultats

4.2.1 Détails expérimentaux

4.2.1.1 Protocole utilisé

Du polybutadiène (PBD) acheté à Polymer Source Inc ($1.1 \cdot 10^6$ g/mol, 68% cis, 27% trans, 5% vinyl) a été utilisé à la place du PS. Le PBD est fondu à température ambiante ($T_g \sim 200K$). Le substrat liquide de glycérol a été remplacé par du Polyéthylène glycol (PEO), qui est incompatible avec le PBD³. Le mouillage de films de PBD est étudié à 343K. La procédure utilisée est semblable dans ses grandes lignes à celle décrite dans le chapitre 1 pour les films de PS démouillant sur un substrat de glycérol. Le film de PBD est décollé dans l'eau, puis transféré sur un substrat liquide d'eau/PEO (mélange 30/70) où est effectuée la mesure d'épaisseur par ellipsométrie⁴, avant d'être transféré sur un bain de PEO pur. Finalement, un dernier transfert sur un bain de PEO à chaud marque le début de l'expérience.

²Le choix du système polymère/substrat est limité par différents impératifs (voir la partie 1.3.3.1). En particulier, le substrat doit être miscible avec l'eau et immiscible avec le polymère.

³Comparativement à un liquide simple le mélange de deux polymères est en effet très défavorable.

⁴Un tel mélange est utilisé afin d'obtenir un substrat liquide avec un contraste d'indice de réfraction suffisamment élevé pour pouvoir effectuer une mesure précise par ellipsométrie et une viscosité suffisamment élevée pour limiter les fluctuations de surface.

4.2.2 Caractérisation mécanique du PBD

Le PBD étant à température ambiante très au dessus de T_g , on peut s'attendre à observer un régime visqueux à des temps relativement courts. Afin de pouvoir interpréter les résultats présentés dans ce chapitre, nous avons mesuré par une technique classique les propriétés mécaniques du PBD utilisé. La fonction de relaxation présentée figure 4.1 montre que le régime visqueux n'est atteint qu'à des temps relativement longs : le temps terminal est de l'ordre de 6500 s à 343 K. Le plateau caoutchoutique est mal défini, et une décroissance lente de $G(t)$ est observée aux temps intermédiaires, indiquant une large distribution de temps caractéristiques.

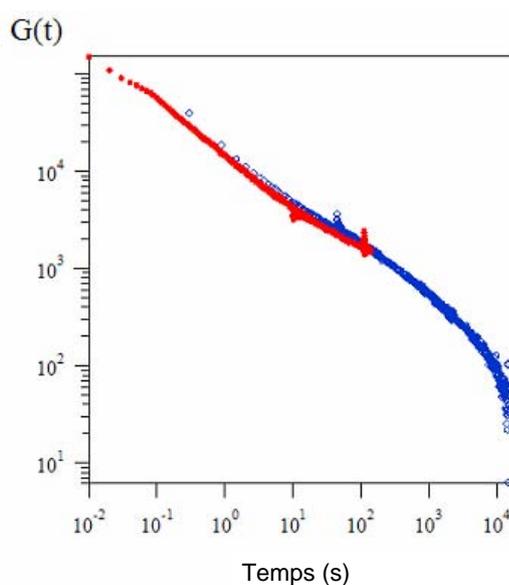


FIG. 4.1: Fonction de relaxation $G(t)$, obtenue à 343 K dans le domaine linéaire sur un échantillon volumique de PBD (mesure effectuée sur un rhéomètre ARES). Aux temps très longs, $G(t)$ décroît exponentiellement avec un temps caractéristique de 6500 s. L'intégration de $G(t)$ conduit à une estimation de la viscosité de cisaillement de $3.6 \cdot 10^6$ Pa.s à 343K. La viscosité élongationnelle est donc de l'ordre de 10^7 Pa.s.

4.2.3 Déformation initiale.

Juste après le décollage sur l'eau, contrairement au PS, le film de PBD se contracte de manière très significative (voir la figure 4.2). Cette déformation initiale ϵ_i a été mesurée systématiquement sur des films d'épaisseurs initiales variées⁵. Les résultats présentés figure 4.3 montrent une forte dépendance en épaisseur pour ces films. Les films de PBD étant fondus, ils doivent à priori être à l'équilibre. Nous avons voulu nous assurer que nos résultats ne dépendaient pas du protocole de fabrication. Sur la figure 4.3, se superposent des points expérimentaux obtenus sur des films préparés par spin-coating, recuits à 343 K pendant 8h, ou non recuits (simplement mis sous vide pendant 2h pour évacuer le solvant résiduel), et sur des films préparés par dip-coating. Les films d'histoires différentes donnent lieu à des déformations initiales similaires pour une épaisseur initiale donnée. On peut en déduire que les films sont à l'équilibre au moment du décollage. Néanmoins cette déformation initiale pose quelques problèmes d'interprétation qui seront discutés ci-dessous.

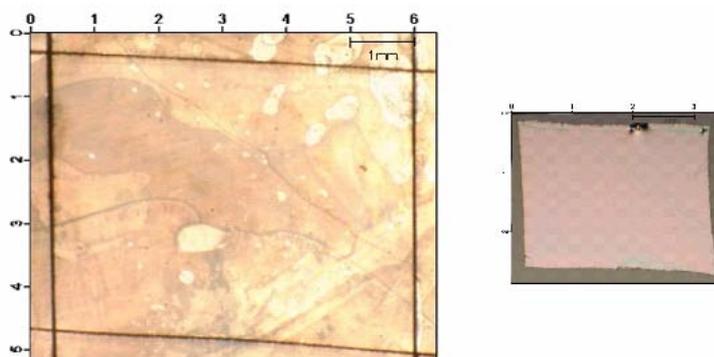


FIG. 4.2: Gauche : image d'un de film de PBD de 70 nm prédécoupé sur le substrat de mica avant le décollage. Droite : image du même film flottant sur l'eau après décollage (les deux images sont à la même échelle).

⁵L'épaisseur initiale est calculée à partir de la mesure de la déformation initiale et de l'épaisseur mesurée après décollage.

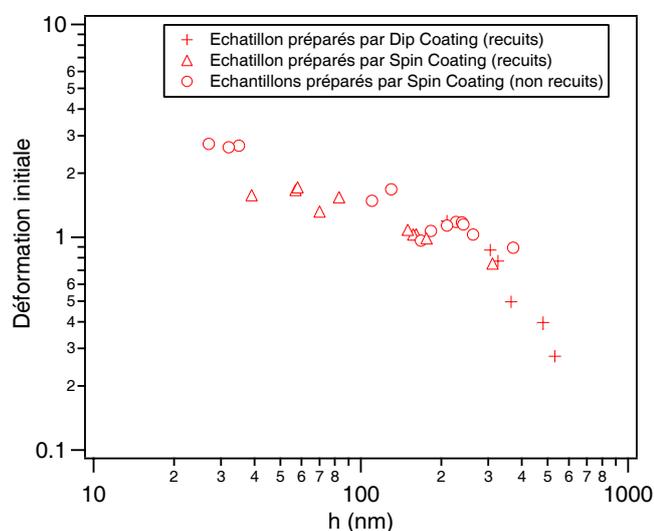


FIG. 4.3: Déformation initiale $\epsilon_i = \ln A_0/A_i$, avec A_0 l'aire mesurée sur le mica et A_i l'aire mesurée sur l'eau, en fonction de l'épaisseur. La mesure est effectuée en moins de 3 minutes après le décollage. Des films préparés de différentes manières ont été étudiés : films obtenus par spin-coating recuits à 343 K et non recuits, films préparés par dip-coating (non recuits).

4.2.4 Contraction sur l'eau.

Si on laisse le film de PBD sur l'eau, il continue de se contracter. La variation de l'épaisseur du film avec le temps n'est cependant pas linéaire. La déformation croît de plus en plus lentement avant de saturer aux temps très longs (voir la figure 4.4). En nous basant sur les résultats obtenus sur le PS, l'épaisseur du film de PBD devrait croître linéairement aux temps longs. Avec une viscosité que l'on peut estimer à 10^8 Pa.s à température ambiante, et un paramètre d'étalement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} J/m², l'épaisseur devrait croître à une vitesse d'au moins 10^{-11} m/s. Sur l'échelle de temps testée (10^6 s), nous devrions donc observer une augmentation de l'épaisseur plus que significative ($10 \mu\text{m}$!). La saturation visible sur la figure 4.4, compte tenu la grande incertitude sur la mesure aux temps longs (le film a atteint une épaisseur de $2 \mu\text{m}$), nous permet d'affirmer que cette variation d'épaisseur est inférieure à 500 nm. Ceci implique que la viscosité a été sous-estimée⁶, et que le paramètre d'étalement est très faible. Dès lors, il semble

⁶Une viscosité anormalement élevée pourrait être la conséquence d'une réticulation des chaînes en surface, le PBD pouvant lentement se réticuler. Pour cette expérience les échelles de

que la grande amplitude de la déformation mesurée et représentée sur la figure 4.4 ne puisse pas être interprétée simplement comme la réponse en déformation à la contrainte appliquée par le paramètre d'étalement sur l'eau.

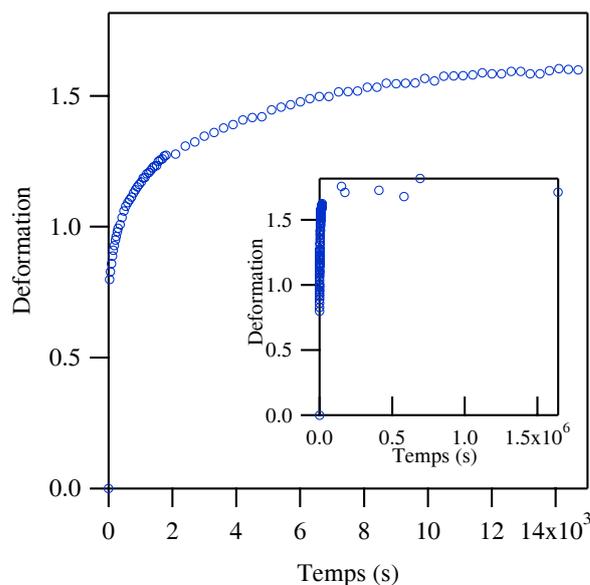


FIG. 4.4: Déformation en fonction du temps pour un film de PBD d'épaisseur initiale 380 nm, déposé sur de l'eau à température ambiante. En insert, les mêmes données sont représentées sur une plus grande échelle de temps.

4.2.5 Déformation sur le PEO

4.2.5.1 Contraction aux temps courts

Le transfert sur le PEO est réalisé rapidement (10 minutes). On observe systématiquement une contraction du film au début de l'expérience. Après un temps variant typiquement entre 1000 et 8000 s, le film se dilate. Un exemple de la déformation mesurée en fonction du temps est présenté sur la figure 4.5. Nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats très reproductibles concernant le temps au bout duquel le film commence à se dilater. Néanmoins, il ne semble pas y avoir de corrélation forte entre ce temps et l'épaisseur initiale du film de PBD

temps testées sont en effet très grandes (une semaine).

(voir la figure 4.6). Ce changement du sens de variation de la déformation est très surprenant, et nous essaierons dans la discussion qui suit d'en proposer des interprétations.

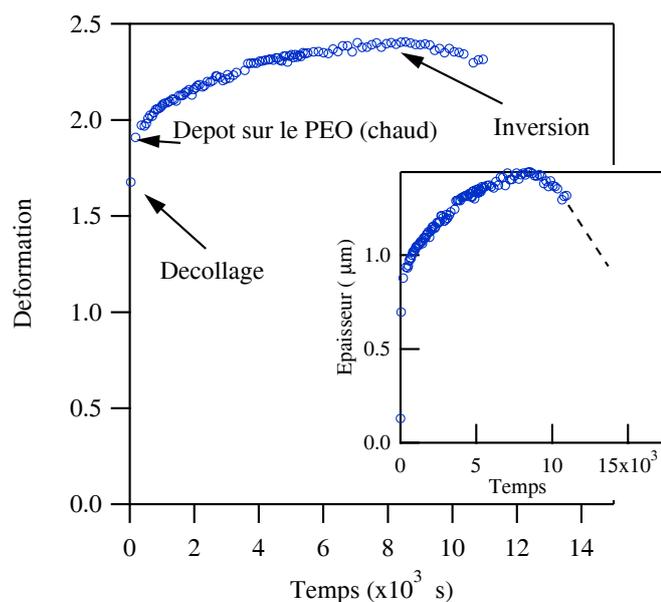


FIG. 4.5: Déformation en fonction du temps d'un film de PBD d'épaisseur initiale 70 nm. Le film se contracte avant de se dilater. En insert, l'épaisseur calculée à partir de l'aire du film est représentée. Le calcul de l'aire n'a pas été entrepris aux temps plus longs dans la mesure où la forme du film n'est plus conservée.

4.2.5.2 Expansion aux temps longs

Après la phase de contraction, l'aire du film augmente. La figure 4.7 montre quelques images réalisées pendant cette expansion. La forme n'est plus conservée, et l'épaisseur n'est plus uniforme. Si on attend suffisamment longtemps, le film continue de s'étendre et finit par être quasiment invisible. Nous pouvons en déduire que le substrat de PEO est un substrat mouillant pour le PBD : le paramètre d'étalement est positif. Les films de PBD déposés sur du PEO nous permettent donc d'étudier le phénomène de mouillage d'un film sur substrat liquide, lequel phénomène semble très différent du démouillage.

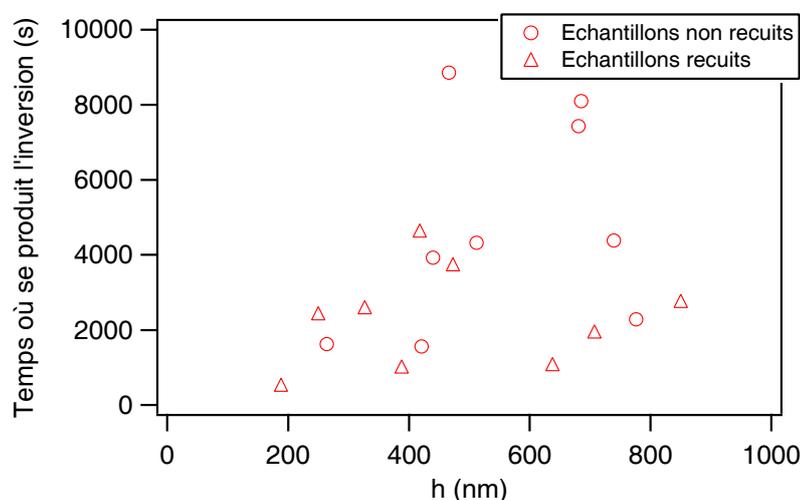


FIG. 4.6: Temps où se produit le changement du sens variation pour la déformation, tracé en fonction de l'épaisseur initiale. On n'observe pas de corrélation claire entre ce temps et l'épaisseur initiale du film.

La technique de colorimétrie (voir l'annexe A) permet d'obtenir les profils de l'épaisseur de film. Des exemples de ces profils sont présentés sur la figure 4.7. On constate qu'un film initialement homogène en épaisseur, commence à se déformer par les bords. L'épaisseur du film sur les bords varie fortement et diminue jusqu'à atteindre de très faibles dimensions, que nous ne pouvons plus mesurer ($h < 40$ nm). Pendant que le film continue de s'étendre, les bords deviennent moins raides et l'épaisseur au centre du film diminue lentement. On passe ainsi continûment d'un profil rectangulaire à un profil parabolique. Notons que l'épaisseur au centre continue d'augmenter légèrement même après le début de la période d'expansion, ce qui laisse penser que la contraction du film et son expansion sont le résultat de deux phénomènes différents en compétition.

A partir des profils mesurés, nous pourrions en principe déterminer la vitesse radiale, en utilisant la conservation du volume. La précision est cependant trop faible pour que cette mesure soit vraiment pertinente. Un moyen propre de suivre l'expansion consiste à s'intéresser à l'épaisseur au centre du film. La figure 4.8 montre les résultats obtenus : après une première phase où l'épaisseur continue légèrement d'augmenter, l'épaisseur au centre décroît linéairement en première approximation.

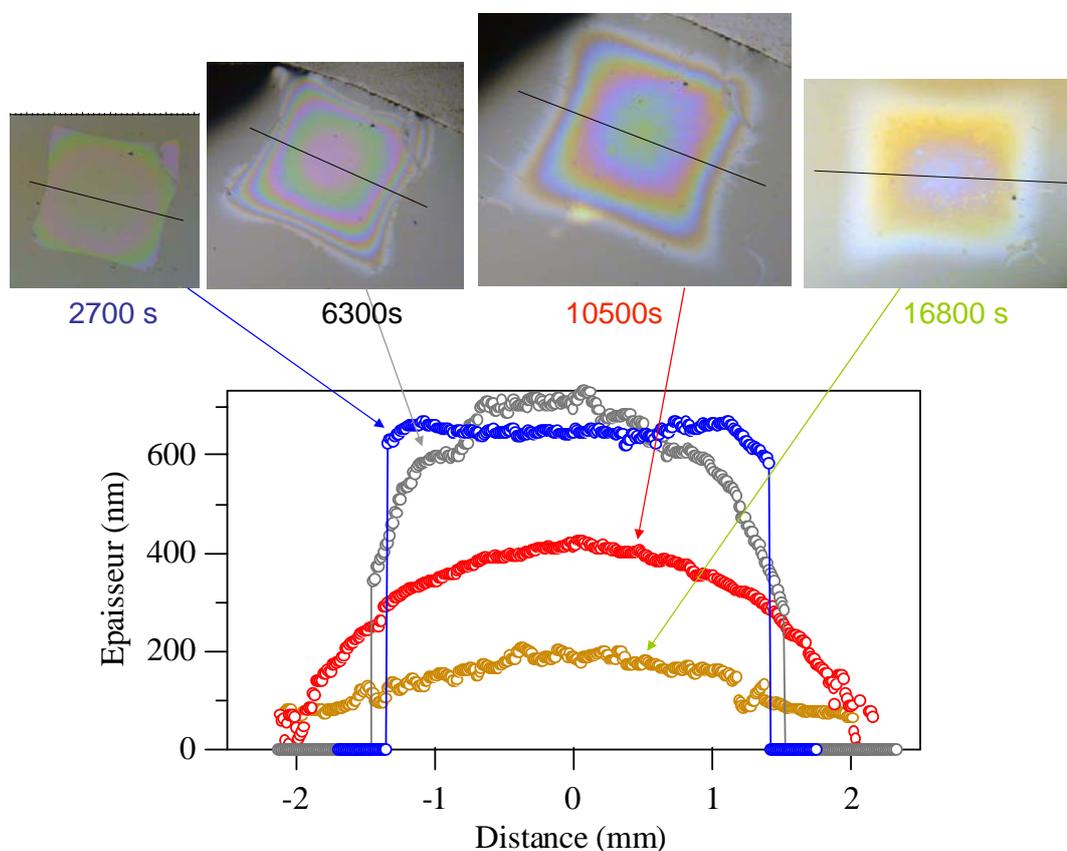


FIG. 4.7: Film de PBD d'épaisseur initiale 205 nm. En haut de la figure, images du film à différents instants de l'expansion : 2700 s (correspond au changement du sens de variation de la déformation), 6300 s, 10500 s, 16800 s. Pour chaque image un profil est calculé par colorimétrie (voir annexe A) suivant le trait noir représenté sur les images.

Nous essaierons d'interpréter les caractéristiques de ce phénomène de mouillage dans la discussion qui suit.

4.3 Discussion

Aux temps très longs, on observe un étalement du film qui se poursuit jusqu'à ce que le film atteigne une épaisseur très faible. Cette observation permet d'affirmer que le paramètre d'étalement du système PBD sur PEO est positif aux temps longs. Avant de discuter les caractéristiques particulières du phénomène de mouillage décrites ci-dessus, nous envisageons des hypothèses susceptibles d'expli-

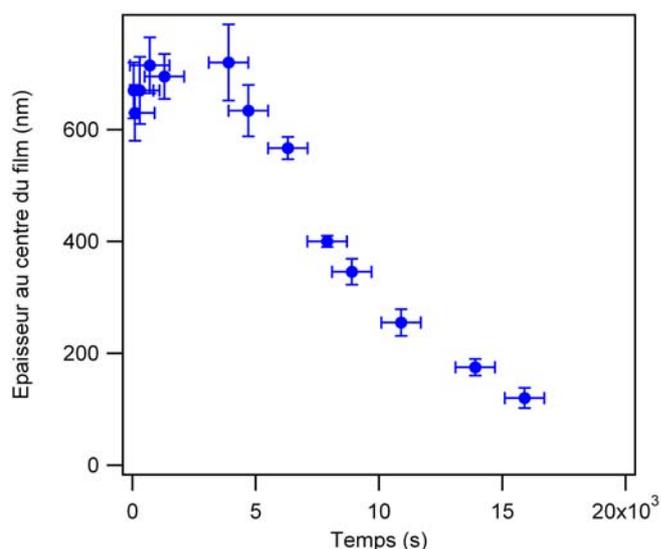


FIG. 4.8: Epaisseur déterminée par colorimétrie au centre du film (même expérience que les résultats présentés sur la figure 4.7). Le temps est compté à partir du maximum de la déformation : les barres d'erreur horizontales indiquent l'incertitude sur ce temps. Les barres d'erreur verticales dépendent principalement de la qualité du profil obtenu par colorimétrie.

quer la première phase de contraction, qui semble non cohérente avec le mouillage observé aux temps longs.

4.3.1 Contraction aux temps courts

4.3.1.1 Evolution du paramètre d'étalement

La première phase de contraction pourrait être la réponse à un paramètre d'étalement négatif. Puisque ce dernier est positif aux temps longs, cela nécessite que le paramètre d'étalement change de signe pendant l'expérience, avec un temps caractéristique de l'ordre de 10^3 s. Le substrat liquide est homogène et peu visqueux : sa tension de surface n'a aucune raison d'être modifiée pendant l'expérience. Les tensions de surface du film, et de l'interface film/bain pourrait éventuellement être modifiées. En effet, la valeur de l'énergie interfaciale du PBD dépend de la fraction en groupements vinyls [135] et on pourrait imaginer qu'une ségrégation des groupements vinyls ait lieu. Cependant, si tel était le cas, nous devrions observer une variation de la tension de surface du PBD sur cette

échelle de temps. Une mesure d'angle de contact d'une goutte de PEO sur un film de PBD nous a permis d'établir que l'angle d'équilibre est atteint en moins de 5 minutes à température ambiante. Cette observation rend peu vraisemblable l'hypothèse d'un changement de signe du paramètre d'étalement sur l'échelle de temps expérimentale.

Par ailleurs, cette hypothèse ne permettrait pas d'expliquer pourquoi la déformation initiale est très grande sur l'eau, alors que l'écoulement semble très lent.

4.3.1.2 Relaxation d'une déformation initiale

Le dépôt du film sur le bain de POE s'effectuant dans les expériences que nous avons menées toujours entre 10 et 15 minutes après le décollage, une interprétation possible de la première phase de contraction pourrait être obtenue en supposant que le film est précontraint sur le substrat.

Considérons un film de polymère à $T \gg T_g$ sur un substrat solide. Si les propriétés du film ne sont pas modifiées par la présence du substrat, alors les contraintes présentes dans le film doivent relaxer avec le temps de reptation. La résultante des contraintes appliquées est alors strictement nulle. Dès que le film est décollé de son substrat dans l'eau, il est soumis à un échelon de contraintes de surface : S_{eau}/h . Cet échelon de contraintes est a priori très faible, car un film posé sur l'eau se contracte très faiblement aux temps longs (voir figure 4.4). Nous faisons l'hypothèse qu'il est faiblement négatif. Lorsque le film est transféré sur le substrat mouillant de PEO, il est soumis à un nouvel échelon de contrainte d'amplitude $(S_{\text{PEO}} - S_{\text{eau}})/h$. Cet échelon est positif car le PBD mouille le PEO. Etant donné que cet échelon de contrainte est supérieur en valeur absolue au premier échelon, le film devrait commencer à se dilater dès le transfert. Or nos résultats montrent que le film continue de se contracter pendant un temps variant entre 10^3 et $5 \cdot 10^3$ s. L'hypothèse d'un film initialement non contraint ne semble donc pas être valide.

Faisons l'hypothèse que le film sur le substrat est soumis à une contrainte σ_0 positive, associée à une déformation ϵ_0 qui ne peut relaxer sur le substrat. Ceci revient à supposer que la fonction de relaxation effective du film sur le substrat ne s'annule pas aux temps longs : l'écoulement est bloqué par la proximité du

substrat. Une telle contrainte pourrait exister à très faible distance du substrat. Si des maillons de la chaîne sont piégés sur ce dernier, l'écoulement peut être bloqué et cette zone de faible portée fortement contrainte (ou déformée). La couche près du substrat jouerait pour le film le rôle d'une sorte de squelette déformé. Lorsque le film est décollé de son substrat, ce squelette doit relaxer, ce qui provoque une forte contraction de l'ensemble du film. Cette contraction se produit selon la fonction de complaisance du système. Le temps terminal du système (6500 s) est comparable au temps de l'expérience. La déformation ϵ_0 n'a donc pas eu le temps de relaxer entièrement au moment du transfert sur le PEO mouillant. Si cette déformation ϵ_0 est suffisamment grande, sa relaxation peut temporairement dominer la réponse en déformation à la contrainte positive associée au mouillage sur le PEO. Si ces hypothèses sont vérifiées, alors elles pourraient conduire à une première phase de contraction avant l'expansion du film lorsque ce dernier est transféré sur le PEO.

Afin d'illustrer le mécanisme que nous proposons, l'histoire simplifiée des contraintes ainsi que les différentes réponses en déformation et leur superposition sont schématisées sur la figure 4.9. Si la déformation initiale est suffisamment grande et la relaxation suffisamment lente, on obtient un maximum pour la déformation après transfert sur le PEO mouillant.

L'interprétation que nous proposons ici est certes très spéculative, mais c'est une des seules explications vraisemblables que nous pouvons proposer pour expliquer le changement de sens de variation de la déformation. Elle suppose l'existence d'une contrainte et d'une déformation non nulles initialement. Les mesures de la déformation initiale, juste après le décollage (voir figure 4.3), permet de donner un ordre de grandeur pour la contrainte associée. On observe une déformation d'environ 150 % pour un film d'épaisseur initiale de 100 nm. Le module élastique pour les temps associés est, d'après la figure 4.1, de l'ordre de 10^3 à 10^4 Pa. On peut donc en déduire que la contrainte initiale serait, au plus, de 10^4 Pa. Remarquons qu'il s'agit d'une contrainte d'équilibre⁷. Le film ne peut cependant être contraint et déformé que très proche de la surface, dans la mesure où, en l'absence de substrat, toutes les contraintes doivent relaxer après le temps de reptation. La contrainte initiale doit par ailleurs être au plus de l'ordre du module élastique

⁷La déformation initiale ne dépend pas du procédé de fabrication, ni du temps de recuit

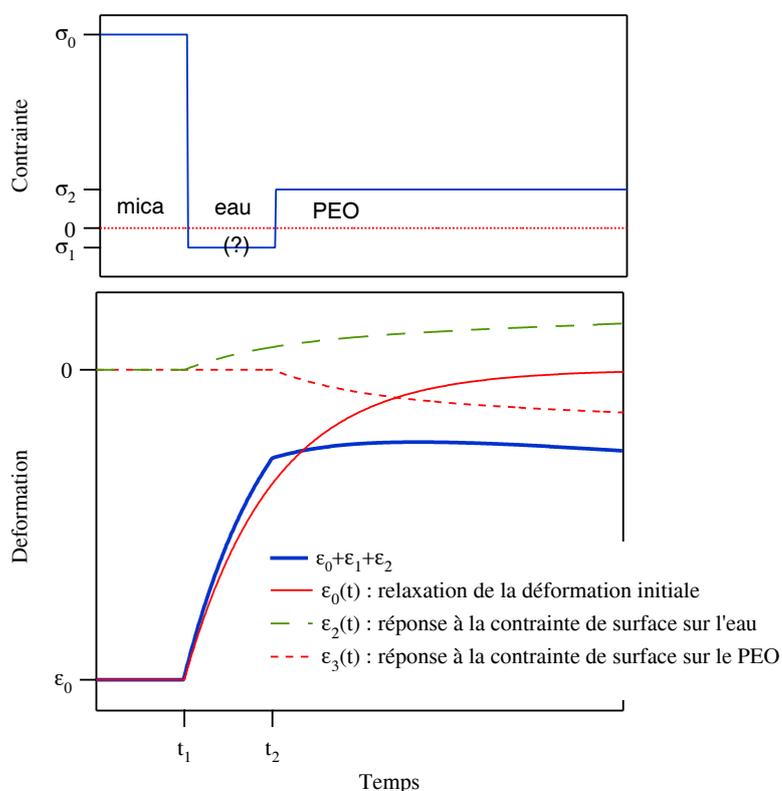


FIG. 4.9: Allure schématique de l'histoire des contraintes appliquées dans l'hypothèse où le film est contraint avant le décollage, avec une contrainte σ_0 et une déformation ϵ_0 . La déformation ϵ_0 relaxe à partir de l'instant t_1 où le film est décollé sur l'eau. La contrainte σ_1 , appliquée par le paramètre d'étalement sur l'eau à l'instant t_1 , implique une réponse en déformation $\epsilon_1(t) = \sigma_1 D(t - t_1)$ qui s'ajoute à la relaxation de σ_0 . Lorsque le film est transféré sur le PEO à l'instant t_2 , il est soumis à un échelon de contrainte $\sigma_2 - \sigma_1$ qui implique la déformation $\epsilon_2(t) = (\sigma_2 - \sigma_1)D(t - t_2)$. La superposition de ces trois déformations est représentée : on obtient un maximum si la déformation ϵ_0 est suffisamment importante.

puisqu'elle serait liée à une anisotropie des chaînes proches de la surface. La valeur de 10^4 Pa suggère donc que cette contrainte s'exerce, pour un film de 100 nm, uniquement sur quelques nanomètres. Cet ordre de grandeur semble plausible : à des distances très proches de la surface, le substrat induirait une conformation des chaînes différentes que celle en volume, ce qui a nécessairement un coût entropique.

La proposition d'interprétation ci-dessus demanderait quelques efforts expéri-

mentaux pour être vérifiée. Si elle se révélait juste, les conclusions sur les chaînes proches de la surface pourraient être les suivantes : l'interface film substrat introduit une déformation non négligeable sur une courte distance, cette déformation ne pouvant relaxer que lorsque le film est libéré de son substrat⁸. Pour le moment cependant, sans disposer d'expériences supplémentaires, nous ne pouvons pas conclure de façon définitive sur le phénomène de contraction puis de dilatation observé expérimentalement.

4.3.2 Mouillage

4.3.2.1 Stabilité du film : lien avec le dé mouillage

Nos observations montrent que le phénomène de mouillage d'un film revêt des caractéristiques très différentes du phénomène de dé mouillage. Dans ce dernier cas, nous avons au cours du chapitre 1 montré que la contrainte correspondant aux forces de surface, appliquées sur les bords du film conduisait à une déformation homogène, et que le dé mouillage d'un film était similaire à une expérience de simple extension. Dans le cas du mouillage, au contraire, les bords se déforment beaucoup plus rapidement que le centre du film. L'épaisseur du film, qui chute dans un premier temps près des bords, tend aux temps plus longs vers une allure parabolique, dont le rayon de courbure au centre du film augmente avec le temps.

Ces observations nous invitent à conclure que l'analyse développée dans le chapitre 1 n'est plus valable dans le cas du mouillage. La principale hypothèse mise en défaut est le fait que les forces de surface puissent être modélisées par une contrainte moyenne d'intensité S/h s'appliquant sur les bords du films. Si ceux-ci ne sont pas stables, il est clair que cette hypothèse n'est pas vérifiée. On peut réussir à comprendre, au moins qualitativement, pourquoi le bord du film n'est pas stable dans le cas du mouillage. Considérons pour cela un bord initialement droit, et envisageons une petite perturbation d'épaisseur effective h_p

⁸Un effet similaire devrait être observé sur le PS recuit sur mica. Les expériences présentés dans le chapitre 1 sont pourtant compatibles avec l'hypothèse que les films de PS sont initialement non contraints. L'ordre de grandeur des contraintes initiales estimés dans le cas du PBD sont très faibles, et si cet ordre de grandeur est conservé dans le cas du PS, les contraintes initiales d'équilibres du PS pourraient être négligeables. Cela expliquerait que l'on n'y soit pas sensible dans les expériences de dé mouillage de films de PS.

de ce bord comme schématisé sur la figure 4.10. Cette perturbation est soumise à une contrainte de l'ordre de S/h_p , qui est donc plus grande en valeur absolue que la contrainte S/h à laquelle est soumis le reste du film. En situation de démouillage, la perturbation s'écoulera en direction du reste du film, soumis à une contrainte plus faible. Cet effet permet d'assurer la stabilité du bord : toute perturbation du bord ne peut croître. En situation de mouillage, en revanche, la perturbation tend à se déformer en s'écartant du reste du film. De plus, en se déformant, l'épaisseur de la perturbation doit diminuer et la contrainte devenir plus grande. La perturbation doit donc croître en situation de mouillage, ce qui permet de montrer qualitativement que le bord est instable. Une analyse de l'écoulement près du bord serait nécessaire pour montrer plus rigoureusement cet effet. Un tel problème, avec des conditions aux limites libres et dans une géométrie délicate à formaliser, semble délicat à traiter. En revanche, les arguments simples ci-dessus permettent d'expliquer de manière satisfaisante cette instabilité.

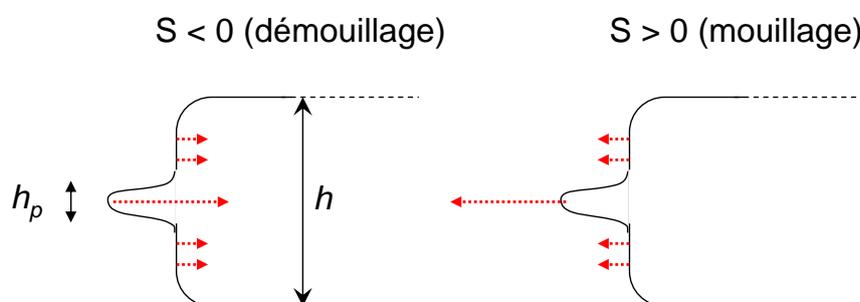


FIG. 4.10: Représentation schématique d'une perturbation du bord du film. La contrainte exercée sur la perturbation est en valeur absolue plus grande que la contrainte moyenne. Dans le cas du démouillage, cette perturbation se résorbe et le bord reste stable, alors que dans le cas du mouillage, cette perturbation croît.

L'observation permet de conforter l'interprétation, dans la mesure où c'est sur ces bords que le film commence à s'écouler et à s'étendre en premier, alors même que le centre du film n'a pas été modifié.

4.3.2.2 Existence d'un film précurseur

Le bord instable donne naissance à un film d'épaisseur relativement faible qui croît à partir du bord. A priori, on peut s'attendre à ce que ce film soit très fin, dans la mesure où il s'étend d'autant plus rapidement qu'il est mince. Le film ne peut pas cependant être infiniment mince, et ressemble fortement aux films précurseurs décrits dans de nombreuses expériences de mouillage. Nous prenons le temps ci dessous de rappeler les principaux travaux effectués sur ce problème.

Les études théoriques et expérimentales portant sur le mouillage liquide/liquide sont beaucoup moins nombreuses que les travaux réalisés sur le mouillage liquide/solide. Néanmoins, certains aspects du mouillage liquide/solide sont une aide importante à la compréhension de ce type de mouillage.

L'étalement d'une goutte de liquide sur un substrat solide suit la loi de Tanner [133] : le rayon R de la goutte augmente comme $t^{1/10}$, et ne dépend pas du paramètre d'étalement. Ce paradoxe s'explique par le fait que l'énergie apportée par le paramètre d'étalement est intégralement consommée dans un film précurseur d'épaisseur nanométrique qui couvre rapidement la surface du solide. Ce film précurseur a été étudié théoriquement par De Gennes [37], et observé à la fois numériquement et expérimentalement [94, 102]. La dynamique d'étalement du film précurseur d'une part, et de la goutte macroscopique d'autre part sont découplées à condition que les échelles d'observation soient suffisamment éloignées, ce qui est le cas avec une goutte millimétrique. Ainsi, ce n'est pas le paramètre d'étalement qui est le moteur de l'étalement de la goutte, mais la gravité ou la capillarité.

L'épaisseur du film précurseur est de l'ordre du nanomètre, voire dans de rares cas de quelques dizaines de nanomètres. A ces échelles, on ne peut plus négliger la portée des forces de surface : l'énergie de surface n'est plus constante et dépend de l'épaisseur du film. On rend compte de cet effet par l'intermédiaire de la pression de disjonction [37, 35] $\Pi(h) = -dP/dh$, où P est l'énergie par unité de surface : lorsque $h \rightarrow 0$, $P = \gamma_s$ et pour $h \rightarrow \infty$, $P = \gamma_{fs} + \gamma_s$ (γ_f , γ_s et $\gamma_{f/s}$ sont les énergies de surface respectives du film, du substrat et de l'interface film/substrat). Les forces de surface tendent à augmenter l'épaisseur du film, tandis que le paramètre d'étalement tend à la diminuer. On aboutit ainsi à une épaisseur d'équilibre e donnée par : $S = P(e) + e\Pi(e)$. Au dessus de cette épaisseur, le film tend à s'étirer

pour augmenter sa surface, et en dessous, il tend à augmenter son épaisseur à cause des forces de surface. Le film précurseur est donc instable pour $h < e$. Si S est faible, l'épaisseur e peut atteindre des valeurs relativement élevées [70, 35].

Sur un substrat liquide, un film précurseur tout à fait similaire existe également. Il a été étudié théoriquement et expérimentalement par Foda et Cox [49], puis théoriquement par Joanny [70]. Dans le cas considéré par les premiers auteurs, un film d'huile sur de l'eau à une dimension, la dissipation a lieu dans le substrat, à l'intérieur d'une couche visqueuse sous le film précurseur. La forme du film précurseur, ainsi que sa dynamique dépendent essentiellement de la forme de $P(h)$ du système considéré. Pour un liquide de Van Der Waals, $P(h)$ ne dépend que des constantes de Hamaker. Pour un film polymère ou pour des liquides plus complexes, l'énergie de surface $P(h)$ est à priori inconnue. Il n'est à priori pas évident de savoir si des termes entropiques liés aux conformations des chaînes près de la surface contribuent de manière significative à $P(h)$. Si tel était le cas, la portée de $P(h)$ pourrait être augmentée avec de très longues chaînes de polymères. Un argument expérimental permet cependant d'indiquer que cette contribution est négligeable [90] : on peut déposer sur un substrat un film d'épaisseur beaucoup plus faible que le rayon de gyration. Si l'entropie des chaînes dominait à ces échelles, les chaînes se sépareraient individuellement afin d'adopter une configuration plus proche d'une chaîne Gaussienne.

Les images que nous avons obtenues sur les films de PBD mouillant un substrat de POE indiquent la présence de ce film précurseur (voir la figure 4.7) : le bord du film n'est plus visible, l'épaisseur devient si faible que le film se confond avec le substrat. Le contraste n'est plus suffisant pour visualiser le film si l'épaisseur est inférieure à 20 nm. Nous ne pouvons malheureusement pas caractériser expérimentalement le profil de ce film précurseur. La connaissance de ce profil pourrait pourtant permettre de déterminer $P(h)$, et sa dynamique de caractériser la viscosité à ces échelles.

4.3.2.3 Etalement d'une goutte macroscopique ou d'un film sur substrat liquide.

Le film précurseur s'étale sous l'action du paramètre d'étalement. Cet étalement est relativement rapide, comme le montre la figure 4.7 : environ 80% du

volume du film s'est étalé en l'espace de $3h$. Même s'il semble délicat de pouvoir déduire de la dynamique d'étalement une caractérisation de la viscosité du film précurseur, il semble intéressant de discuter le moteur de l'étalement complet du film, en le comparant à l'étalement d'une goutte macroscopique.

Les études sur le mouillage liquide/liquide ont concerné des gouttes déposées sur un liquide. La goutte constituant un réservoir pour le développement du film précurseur, ce dernier peut s'étaler sans que la goutte ne s'étale. C'est en général d'autres moteurs (la capillarité ou la gravité) que le paramètre d'étalement qui provoquent l'étalement de la goutte macroscopique. Nous allons tenter de passer en revue les différents mécanismes responsables de l'étalement des gouttes macroscopiques, afin de pouvoir discuter l'étalement du film observé expérimentalement.

En accord avec les expériences sur les gouttes, on peut faire l'hypothèse que l'étalement de la goutte macroscopique est indépendante de l'avancée du film précurseur⁹. Dès lors, le paramètre d'étalement n'a plus d'influence sur l'étalement de la goutte, et c'est soit la capillarité, soit la gravité qui constitue le moteur de l'étalement. La vitesse d'étalement est limitée par la dissipation qui peut être dominante soit dans la goutte, soit dans le substrat. Nous envisageons dans ce qui suit les lois d'échelles des puissances motrices et des puissances dissipatives dans différentes situations expérimentales, pour des gouttes et pour un film (voir la figure 4.11). La comparaison de ces deux énergies permet ensuite d'obtenir la dynamique de l'étalement.

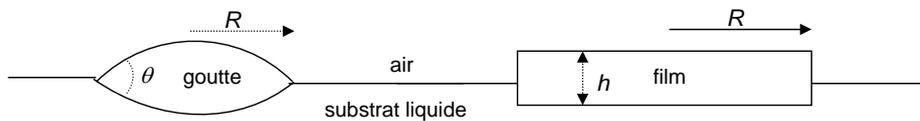


FIG. 4.11: Notations utilisées pour décrire une goutte et un film.

⁹Ceci n'est bien sûr vrai qu'à la condition que les deux échelles de longueur soient vraiment différentes.

Moteur de l'étalement Pour une goutte déposée sur un liquide, l'étalement est provoqué par la gravité si la goutte est suffisamment volumineuse, soit par la capillarité dans le cas contraire. La gravité domine si la taille de la goutte R est supérieure à la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$, où γ est la tension de surface et ρ la masse volumique¹⁰. Pour des gouttes de taille supérieure à l_c , la puissance motrice de l'étalement de la goutte est donnée par $P_g = \rho g \dot{R} V^2 / R^3$ [4], où V est le volume de la goutte. Dans le cas d'une goutte plus petite que la longueur capillaire, la capillarité domine. On peut en rendre compte par une force par unité de longueur sur le bord de la goutte qui vaut $\gamma(1 - \cos \theta) \simeq \gamma \theta^2 / 2$ [4], où θ est l'angle de la lentille. La puissance motrice associée à cette force vaut donc $P_c = \gamma \theta^2 R \dot{R}$, que l'on peut réécrire en utilisant le fait que $\theta \simeq V / R^3$, sous la forme $P_c \simeq \gamma \dot{R} V^2 / R^5$.

Dans le cas d'un film et non d'une goutte, la puissance associée à la gravitation vaut toujours $P_g \sim \rho g \dot{R} V^2 / R^3$. La puissance de la force capillaire est en revanche modifiée : en effet, le seul excédent de surface est lié au bord du film et est de l'ordre de Rh , la puissance associée à la capillarité vaut alors $P_c \sim \gamma \dot{R} V / R^2$. On peut en déduire que la gravité dominera non pas lorsque $R > l_c$, mais lorsque $\sqrt{hR} > l_c$. La conséquence est que pour un film très mince, la gravité sera toujours négligeable par rapport à la capillarité.

La capillarité elle-même est extrêmement faible pour un film présentant un grand rapport d'aspect. L'énergie disponible pour provoquer l'écoulement du film est en effet de l'ordre de $\gamma h R$ soit 10^{-11} J. Aux temps longs, la forme est parabolique, et l'énergie de surface résultante est de l'ordre de γh^2 . L'énergie de surface est donc beaucoup plus faible, et est négligeable par rapport à l'énergie capillaire disponible au début du mouillage. On peut en déduire que les forces capillaires

¹⁰Il ne s'agit pas véritablement de la tension de surface de la goutte mais d'une tension de surface effective γ , rendant compte des deux interfaces : air/goutte (γ_1) et goutte/substrat (γ_2). En effet, contrairement au cas d'une goutte posée sur un substrat solide, la forme de la goutte n'est pas une calotte sphérique, mais une lentille (les deux interfaces sont des calottes sphériques). Joanny [70], puis Brochard *et al* [21] ont montré que le problème était équivalent à celui d'une goutte posé sur un solide à condition de travailler avec une tension de surface effective γ donnée par $\gamma^{-1} = \gamma_1^{-1} + \gamma_2^{-1}$. De même, la masse volumique ρ est également une masse volumique effective, dépendant de la masse volumique de la goutte ρ_g et de celle du substrat ρ_s : $\rho = \rho_g (1 - \rho_g / \rho_s)$

ont travaillé pour aplatir le film.

Dissipation L'étalement est limité par la dissipation, qui peut être dominante soit dans le film, soit dans le substrat.

La dissipation visqueuse dans la goutte (ou dans un film) s'exprime comme $P_{dg} \sim \eta_f V \left(\dot{R}/R \right)^2$, où η_f est la viscosité de la goutte. La dissipation dans le substrat, liée à l'écoulement provoqué par l'étalement du film dépend de la profondeur sur laquelle s'étend l'écoulement créé. Trois distances caractéristiques sont à priori en jeu : le rayon R de la goutte, l'épaisseur L du substrat, et l'épaisseur de la couche visqueuse $\sqrt{\nu t}$, où ν est la viscosité cinématique du substrat. En notant d la plus petite de ces trois longueurs, la dissipation dans le substrat s'écrit : $P_{ds} \sim \eta_s \left(R\dot{R} \right)^2 / d$, où η_s est la viscosité du substrat. Notons que ces deux dissipations s'expriment de la même façon dans le cas d'une goutte ou d'un film. Le rapport des deux puissances permet de dissocier les deux cas : si $\frac{\eta_f}{\eta_s} V d / R^4 > 1$ alors la dissipation dans la goutte (ou le film) domine la dissipation dans le substrat.

Dans notre cas expérimental, d correspond à R . Le nombre sans dimension défini ci-dessus est alors simplement le rapport entre le rapport d'aspect R/h de la goutte ou du film et le rapport des viscosités. Ainsi, pour les films que nous étudions, et pour lesquels le rapport d'aspect est de l'ordre de 10^4 , la viscosité dans le film domine toujours celle dans le substrat, car le rapport des viscosités entre le polymère et le substrat est supérieur à 10^4 .

L'énergie totale dissipée par l'écoulement est de l'ordre de $\eta h R^2 / \tau^2$, où τ est un temps caractéristique de la décroissance de l'épaisseur du film. Il est intéressant de comparer l'ordre de grandeur obtenu avec l'ordre de grandeur de l'énergie capillaire disponible. Le rapport de l'énergie dissipée à l'énergie capillaire disponible conduit au nombre sans dimension $\eta R / \gamma \tau^2$. Avec $\eta \sim 10^7$ Pa.s, $\gamma \sim 10^{-1}$ mJ/m², $R \sim 1$ mm, et $\tau \sim 10^3$ s, ce nombre vaut 1. Ce serait alors la capillarité qui serait le moteur de l'écoulement du film volumique. Il est cependant délicat de donner une valeur numérique pour τ , dans la mesure où le temps caractéristique dépend de la position sur le film : ce temps est beaucoup plus court sur les bords qu'au centre. Ce temps intervenant au carré, il est possible que le nombre ci-dessus soit plus grand que 1. Si ce nombre est plus grand, cela signifie que le

paramètre d'étalement participe également à l'étalement du film, et pas simplement à celui du film précurseur. La comparaison grossière de ces deux énergies ne nous permet pas de conclure.

Dynamique d'étalement d'une goutte La dynamique de l'étalement s'obtient facilement en compensant la puissance motrice avec la puissance dissipée du cas expérimental considéré.

Jusqu'à présent, différentes situations ont été envisagées expérimentalement. Bacri *et al* ont étudié le mouillage de gouttes de PDMS à la surface de mélanges d'eau et de glycérol [4]. Dans leur situation expérimentale, la dissipation a lieu dans la goutte. Aux temps courts, lorsque le rayon est petit devant la longueur capillaire, ils ont pu vérifier la loi d'échelles donnée par la compensation entre la puissance dissipée dans la goutte (P_{dg}) et la puissance capillaire (P_c) : $R \sim t^{1/4}$. Ils observent ensuite une transition vers un régime gravitationnel (donné par la compensation entre P_{dg} et P_g) : $R \sim t^{1/2}$.

Les expériences de Fraaije et Cazabat [52] portent elles aussi sur des gouttes de PDMS sur des mélanges eau/glycérol. Dans leur cas, la viscosité de la goutte était plus faible et ils ont pu montrer que la dissipation dominante se produisait dans le substrat, avec pour épaisseur de contrôle la profondeur du substrat. Pourtant les auteurs n'observent pas les lois d'échelles attendues d'après les expressions de P_{ds} et de P_g : $R \sim t^{1/6}$, en effet, ils obtiennent expérimentalement des lois de croissances en $R \sim t^{0.4}$. Les auteurs interprètent ce désaccord en considérant l'existence du film précurseur. En effet, contrairement à Bacri *et al* qui visualisent les gouttes à l'aide d'une caméra, ils observent l'étalement de la lentille par une méthode interférométrique, sensible sur les bords de la goutte, sur des épaisseurs allant de 100 nm à 1 μm . La puissance motrice pour le film précurseur varie comme $S\dot{R}R$, et la dissipation restant inchangée, on obtient une loi de croissance en $R \sim t^{1/2}$ pour le film précurseur. Le fait d'observer une loi expérimentale située entre la prédiction pour le précurseur et la prédiction pour la goutte macroscopique motive l'interprétation donnée par les auteurs : la gamme d'épaisseur située entre 100 nm et 1 μm doit correspondre à la transition entre le film précurseur et la goutte macroscopique.

Étalement d'un film visqueux Pour les films très visqueux que nous avons étudiés, il ne semble pas évident de conclure sur la dynamique. En effet, la forme du film est progressivement modifiée, ce qui complique l'analyse et l'obtention de lois d'échelles. Qui plus est, toutes les lois d'échelles obtenues se fondent sur l'hypothèse que le volume de la goutte ou du film se conserve : on néglige le volume du film précurseur. Si cette hypothèse peut être valide aux début du phénomène, elle devient de moins en moins valide au fur et à mesure que l'épaisseur au centre du film diminue. Pour le dernier profil représenté sur la figure 4.7, il apparaît que la majorité du volume initial est dans le film précurseur.

En nous basant sur l'ordre de grandeur de la zone intermédiaire entre le film précurseur et la goutte macroscopique estimé par Fraaije et Cazabat, nous serions tentés de conclure que notre expérience se situe entièrement dans la zone intermédiaire. Ceci est conforté par le fait que le volume du film semble avoir disparu quasiment entièrement dans le film précurseur.

Ces arguments remettent en cause le rôle de la capillarité pour l'étalement du film : en effet, si on se situe dans la zone intermédiaire, on ne peut plus dissocier le film précurseur du reste du film : l'énergie apportée par le paramètre d'étalement doit également servir à aplatir le film pour disposer du volume suffisant pour couvrir la surface du substrat. Même si l'ordre de grandeur déterminé plus haut semblait correct, il repose sur l'hypothèse d'une dissociation entre le film précurseur et le reste film, et n'est donc pas strictement valide dans le cas expérimental considéré. Une description plus fine de la forme du film pourrait peut-être résoudre le problème, mais il convient de signaler la relative complexité de la modélisation de cette expérience.

Avancée du film précurseur En considérant que l'épaisseur e du film précurseur est constante on peut obtenir une mesure très grossière de l'avancée du film précurseur à partir de la mesure de l'épaisseur h au centre. On suppose pour cela que la variation d'épaisseur au centre du film est gouvernée par l'avancée du film précurseur. Le volume du film précurseur eR_p^2 est alors de l'ordre de $(h_0 - h)R_0^2$, où h_0 et R_0 sont les épaisseurs et tailles respectives du film au début du mouillage. Avec ce modèle grossier, R_p^2 varie donc comme $h - h_0$. Or, nous avons déjà mentionné que l'on s'attend à ce que le film précurseur s'étende sui-

vant $R_p^2 \sim S/\eta t$. Sous ces hypothèses, on prévoit donc que l'épaisseur au centre diminue linéairement avec le temps :

$$h_0 - h(t) \sim \frac{Se}{\eta R_0^2}. \quad (4.1)$$

La figure 4.8 montre l'évolution mesurée de l'épaisseur au centre. On observe une variation linéaire en première approximation qui semble donc compatible avec la loi de variation présentée ci-dessus. La variation d'épaisseur que l'on peut estimer à partir des données de la figure 4.8 est de $4 \cdot 10^{-11}$ m/s. Avec une épaisseur effective pour e de 10 nm, la valeur en volume de 10^7 Pa.s pour la viscosité, et un paramètre d'étalement de 10 mJ/m², on obtient une valeur de 10^{-11} m/s pour le coefficient directeur de l'épaisseur avec le temps. Avec beaucoup de précautions, étant données les approximations effectués, nous concluons que nos résultats expérimentaux semblent cohérents avec l'avancée d'un film précurseur tel que décrit dans la littérature et rappelé ci-dessus. Le fait d'obtenir un accord satisfaisant en ordre de grandeur ainsi que sur la variation attendue de l'épaisseur au centre nous permet de rejeter avec un peu plus de poids l'hypothèse selon laquelle la capillarité gouverne l'étalement. Il semble que ce soit bien le film précurseur qui provoque l'aplatissement du film.

4.4 Conclusions

L'étude d'un autre système : le PBD sur un substrat de PEO a conduit à des résultats inattendus.

Pour ce système, le paramètre d'étalement est positif et un mouillage est observé aux temps longs. Ce phénomène se révèle de nature différente de celle du démouillage de films minces. Autant ce dernier était particulièrement simple, autant le mouillage est une situation beaucoup plus compliquée à décrire. Un paramètre d'étalement positif déstabilise en effet le bord du film, et un film précurseur très mince croît rapidement. Le film de départ se vide ainsi petit à petit dans le film précurseur, en commençant par les bords.

Même si beaucoup de travail expérimental et théorique serait nécessaire pour résoudre le problème posé par l'étalement d'un film sur substrat liquide, la discussion des phénomènes observés ainsi que la variation de l'épaisseur au centre

nous ont permis de conclure que les films étudiés se situaient dans une région intermédiaire entre le film précurseur et les gouttes macroscopiques étudiées ces trente dernières années. Il semble que ce soit effectivement le développement du film précurseur qui provoque l'aplatissement progressif du film de départ.

La précision relative de nos mesures et les manques de reproductibilité que nous avons rencontrés nous empêchent d'aller plus loin dans l'analyse de ce phénomène. La mesure du profil et de la dynamique de l'étalement du film précurseur permettraient d'obtenir des données sur la viscosité en milieu très confiné et sur la pression de disjonction. Pour y parvenir, il semble nécessaire de développer des outils expérimentaux permettant de mesurer des profils à des épaisseurs inférieures à 20 nm.

Enfin, l'existence de la phase de contraction du film qui précède le mouillage reste en partie énigmatique. Nous émettons dans ce chapitre une hypothèse qui pourrait rendre compte des observations. Le film de polymère, même très au dessus de T_g , serait déformé à des distances proches du substrat, et ne pourrait pas relaxer cette déformation. Nous avons vérifié qu'il s'agissait d'un phénomène à l'équilibre, différent a priori donc des contraintes résiduelles qui étaient l'objet du chapitre précédent. Des expériences complémentaires sur le PBD seraient évidemment nécessaires pour confirmer l'interprétation que nous proposons. Si notre hypothèse est pertinente, il semblerait très intéressant d'envisager d'autres systèmes polymère/substrat pour tenter d'apporter des éléments de réponses à la question sous-jacente : quel est l'état d'équilibre d'un système polymère à faible distance de la surface ?

Chapitre 5

Autres phénomènes observés lors du démouillage

Les expériences de démouillage sur films minces et ultraminces ont été décrites et discutées en détail dans les deux premiers chapitres. Certains aspects de ces expériences n'ont pas été évoqués jusqu'à présent et nécessitent pourtant d'être mentionnés.

Dans certaines conditions, des trous s'ouvrent spontanément dans les films de PS qui démouillent. Les conditions dans lesquelles s'ouvrent ces trous ne sont pas clairement identifiées, et le mécanisme conduisant à leur apparition reste à l'heure actuel relativement obscur. Nous décrivons dans la première partie de ce chapitre ce phénomène et présentons une analyse des hypothèses que nous avons envisagées pour l'expliquer. Aucune d'elles n'est cependant pleinement satisfaisante.

Nous présentons ensuite quelques écarts à la déformation uniforme des films. Dans certains cas en effet, on observe la formation d'un bourrelet pendant le démouillage sur substrat liquide. Les bourrelets formés sont de très faible amplitude. Ce phénomène du second ordre reste cependant délicat à expliquer, même s'il semble qu'il soit dû à des hétérogénéités de température.

5.1 Ouverture de trous

5.1.1 Résultats expérimentaux

5.1.1.1 Description

Expérimentalement, on peut observer une ouverture spontanée de trous, conjointement à la rétractation globale du film. La figure 5.1 en montre un exemple. Les trous s'ouvrent et grandissent, modifiant de manière très importante la forme du film. Ce phénomène se produit uniquement à haute température, pendant le régime visqueux. Aucune systématique n'a été observée : la majeure partie des échantillons se contractent sans que des trous n'apparaissent. Notons tout de même que ce phénomène se produit principalement pour des films dont l'épaisseur initiale est inférieure à 100 nm. Par ailleurs, il est important de souligner que tous les films découpés sur un même échantillon se comportent de la même manière : des trous apparaissent systématiquement ou n'apparaissent pas. Cette observation indique que l'origine de l'ouverture des trous est liée à la préparation des échantillons.

5.1.1.2 Croissance des trous.

On observe que les trous croissent systématiquement. Lorsqu'ils sont près d'un bord, ils déforment considérablement la forme du film. La figure 5.2 présente deux exemples de cinétique d'ouverture, l'un initialement près d'un bord, l'autre situé approximativement au centre. Le trou situé près du bord s'ouvre beaucoup plus rapidement que le trou au centre. L'étude de la cinétique d'ouverture des trous doit donc en principe se faire en fonction de la distance au bord. Il s'agit d'une étude relativement complexe, qui demanderait un effort expérimental conséquent. Nous nous contentons de résultats qualitatifs mais cherchons par la suite à comprendre pourquoi les trous se forment et pourquoi leur rayon croît avec le temps.

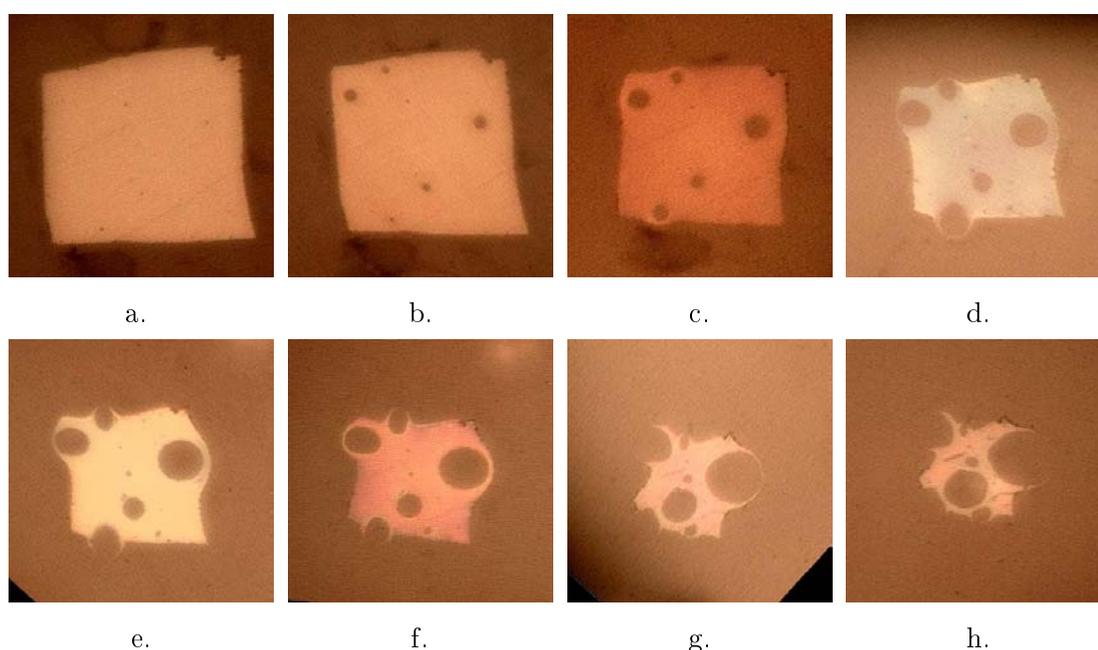


FIG. 5.1: Film de PS1406, d'épaisseur initiale de 70 nm et démouillant à 418K sur du glycerol. Images du film à différents instants : a. 5s, b. 60s, c. 170s, d. 430s, e. 630s, f. 960s, g. 2000s, h. 3600s.

5.1.2 Discussion

5.1.2.1 Formation des trous

Stabilité d'un film sous contrainte. Thomas Vilmin a récemment étudié la stabilité d'un film soumis à une contrainte et a montré que des trous devaient s'ouvrir dès que cette contrainte est suffisamment grande [137]. Le mécanisme est lié à de faibles perturbations de la surface qui provoquent une diffusion des chaînes vers les zones moins contraintes. Cette déstabilisation a lieu dans le cas d'une contrainte négative ou positive. Cependant, les contraintes considérées sont des contraintes qui relaxent pendant le mécanisme d'ouverture. Dans le cas de nos expériences, la contrainte à laquelle est soumis le film ne relaxe pas, et tend à le comprimer. Elle stabilise donc le film. On peut montrer en adaptant le modèle de Vilmin qu'un film soumis à une contrainte compressive constante est stable pour des ordres de grandeurs raisonnables. On en déduit que la formation de trous dans les films démouillant sur substrat liquide ne peut être attribuée au

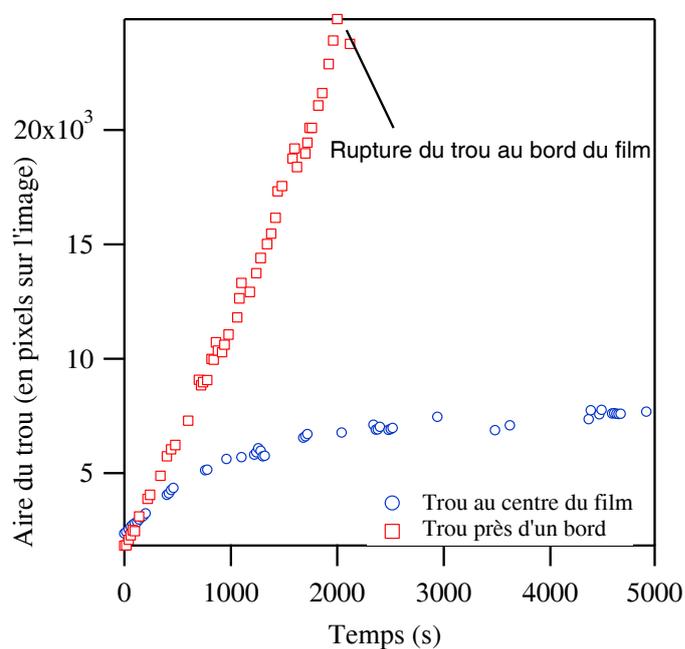


FIG. 5.2: Aire d'un trou formé près du bord, en comparaison avec un trou formé au centre, lors du démouillage d'un film de PS286 d'épaisseur initiale 75 nm et démouillant à 410K. L'aire initiale du film est de $1.2 \cdot 10^3$ pixels. Les deux trous se forment simultanément, après 270 s pour le trou près du bord, et 305 s pour le trou au centre. Le temps $t = 0$ est fixé à ces instants pour chacun des deux trous.

mécanisme de déstabilisation proposé par Vilmin.

Ouverture de trous pendant le recuit. Le fait que des trous se forment uniquement sur certains échantillons indique que l'origine de la formation des trous est liée à la fabrication des films.

Certains films, en particulier lorsqu'ils sont fins (plus fins que 100 nm) présentent en effet des trous comparables à ceux visibles sur la figure 5.1, avant même le démouillage. Ces trous se sont donc nécessairement formés pendant le recuit. Même en diminuant le temps de recuit à quelques heures, certains échantillons continuent de présenter des trous. Nous n'avons pas réussi à établir de manière univoque quelles étaient les conditions de formation des trous.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la formation de trous pendant le démouillage. La première réside dans le fait que le PS sur le mica est en situation de démouillage. Un paramètre d'étalement négatif pourrait en effet conduire à la formation de trous. Cependant, nous devrions dans ce cas observer de manière systématique la formation de trous, pendant des longs recuits.

La deuxième hypothèse pourrait conduire à des ouvertures de trous de manière plus aléatoire. Vilmin a montré que des films de polymères contraints au dessus de T_g étaient instables [137], et Reiter *et al* ont mis en évidence expérimentalement que les contraintes résiduelles dans des films très minces étaient un moteur de l'ouverture des trous [111]. Or, nous avons montré au chapitre 3 que les films issus du spin coating étaient fortement contraints initialement, et que ces contraintes relaxaient pendant le recuit. Il serait donc possible que des trous s'ouvrent en raison des contraintes résiduelles présentes dans le film initialement. Reiter *et al* observent que des recuits à $T < T_g$ permettent à ces contraintes de relaxer et réduisent le nombre de trous qui s'ouvrent à haute température. L'ouverture de trous dans les films ultraminces que nous observons pendant le recuit pourrait alors dépendre du temps passé à basse température, c'est à dire pendant la montée en température du début de la procédure de recuit. Cette montée en température n'étant pas vraiment contrôlée dans nos expériences, l'hypothèse développée ci-dessus pourrait expliquer le manque de reproductibilité constaté sur l'ouverture de trous dans des films ultraminces. En effectuant un pré-recuit de 24h à 85° C, avant un recuit à plus haute température, nous n'avons pas observé de formation de

trous. Ce résultat devrait cependant être confirmé par des mesures systématiques.

Pour résumer cette discussion, il semble que la formation de trous dans les films pendant le démouillage soit initiée pendant la phase de recuit sur substrat solide. L'origine de ces trous pourrait être liée aux contraintes résiduelles issues du spin-coating, mais des études complémentaires sont nécessaires avant de pouvoir conclure sur cet effet.

5.1.2.2 Croissance des trous

Si la formation des trous peut être expliquée par leur initiation pendant le recuit, leur croissance pendant le démouillage constitue un paradoxe. Afin de le mettre en évidence, nous envisageons la déformation d'un film troué.

Film élastique troué On considère un film élastique de petite épaisseur soumis à une pression extérieure p_0 sur ses bords extérieurs. A l'intérieur du film, on suppose qu'il existe un trou soumis à la pression p_1 . On fait dans ce qui suit l'hypothèse de contrainte plane, compte tenu de la très petite épaisseur du film.

Dans le cas où $p_0 = p_1$, la déformation reste uniforme, et est affine¹. Dans ce cas on prévoit donc qu'un trou existant se contracte. Le problème élastique se transpose sans difficulté au problème visqueux, il suffit en effet de remplacer les déformations par les taux de déformations et le module élastique par la viscosité.

Dans le cas d'un film d'épaisseur uniforme déposé sur un substrat liquide, on s'attend à ce que la même contrainte S/h s'applique à l'extérieur du film et sur le trou. On devrait donc observer une contraction des trous, et non une croissance de ces derniers. Or, les trous grandissent systématiquement, ce qui laisse à penser qu'une contrainte $p_1 > p_0$ s'applique sur le bord du film.

Film élastique troué soumis à une surpression Envisageons dans un premier temps le cas géométriquement simple d'un trou centré de rayon α à l'intérieur

¹Pour justifier cette affirmation, on peut considérer un film sans trous, soumis à la pression p_0 . Les contraintes planes dans le films sont alors uniformes et égales à p_0 . Si maintenant on fabrique un trou en remplaçant la matière par la même pression p_0 , les conditions aux limites pour la contrainte sont compatibles avec la solution uniforme. Les contraintes planes restent donc égales à p_0 . Par suite, la déformation est affine.

d'un film circulaire de rayon 1. Les distances sont normalisées par le rayon du film, les contraintes par p_0 , les déformations et les déplacements par E/p_0 , où E est le module élastique.

Les conditions aux limites pour la contrainte sont :

$$\sigma_{rr}(r = 1) = -1 \quad \sigma_{rr}(r = \alpha) = -(\Delta p + 1). \quad (5.1)$$

Compte tenu des équations de l'équilibre, on obtient les solutions suivantes [134] :

$$\sigma_{rr} = -\frac{\alpha^2 \Delta p}{1 - \alpha^2} \frac{1}{r^2} + \frac{(1 + \Delta p) \alpha^2 - 1}{1 - \alpha^2} \quad (5.2)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\alpha^2 \Delta p}{1 - \alpha^2} \frac{1}{r^2} + \frac{(1 + \Delta p) \alpha^2 - 1}{1 - \alpha^2} \quad (5.3)$$

Le déplacement radial u est alors donné par $\epsilon_{\theta\theta} = u/r$, où $\epsilon_{\theta\theta} = \sigma_{\theta\theta} - \nu\sigma_{rr}$. On obtient (avec $\nu = 1/2$) :

$$u = \frac{3}{2} \frac{\alpha^2 \Delta P}{(1 - \alpha^2) r} + \frac{r (1 + \Delta P) \alpha^2 - 1}{2 (1 - \alpha^2)} \quad (5.4)$$

On s'intéresse à la déformation du trou : celui-ci va s'agrandir si $u(r = \alpha) > 0$. Cette condition conduit à :

$$\Delta p > \frac{1 - \alpha^2}{3 + \alpha^2} \quad (5.5)$$

Pour un petit trou ($\alpha \rightarrow 0$), le trou va s'agrandir si $\Delta p > 1/3$. Notons que, quelque soit la taille du trou, le film se contracte pour la surpression critique calculée ci-dessus. En effet, le déplacement du bord du film (en $r = 1$) est négatif : $u(r = 1) = -3/2(1 - \alpha^2)/(3 + \alpha^2)$.

La surpression nécessaire à la croissance du trou est une fonction décroissante de α : pour $\alpha = 1/2$ par exemple, la surpression critique en dessus de laquelle le trou s'agrandit vaut 0.23.

On déduit de cette analyse que le trou s'ouvre à condition qu'il existe une surpression s'exerçant sur le trou, et qu'elle corresponde à une fraction non négligeable de la contrainte s'appliquant sur l'extérieur du film.

Croissance d'un trou près d'un bord. Près d'un bord, la surpression nécessaire à l'ouverture d'un trou doit diminuer. A la limite d'une couronne élastique de faible largeur ($\alpha \rightarrow 1$), la surpression critique tend vers zéro. Un trou situé

près du bord doit donc s'ouvrir beaucoup plus facilement, ce qui est le cas expérimentalement (voir la figure 5.2). Une confirmation de cet effet est obtenue en considérant la déformation d'un trou excentré dans un film élastique soumis à une surpression Δp . La solution analytique de ce problème² peut être trouvée dans le livre de Timenshenko [134], p. 199. Les figures 5.3 et 5.4 présentent les résultats des calculs et montrent l'influence de la distance δ au bord du trou. Pour la même surpression critique, le trou situé plus près du bord croît plus que l'autre trou. On constate que les formes des films troués observées (voir la figure 5.1) ressemblent fortement à celles obtenues dans le cas d'un trou soumis à une surpression et situé près d'un bord : dès lors que le rayon du trou est de l'ordre de grandeur de la distance le séparant du bord, l'ouverture du trou déforme le bord.

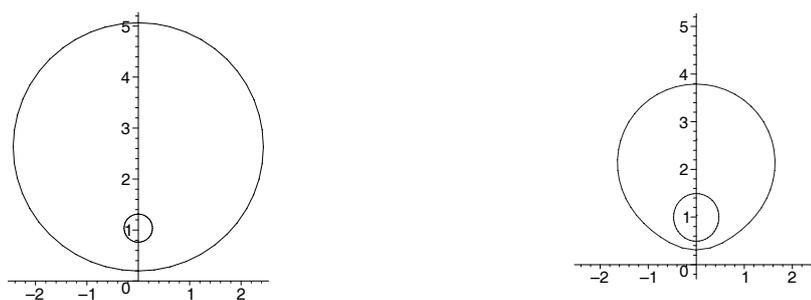


FIG. 5.3: Gauche : film non déformé ($R_0 = 2.4$, $R_1 = 0.27$, $\delta = 1.6$). Droite : allure de la déformée pour $\Delta p = 1$.



FIG. 5.4: Gauche : film non déformé ($R_0 = 2.4$, $R_1 = 0.27$, $\delta = 2.0$). Droite : allure de la déformée pour $\Delta p = 1$.

²La solution analytique fait intervenir des coordonnées curvilignes et ne présente que peu d'intérêt dans le cadre de cette discussion.

On peut donc conclure que les expériences dans lesquelles des trous s'ouvrent et croissent présente toutes les caractéristiques d'une surpression qui s'appliquerait sur le bord du film. La valeur de $1/3$ pour la surpression critique correspond au cas d'un trou infiniment petit, et cette valeur est plus faible dans la pratique. Près d'un bord, une petite surpression peut conduire à la croissance d'un trou. Néanmoins, la surpression nécessaire est toujours du même ordre de grandeur que la pression extérieure.

Dans ce qui suit, nous envisageons deux origines à priori possible pour cette surpression. Ni l'une ni l'autre ne se révèle pourtant suffisamment pertinente.

Variations d'épaisseur La contrainte exercée par les surfaces sur le film étant donnée par S/h , l'épaisseur fixe la pression appliquée : si l'épaisseur au niveau du trou est plus faible que celle sur les bords, une surpression s'applique sur le trou, et pourrait entraîner sa croissance.

La surpression nécessaire étant de l'ordre de $1/3$ de la contrainte appliquée sur l'extérieur, il faudrait une variation d'épaisseur relativement grande : au minimum 20%. Or les films sont uniformes à moins de 20% près, ce qui est confirmée par l'uniformité de la couleur des films. Les hétérogénéités d'épaisseur sont au plus de l'ordre de 5% sur les films qui démouillent. Les variations d'épaisseur ne semblent donc pas suffisantes pour expliquer la formation de trous.

Paramètre d'étalement On peut penser que la surface du liquide à l'intérieur du trou est différente de celle à l'extérieur. En effet, lorsque le trou s'ouvre, une nouvelle surface est créée. Les impuretés qui existent sur la surface du glycérol à l'extérieur du film ne peuvent pas facilement rejoindre cette nouvelle surface. A l'intérieur du trou, la tension de surface du liquide pourrait donc être différente de la tension à l'extérieur. Par ailleurs le paramètre d'étalement résulte d'un bilan de tensions de surface et peut donc varier sensiblement, même si la tension de surface n'est que faiblement modifiée. Cet effet pourrait donc à priori conduire à une surpression sur le trou.

Afin de tester cette hypothèse nous avons découpé un trou dans un film avant le décollage, afin d'obtenir un film troué avant le dépôt sur le bain de glycérol chauffé. Nous observons dans ce cas que le trou s'ouvre également, avant de

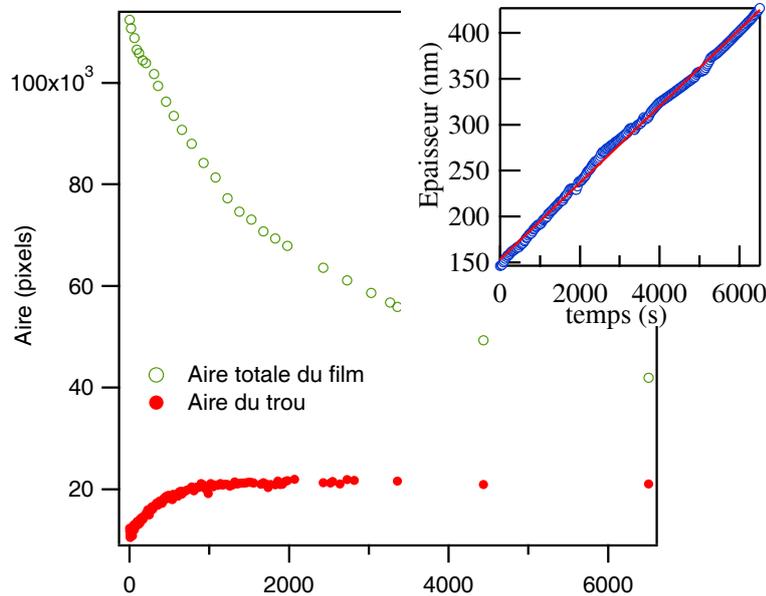


FIG. 5.5: Film de PS286, d'épaisseur initiale de 140 nm, démouillant à 410 K. Un trou a été découpé préalablement au dépôt du film sur le bain de glycérol chauffé. La figure montre les variations de l'aire du trou et de l'aire totale du film. En insert, l'épaisseur effective, calculée à partir de l'aire totale est représentée. La variation d'épaisseur est linéaire avec le temps, et vaut $4 \cdot 10^{-11}$ m/s.

saturer. La figure 5.5 montre l'évolution de la surface du trou conjointement à celle de la surface du film. Pour cette expérience, il n'y a pas création d'une nouvelle surface de liquide, et pourtant le trou croît au lieu de se contracter. On peut en déduire que ce n'est pas une différence de paramètre d'étalement entre l'extérieur et l'intérieur qui peut expliquer la croissance des trous.

5.1.2.3 Dynamique globale

Malgré la présence de trous, l'épaisseur reste uniforme en première approximation. Pourtant la déformation n'est plus affine, et on pourrait s'attendre à ce que la déformation verticale soit modifiée. Dans le cas d'un problème à contrainte plane, on démontre que [82] : $\Delta(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0$. La somme des contraintes planes est donc harmonique. Par conséquent, le taux de déformation verticale $\dot{\epsilon}_{zz}$ est

elle aussi harmonique puisque $\dot{\epsilon}_{zz} = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/\eta$. On en déduit que l'augmentation d'épaisseur doit être plus grande sur le bord des trous, à cause de la surpression, mais que les variations de la déformation verticale restent faible.

Par ailleurs, les contraintes de surface sont inversement proportionnelles à l'épaisseur. Donc, si l'épaisseur sur le bord du trou augmente plus rapidement que sur l'extérieur du film, la surpression diminue au cours du temps. Cet effet pourrait expliquer pourquoi, lorsqu'ils ne sont pas près du bord, les trous croissent mais leur rayon sature aux temps longs (voir les figures 5.2 et 5.5).

L'épaisseur effective du film, que l'on détermine par la mesure de la surface (l'aire totale diminuée de l'aire du trou), augmente linéairement avec le temps, comme le montre l'insert de la figure 5.5. On obtient donc un résultat similaire à ce qui se produit en l'absence de trous. Qui plus est, la valeur de \dot{h} est en accord avec la valeur de $|S|/\eta$ obtenu dans les mêmes conditions mais sans trous (voir le chapitre 1). Ainsi, même avec une surpression sur le trou, la dynamique globale du film que l'on peut caractériser en déterminant une épaisseur effective est donc très peu modifiée.

Le fait que la surpression ait un faible effet sur l'épaisseur effective s'explique en remarquant que la moyenne est effectuée sur toute la surface du film. Par conséquent, le poids relatif de l'épaisseur sur l'extrémité du film est donc beaucoup plus important que celle sur le bord du trou³. Aussi, l'ouverture de trous dans un films ne modifie qu'au second ordre la variation de l'épaisseur effective avec le temps.

³Pour illustrer cette affirmation, on considère le cas d'un film circulaire et d'un trou centré dont le rayon vaut α fois celui du film. En notant h_e l'épaisseur sur l'extérieur et h_t l'épaisseur sur le bord du trou, la solution du problème harmonique conduit à $h(r) = h_e + (h_t - h_e) \ln(r)/\ln \alpha$. Pour $\alpha = 1/2$, l'épaisseur moyenne sur la surface vaut $0.71h_e + 0.29h_t$. Le poids de l'épaisseur extérieure est donc plus grand que celui de l'épaisseur du trou. Si le trou est plus petit, l'épaisseur extérieure a encore un poids plus grand. Comme h_t reste peu différent de h_e , l'épaisseur effective calculée par la mesure de l'aire doit varier sensiblement de la même manière, avec ou sans trous, ce que nous avons pu vérifier expérimentalement.

5.1.3 Conclusions

Les trous qui se forment de manière non systématique dans les films minces qui démouillent sur un substrat liquide restent inexplicables. Il semble que leur formation soit initiée pendant le recuit sous l'effet de la relaxation des contraintes résiduelles. Leur croissance en revanche pose un vrai problème : aucune des hypothèses que nous avons imaginées ne peut raisonnablement expliquer pourquoi un trou s'ouvre pendant que le film se contracte. Nous avons identifié que cela devait être lié à l'existence d'une surpression sur le trou par rapport à la contrainte extérieure, mais l'origine de cette contrainte additionnelle reste mystérieuse.

5.2 Bourrelets

Les phénomènes de démouillage s'accompagnent généralement d'un bourrelet dans lequel est stockée la matière au fur et à mesure qu'une flaque se rétracte ou qu'un trou s'ouvre [35]. Ces bourrelets ne sont pourtant pas essentiels au démouillage. Ils surviennent lorsque la matière ne peut pas être transportée aussi rapidement que le liquide se retire du substrat. Ainsi, lorsque la viscosité est faible, l'inertie est responsable de l'apparition d'un bourrelet. Plus généralement, dans le cas d'un démouillage sur substrat solide, la longueur de glissement relativement faible produit une dissipation dans la goutte et bloque l'écoulement à grande échelle, créant ainsi un bourrelet. Même dans le cas où cette longueur de glissement est très grande devant l'épaisseur du film, comme c'est le cas lors de démouillage de films visqueux très minces, on observe un bourrelet. Celui-ci a une forme très asymétrique [109]. Dans ce cas, c'est le frottement du film sur le solide qui est responsable du bourrelet [137, 138]. En effet, ce frottement limite le transport de matière et introduit une longueur caractéristique qui fixe la taille du bourrelet.

Le cas de démouillage de liquide très visqueux en l'absence de substrat est l'un des rares cas où il n'y a pas de bourrelet [36]. Sur un substrat liquide, la situation est comparable : l'inertie des films ultraminces de PS, ainsi que les frottements avec le substrats sont négligeables, et il n'y a pas de bourrelet. Nos expériences montrent en effet que l'épaisseur des films reste uniforme pendant le démouillage

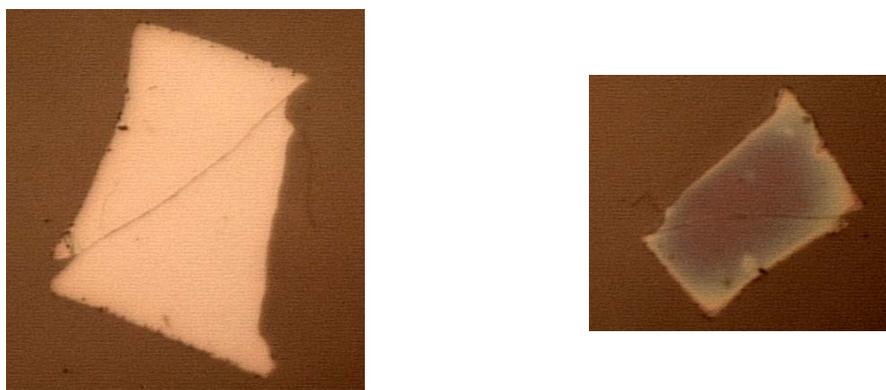


FIG. 5.6: Clichés obtenus sur un film de PS56, d'épaisseur initiale 75 nm, démouillant à 389 K. Gauche : $t = 50$ s, droite : $t = 1520$ s. L'épaisseur moyenne est de 303 nm. L'amplitude du bourrelet est de l'ordre de 40 nm.

(voir le chapitre 1).

Pourtant, dans de rares cas, nous avons observé l'apparition d'un petit bourrelet, que nous décrivons dans cette partie. Il s'agit d'un phénomène du second ordre, dans la mesure où la taille du bourrelet reste systématiquement très faible par rapport à l'épaisseur du film.

5.2.1 Caractérisation

Précisons en premier lieu que des bourrelets même petits ne sont généralement pas observés lors du démouillage de films ultraminces de PS. L'apparition de bourrelets est un phénomène non reproductible, se produisant uniquement dans le régime visqueux. Dans 90% des cas, le bourrelet n'est pas détectable par la méthode de colorimétrie. Qui plus est, lorsqu'un bourrelet apparaît, il est de très faible amplitude.

Les figures 5.6 et 5.7 montrent des exemples de bourrelets, parmi les plus grands que nous ayons observés. Une analyse par colorimétrie de ces images permet de caractériser ce bourrelet. Quelques résultats sont présentés sur la figure 5.7. On constate que la forme du bourrelet est comme dans le cas des expériences de Reiter *et al* [109] fortement asymétrique. L'amplitude du bourrelet reste très faible : de l'ordre de 5% à 10% de l'épaisseur du film, dans les cas les plus extrêmes, et alors que l'épaisseur du film a augmenté de près de 500%.

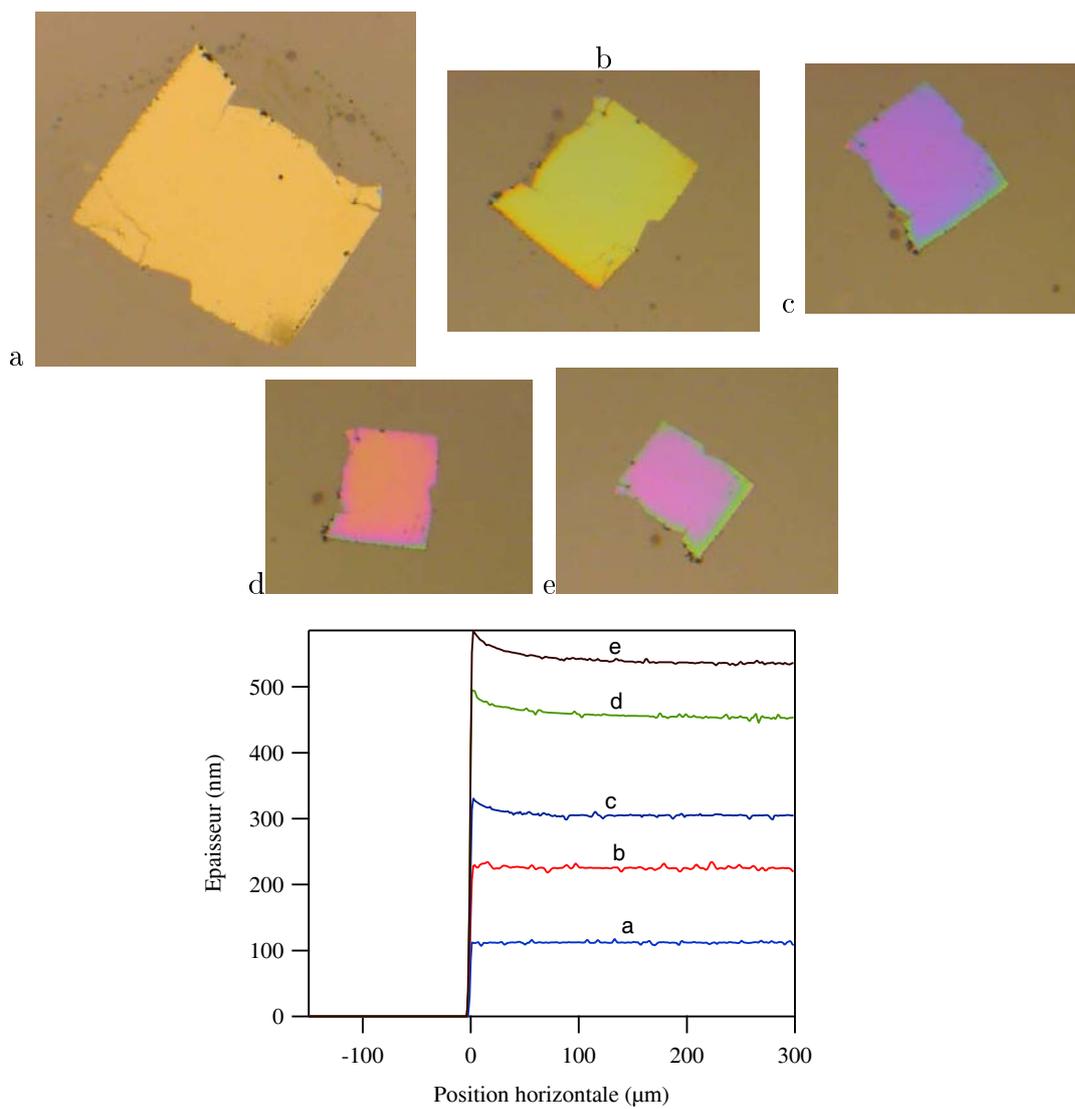


FIG. 5.7: Clichés obtenus sur un film de PS1406, d'épaisseur initiale 93 nm, démouillant à 443 K. Dessous : profils des films visibles sur les clichés, obtenus par colorimétrie.

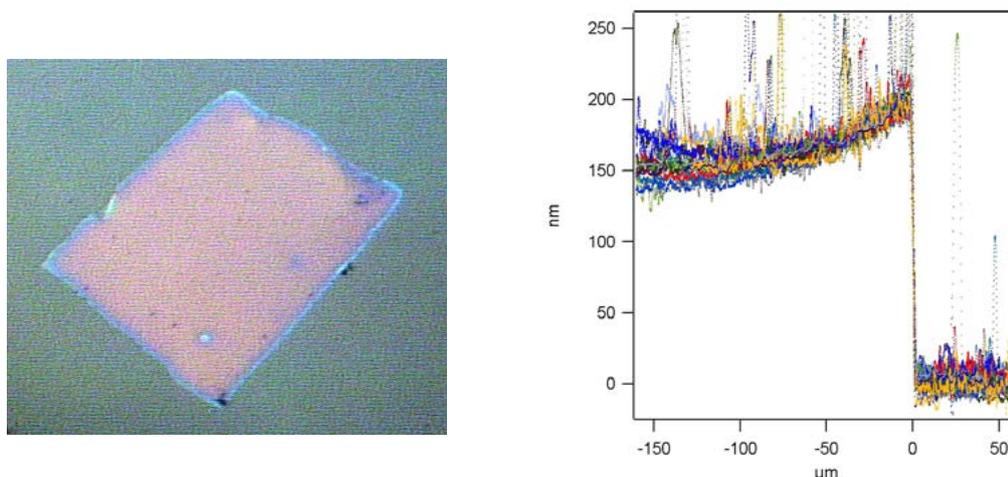


FIG. 5.8: Gauche : image après 2h de démouillage d'un film de PS286 sur un bain à 403 K (le couvercle du four a été retiré). La température de l'air au dessus du film est inférieure d'au moins 40 K. Droite : profil du bourrelet réalisé avec un profilomètre tactile.

Les bourrelets qui se forment parfois sont donc du second ordre et ne remettent pas en question notre analyse présentée dans les chapitres 1 et 2.

5.2.2 Cas d'une température hétérogène

On obtient des bourrelets systématiquement si la température n'est pas uniforme. Lors d'une expérience réalisée sans couvercle par exemple, l'air situé au dessus du film est plus froid que le bain de liquide. La figure 5.8 montre un exemple d'une telle expérience. Un bourrelet de forme asymétrique est nettement visible et son amplitude est plus conséquente que celles présentées sur la figure 5.7.

Ce résultat nous invite à penser que des petits bourrelets peuvent se former si la température du four n'est pas uniforme. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi les bourrelets n'apparaissent pas systématiquement.

5.2.3 Interprétation

Un bourrelet ne peut se former que s'il existe une hétérogénéité dans la direction plane du film. En effet, le substrat liquide n'introduit pas de frein au

transport de matière. Si les propriétés du films sont hétérogènes en revanche, on s'attend à ce que la déformation ne soit plus uniforme. Il pourrait alors se former un bourrelet.

Dans le cas où l'air au dessus du film est plus froid que le liquide, la température du film pourrait ne pas être uniforme. Le film étant un mauvais conducteur de la chaleur, un flux de chaleur doit exister près de bords. La température près des bords est alors plus élevée qu'au centre. Par suite, la viscosité sur les bords est plus faible, et les taux de déformations sont plus importants. Ainsi, l'épaisseur sur le bord du film augmenterait plus rapidement qu'au centre. Un tel mécanisme impliquerait donc la formation d'un bourrelet.

Cette hypothèse demanderait à être vérifiée, mais elle pourrait expliquer la formation occasionnelle de petits bourrelets lors du démouillage de films sur substrat liquide.

Deuxième partie

Ondulations de films minces

Chapitre 6

Ondulations

6.1 Introduction

Les expériences de démouillage de films sur substrat liquide se sont révélées utiles pour mesurer les propriétés mécaniques de films ultraminces à $T > T_g$. Les temps caractéristiques les plus longs du système ont pu être étudiés, et nous avons mis en évidence une réduction de ces temps pour des films de l'ordre du rayon de gyration du polymère. Les temps les plus courts, impliqués dans la transition vitreuse elle-même, n'ont cependant pas pu être caractérisés par l'étude du démouillage. Afin de compléter l'analyse des propriétés mécaniques des films ultraminces présentés dans le chapitre 2, d'autres expériences doivent être envisagées. Les films déposés sur un substrat liquide présentent l'intérêt majeur d'être mécaniquement équivalents à des films suspendus, mais d'être plus facilement manipulables. Par ailleurs, il s'agit certainement d'un des seuls moyens d'obtenir un film entièrement relaxé et à l'équilibre¹. La conception d'une expérience de mécanique suppose en général l'application de forces ou de déformations. Dans le

¹Il n'est pas évident qu'un film sur substrat solide puisse atteindre l'équilibre structural. Sur un substrat liquide en revanche, l'absence de frustrations mécaniques doit permettre au film d'atteindre un état d'équilibre. Il suffit de laisser un film quelques dizaines de minutes à des températures supérieures à T_g pour que le film atteigne le plateau caoutchoutique. Un recuit sur substrat liquide à des temps supérieurs aux temps de reptation doit permettre d'être certain que la structure d'équilibre est atteinte. Les films ainsi recuits sont en équilibre avec une contrainte de surface S/h dont l'intensité peut être contrôlée.

domaine fondu, les contraintes de surface sont d'intensité comparable au module du polymère. Pour les films vitreux en revanche, les déformations générés par ces forces sont négligeables et ne peuvent donc être utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques à $T \lesssim T_g$. L'application de forces ou de déformations contrôlées est extrêmement délicate sur des films aussi minces que ceux que nous voulons étudier. Qui plus est, étant donné le rôle particulier joué par les substrats, il semble crucial que la sollicitation ne perturbe pas la mesure.

La solution expérimentale que nous présentons dans cette partie s'appuie sur la géométrie particulière des films minces. Par le simple fait qu'une des dimensions est négligeable devant les autres, les sollicitations mécaniques dans le plan et hors du plan sont très différentes. Plus précisément, on peut facilement faire flamber une plaque mais difficilement l'étirer ou la comprimer. Supposons que l'on impose un déplacement u_0 dans une des directions du plan du film, tendant à le comprimer. Si le film ne se déforme pas dans la direction perpendiculaire, l'énergie de traction correspondante est de l'ordre de Ehu_0^2 . En revanche, si le film flambe, cette énergie de traction est négligeable, et l'énergie élastique se réduit à l'énergie de flexion, donnée par $Eh^3u_0^2/R^2$, R étant la taille caractéristique du film. Par conséquent, on peut estimer le rapport de l'énergie de flexion à celle de traction à $(h/R)^2$. Pour un film mince, $h \ll R$ et il est toujours énergétiquement plus favorable de flamber plutôt que de comprimer un film.

Pour un film libre, on observera donc un flambage du film si on impose un déplacement tendant à le comprimer. Cependant, s'il existe une force de rappel dans la direction perpendiculaire au plan du film, elle limite l'amplitude du flambage. On s'attend dans ce cas à observer non pas un simple flambage, mais des ondulations, résultant d'un compromis entre l'augmentation de l'énergie de flexion correspondante² et l'énergie associée à la force de rappel. Cerda et Mahadevan ont illustré ce phénomène en tendant un film dans une direction [24]. Ils observent des ondulations dans la direction perpendiculaire à la traction (voir figure 6.1). En l'absence d'ondulations, le film doit se comprimer dans cette direction dans la mesure où sa compressibilité n'est pas nulle. Les ondulations observées sont donc la conséquence de la traction. Leur amplitude ξ_0 est limitée dans ce cas par

²L'énergie de flexion est en effet proportionnelle au carré de la courbure. Elle est donc d'autant plus grande que la longueur d'onde des ondulations est petite.

la tension du film dans la direction de la traction, qui sert de force de rappel. On peut, à l'instar des auteurs de la référence [24] généraliser ce phénomène en comparant les énergies de flexion et de rappel. L'énergie de flexion (par unité de surface) est en effet donnée par $Eh^3\xi_0^2/\lambda^4$, où λ est la longueur d'onde des ondulations, et l'énergie de rappel notée $K\xi_0^2$, où K est la raideur effective de la force de rappel. La minimisation conduit à une longueur d'onde pour les ondulations :

$$\lambda \sim \left(\frac{Eh^3}{K} \right)^{1/4} \quad (6.1)$$

L'amplitude des ondulations dépend du déplacement u_0 imposé dans le plan du film. La compression du film étant négligeable à cause de la formation des ondulations, la longueur curviligne du film dans la direction du déplacement reste égale à la longueur initiale R . Il vient :

$$\xi_0 \sim \lambda \left(\frac{u_0}{R} \right)^{1/2} \quad (6.2)$$

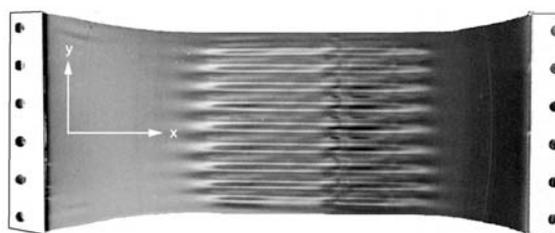


FIG. 6.1: Photographie d'un film élastique tendu, tirée de la référence [24].

Pour un film déposé sur un substrat liquide et soumis à un déplacement imposé dans son plan, on peut donc s'attendre à observer des ondulations. Dans ce cas, le rôle de la force de rappel est joué par la gravité³ qui limite l'amplitude des ondulations. La longueur d'onde des ondulations qui se développent dépend du module élastique (voir l'équation 6.2). On peut donc à priori utiliser ce phénomène afin de suivre les variations du module élastique d'un film viscoélastique. L'intérêt,

³Le rôle de la gravité, comparativement aux tensions dans la membrane sera discuté par la suite.

compte tenu les objectifs rappelés au début de ce chapitre, est que la mesure s'effectue par une simple observation des ondulations, et ne perturbe donc pas le film.

Différentes solutions expérimentales ont été envisagées pour imposer un déplacement dans le plan du film. La géométrie parallèle des expériences de Cerda et Mahadevan est délicate à réaliser sur un film ultramince posé sur un substrat liquide. En revanche, on peut facilement imposer des déplacements en géométrie axisymétrique. Un déplacement du film imposé dans la direction perpendiculaire induit en effet des déformations dans le plan (voir plus loin). Ainsi, nous verrons que l'on peut induire des ondulations en géométrie axisymétrique en déposant une bille ou une goutte d'eau sur un film flottant, ou en coinçant une bulle d'air sous le film, ou bien encore en envoyant un petit jet d'air perpendiculairement au film.

La géométrie axisymétrique pose cependant des difficultés comparativement à la géométrie uniaxiale. En effet, la longueur d'onde naturelle des ondulations parallèles ne pas s'appliquer directement à des ondulations dans la direction orthoradiale. Cette géométrie a été étudiée par Géminard *et al* [59] sur des membranes tendues (voir figure 6.2). Les auteurs réussissent à rendre compte de leurs résultats expérimentaux par un calcul numérique, la résolution du problème analytique semblant hors de portée. Ils concluent que les ondulations ne dépendent dans ce cas que de la géométrie.

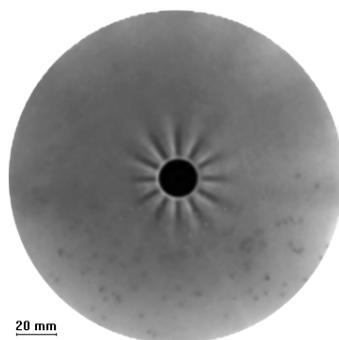


FIG. 6.2: Photographie d'une membrane tendue, tirée de la référence [24]. Sur le disque noir centrale, la membrane est aspirée pour imposer un déplacement vers le centre, qui provoque des ondulations radiales.

Nous tentons dans ce chapitre de simplifier le problème axisymétrique et d'étudier ce phénomène sur des films ultraminces. Après avoir présenté les solutions que nous avons imaginées pour induire des ondulations sur des films ultraminces, nous essaierons de modéliser l'instabilité en nous limitant au seuil. Une étude expérimentale de l'instabilité développée sera ensuite présentée. Des efforts supplémentaires sont en revanche nécessaire pour appliquer la technique à des films ultraminces.

6.2 Solutions expérimentales

Différentes solutions expérimentales ont été envisagées pour induire des ondulations sur le film flottant. Dans chacune des situations, il s'agit d'une perturbation verticale du film qui induit des déplacements verticaux et dans le plan des points du film.

6.2.1 Billes posées sur un film.

La solution la plus simple consiste à déposer une bille sur un film. Les figures 6.2.1 et 6.4 montrent des exemples d'ondulations obtenues avec des billes de verre. Il est possible de déposer une bille et de l'enlever ensuite : les ondulations disparaissent lorsque la bille est enlevée. Par cette méthode, on peut par ailleurs de faire varier le rayon de la bille ou changer sa densité et ses propriétés de surface en utilisant des billes de matières différentes.

Dans le domaine vitreux, la bille ne déforme que très peu le film (voir la figure 6.5). Cette observation montre que l'énergie élastique du film est grande devant l'énergie de pesanteur de la bille et devant l'énergie d'adhésion mise en jeu. Par suite, le contact formé entre la bille et le film est petit devant de rayon de la bille, comme l'illustre la figure 6.6. Les faibles déformations engendrées dans le film sont néanmoins suffisantes pour entraîner des ondulations.

Une limitation de cette technique existe pour des films d'épaisseur inférieure à 80 nm : si la température est proche de T_g , la bille perce le film.

Le dépôt de billes sur des films proches de T_g posent néanmoins quelques problèmes expérimentaux. Si le film est inférieur à 80 nm, la bille perce le film.

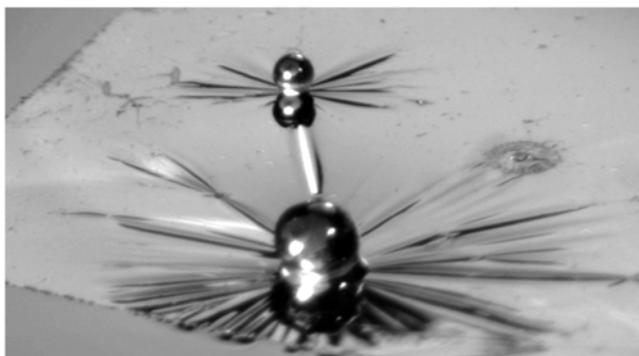


FIG. 6.3: Deux billes posées sur un film de 225 nm flottant sur l'eau. Le diamètre des billes est de 2mm (premier plan) et de 1 mm (arrière-plan)

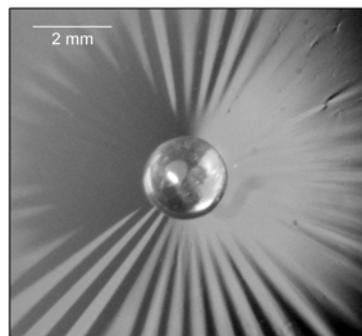


FIG. 6.4: Vue de dessus des ondulations initiées par une bille de 2 mm de diamètre posée sur un film de 210 nm.

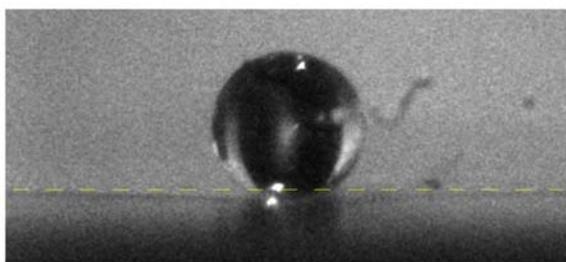


FIG. 6.5: Vue de profil d'une bille de 2 mm de diamètre, posée sur un film de 180 nm. La ligne discontinue repère l'horizontale.

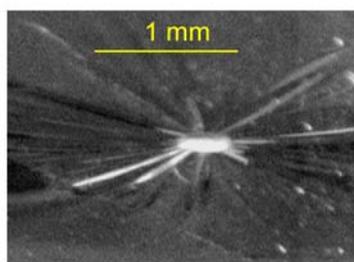


FIG. 6.6: Vue de dessous d'une bille de 2 mm posée sur un film de 225 nm d'épaisseur. La tâche blanche marque la surface de contact entre la bille et le film.

6.2.2 Bulle d'air et goutte d'eau

Avec une pipette Pasteur, on forme une bulle d'air sous le film. Cette bulle est piégée sous le film lorsqu'elle arrive à la surface. Lorsque le contact entre le film et la bulle d'air est réalisé, la forme de la bulle d'air est fortement modifiée, comme le montre la figure 6.8. On constate sur la vue de dessus que le film est également déformé, même si, comme dans le cas des billes, les déformations sont faibles. La déformée du film (voir figure 6.8) est assez originale : au centre, le profil est

quasiment plat alors que sur les bords de la bulles, les pentes sont importantes⁴.

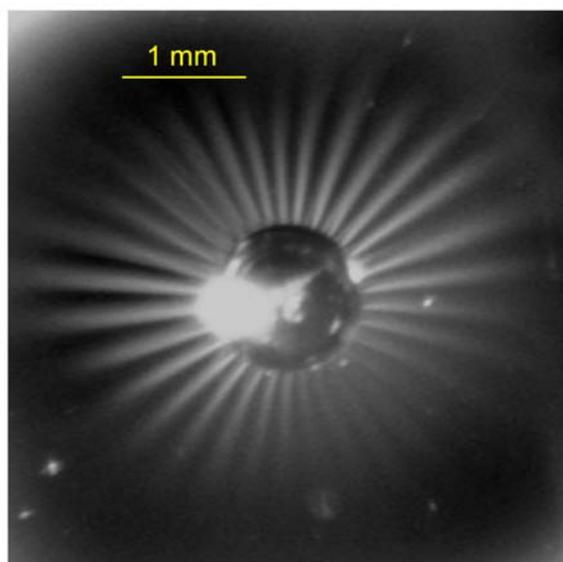


FIG. 6.7: Vue de dessus des ondulations créées par une bulle d'air coincée sous un film de 180 nm d'épaisseur.

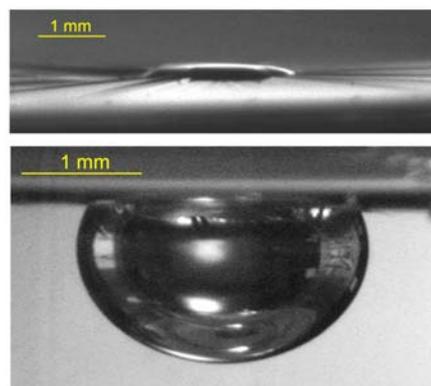


FIG. 6.8: Vues de profil d'une bulle d'air sous un film de PS de 180 nm, flottant sur l'eau. Haut : au dessus du film. Bas : sous le film

La figure 6.7 montre que les ondulations générées sont similaires à celles obtenues dans le cas des billes. Même si cette solution est simple à mettre en oeuvre expérimentalement, elle est plus complexe à décrire théoriquement.

Par ailleurs, on constate sur les films les plus minces ($h < 50$ nm) que la taille de la bulle d'air diminue au cours du temps. Les films les plus minces ne sont pas totalement imperméables, et ce type d'expérience particulièrement simple à mettre en oeuvre doit permettre une étude de la perméabilité des films ultra-minces. Néanmoins, pour l'objectif que nous nous sommes fixées, cette observation

⁴L'énergie de pesanteur de la bulle d'air dépend essentiellement du volume piégé entre la surface plane de l'eau et le film. Le système tend donc à optimiser ce volume. L'énergie élastique du film, qui limite ce volume, dépend essentiellement des déformations orthoradiales causées le déplacement u_r dans le plan des points du film. La déformation orthoradiale étant donnée par u_r/r , elle sera plus faible si l'extremum de ce déplacement intervient loin du centre. Ainsi, on s'attend à ce que le déplacement u_r reste faible sur un disque central, et donc que le film soit plat au centre. L'essentiel des déformations sont alors localisées sur le bord de la goutte. Notons que le problème complet doit également tenir compte de capillarité, dans la mesure où la taille des billes est inférieure à la longueur capillaire.

constitue plutôt une limitation.

Enfin, il est également possible d'induire des ondulations en déposant une petite goutte de liquide sur le film. On obtient le même type de déformation pour le film, et des ondulations là encore tout à fait similaires.

Comparativement aux billes déposées sur les films, les bulles d'air ou d'eau coincées sous ou sur le film présentent l'inconvénient de ne pas donner d'expériences facilement réversibles. Pour cette raison et à cause de la complexité des problèmes posés, nous nous sommes plutôt concentrés sur les expériences où une bille est déposée.

6.2.3 Jet d'air perpendiculaire au film.

Une alternative intéressante aux billes et aux bulles et engendrant elle aussi des ondulations consiste à envoyer un jet d'air de faible débit (typiquement 1 mL/min), mais de faible largeur (~ 1 mm) à une distance proche du film (~ 1 mm).

Par rapport aux billes et aux bulles, ce dispositif permet, en faisant varier le débit d'air, de faire évoluer la force exercée sur le film et ainsi de pouvoir travailler au seuil de l'instabilité. La figure 6.9 montre quelques clichés obtenus. A faible débit, le film se déforme sans onduler (les variations de l'intensité des nuances de gris sur l'image du haut sont le résultat de cette déformation). A un débit critique, les premières ondulations apparaissent (image du milieu). Malgré les défauts du film qui brisent la symétrie, il semble que ces ondulations apparaissent sur une couronne située à une distance finie sur centre. Si on augmente le débit, les ondulations se développent vers le centre et vers l'extérieur, tandis leur amplitude augmente.

La solution expérimentale du jet d'air a l'avantage de permettre de visualiser le seuil de l'instabilité. Cependant, cette méthode reste plus délicate à mettre en oeuvre que la solution consistant à déposer une bille. Pour pouvoir travailler près de T_g , il faudrait par exemple prévoir un contrôle de la température de l'air.

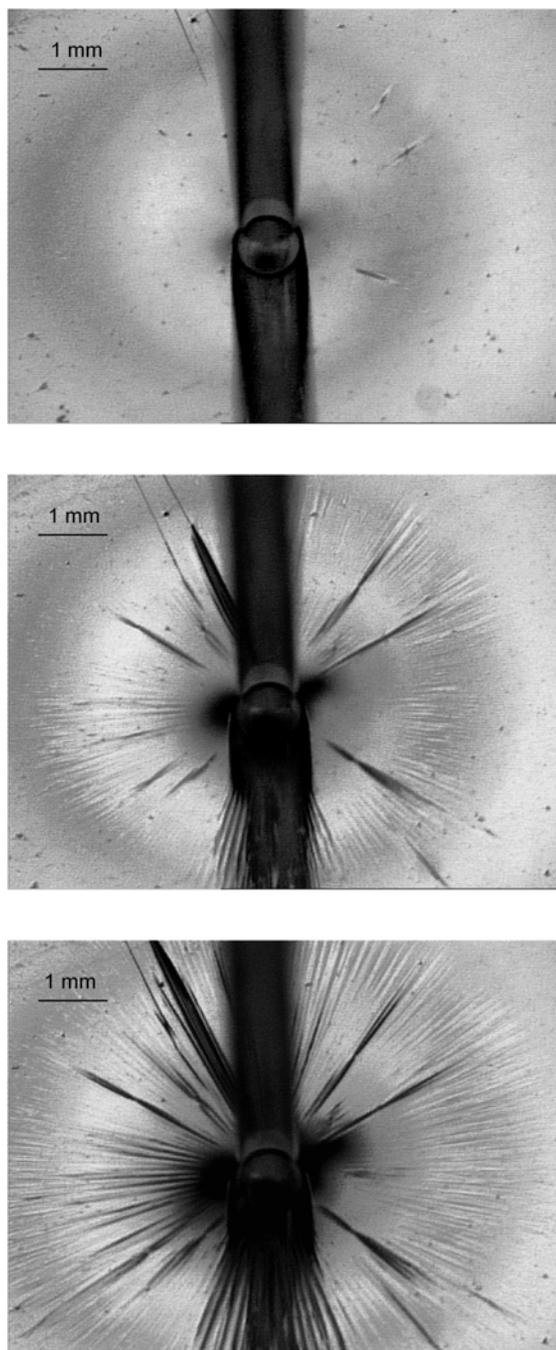


FIG. 6.9: Ondulations sur un film de 72 nm, causées par un jet d'air envoyé perpendiculairement à la surface du film. Les trois images correspondent à des débits d'air de plus en plus importants. Haut : juste avant le seuil de l'instabilité. Milieu : au seuil de l'instabilité, les ondulations sont localisées sur une couronne située pour ce film à 2 mm du centre. Bas : après le seuil, l'instabilité se développe sur tout le film. La bande noire sur les clichés correspond à l'image du capillaire et à sa réflexion sur le film.

6.3 Seuil de l'instabilité.

6.3.1 Approche théorique

On considère un film élastique, déposé sur un substrat liquide et soumis à une perturbation axisymétrique.

Le moteur de l'instabilité est, dans tous les cas, une compression dans la direction orthoradiale. Si le film est initialement plan, une telle compression est obtenue dans le cas où le film est soumis à un déplacement axisymétrique u_r négatif. En effet, les déformations radiales u_{rr} et orthoradiale $u_{\theta\theta}$ d'un film sont données par les équations de Von Karman, qui se réduisent en géométrie axisymétrique aux expressions suivantes [134] :

$$u_{rr} = \partial_r u_r + \frac{1}{2} (\partial_r \xi)^2 \quad (6.3a)$$

$$u_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}, \quad (6.3b)$$

où ξ représente le déplacement vertical. Dès lors qu'un film initialement plan se déplace dans la direction verticale, il entraîne un déplacement u_r non nul⁵ et négatif. Ce déplacement u_r négatif entraîne une compression dans la direction orthoradiale, qui provoque l'instabilité.

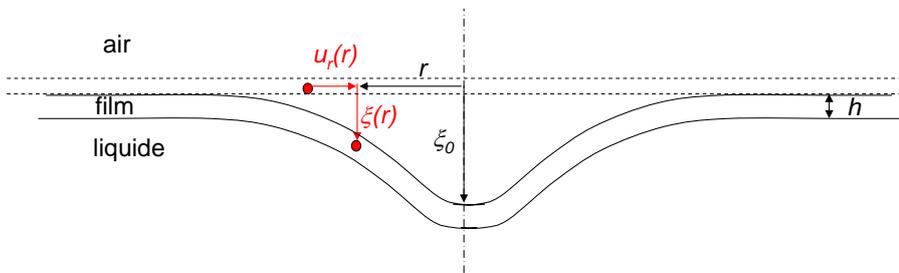


FIG. 6.10: Représentation schématique de la déformée du film. Les flèches rouges représentent les déplacements u_r dans le plan et le déplacement vertical ξ d'un point du film.

Dans les expériences mentionnées ci-dessus, c'est donc le fait de provoquer un déplacement vertical du film qui induit le déplacement u_r et par suite, l'instabilité.

⁵ u_r est néanmoins du second ordre en ξ . Comme ce déplacement tend à compenser dans l'équation 6.3 l'incrément de longueur $1/2 (\partial_r \xi)^2$ créé par la déformée du film, il est négatif et est en ordre de grandeur donné par $u_r \sim -\xi_0^2/r^*$, où ξ_0 est l'amplitude de la déformée et r^* le rayon caractéristique de la déformée axisymétrique.

Nous avons choisi de travailler en conservant ce déplacement u_r comme paramètre de contrôle de l'instabilité, afin de rester dans un premier temps général.

Dans ce qui suit, on suppose que seule une couronne de largeur infinitésimale et de rayon r coïncide avec le seuil, comme semblent l'indiquer les expériences (voir figure 6.9). Nous commenterons cette hypothèse à posteriori.

La couronne considérée est soumise à une force motrice de l'instabilité de raideur k_m et à une force de rappel de raideur k_r . La solution plane est stable si et seulement si la force de rappel est plus grande que le forçage. Le cas d'un film sans tension est dans un premier temps envisagé.

6.3.1.1 Moteur de l'instabilité

On considère la stabilité par rapport à une perturbation sinusoïdale représentant les ondulations orthoradiales :

$$\xi(r, \theta) = \xi_0(r) \sin(n\theta). \quad (6.4)$$

Les équations 6.3 exprimant les déformations sont alors à compléter pour tenir compte de la perte de la symétrie engendrée par cette perturbation. Les déplacements orthoradiaux ne sont plus nuls et sont notés u_θ . Les déformations s'expriment selon :

$$u_{rr} = \partial_r u_r + \frac{1}{2} (\partial_r \xi)^2 \quad (6.5a)$$

$$u_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \partial_\theta u_\theta + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \partial_\theta \xi \right)^2 \quad (6.5b)$$

L'énergie élastique de traction par unité de longueur sur la couronne considérée est :

$$\mathcal{U}_t = \pi \frac{Ehr}{1-\nu^2} (u_{rr}^2 + u_{\theta\theta}^2 + 2\nu u_{rr} u_{\theta\theta}) \quad (6.6)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à u_θ ne pose pas difficultés, et conduit à :

$$u_\theta = n\xi_0^2 \sin(2n\theta)/8r \quad (6.7)$$

Le deuxième terme de l'équation 6.5 est donc en moyenne nul sur la couronne considérée. Le premier terme étant négatif et de le dernier positif, on en déduit que la perturbation diminue en valeur absolue la déformation orthoradiale $u_{\theta\theta}$, d'une

quantité égale à $\frac{1}{4}n^2\xi_0^2/r^2$. Le gain d'énergie élastique causée par la perturbation est essentiellement dû au deuxième terme de l'équation 6.7⁶. Au premier ordre en ξ_0 , la variation d'énergie est égale à $\pi\tilde{E}hu_r n^2\xi_0^2/r^2$, où $\tilde{E} = E/(1-\nu^2)$. On en déduit que la raideur de la force motrice de l'instabilité peut s'exprimer par :

$$k_m = 2\pi \frac{\tilde{E}h|u_r|n^2}{r^2}. \quad (6.8)$$

6.3.1.2 Force de rappel

La force de rappel, limitant le développement de l'instabilité, est liée à l'énergie de courbure élastique et à la l'énergie potentielle de pesanteur \mathcal{U}_b et \mathcal{U}_p . Par unité de longueur dans la direction radiales, ces énergies s'expriment comme :

$$\mathcal{U}_b = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \left(\frac{1}{r^2} \partial_{\theta\theta}\xi \right)^2 r d\theta = \frac{\pi Eh^3 n^4}{24(1-\nu^2)} \frac{\xi_0^2}{r^3} \quad (6.9)$$

$$\mathcal{U}_p = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \rho g \xi^2 r d\theta = \frac{\pi}{2} \rho g r \xi_0^2 \quad (6.10)$$

On en déduit que la raideur de la force de rappel s'exerçant sur la couronne est donnée par

$$k_r = \pi \left(\frac{\tilde{E}h^3 n^4}{12r^3} + \rho g r \right) \quad (6.11)$$

6.3.1.3 Seuil

La solution plane devient instable si la raideur force de rappel devient inférieure à celle la force motrice de l'instabilité. En égalisant k_r et k_m , on trouve que l'instabilité se produit si :

$$|u_r| > \frac{h^2 n^2}{24r} + \frac{\rho g r^3}{2\tilde{E}h n^2} \quad (6.12)$$

On obtient ainsi un seuil qui dépend de r et de n . Ces deux variables ne jouent pas le même rôle. En effet, n peut prendre à priori n'importe quelle valeur, et le nombre n conduisant au seuil le plus bas sera le nombre de plis sélectionné. Le

⁶Nous verrons en effet que le seuil de l'instabilité se produit au voisinage de l'extremum du déplacement u_r . La déformation radiale est donc négligeable devant la déformation orthoradiale dans cette région de l'espace, et le deuxième terme de l'équation 6.7 est le terme dominant.

déplacement radial u_r est une fonction de r , fixée par la perturbation imposée. Lorsque $r \rightarrow \infty$, le film n'est pas déformé, et $u_r \rightarrow 0$. Comme $u_r(r=0) = 0$, le déplacement $|u_r(r)|$ passe nécessairement par un maximum, et on note r^* la position de ce maximum. En augmentant progressivement la perturbation, le seuil sera donc atteint au voisinage de r^* . L'existence d'un maximum pour u_r justifie notre hypothèse : l'instabilité est au seuil localisée sur une couronne. La figure 6.9 montre un exemple d'ondulations obtenues proches du seuil. Il est délicat d'obtenir un seuil véritablement axisymétrique et sur cette figure, certains domaines angulaires sont au dessus du seuil. Néanmoins, on constate que les ondulations apparaissent bien sur une couronne de largeur faible.

En fixant $r = r^*$ dans l'équation 6.12, et en minimisant le membre de droite par rapport à n , il vient :

$$n = r^* \left(\frac{12\rho g}{\tilde{E}h^3} \right)^{1/4}. \quad (6.13)$$

On retrouve donc, au seuil, la longueur d'onde naturelle du problème évoquée dans l'introduction (voir équation 6.2).

Pour conclure, le seuil est atteint lorsque le maximum du déplacement radial u_r atteint une valeur seuil u_r^* , donnée par :

$$|u_r| = r^* \sqrt{\frac{\rho g h}{12\tilde{E}}} \quad (6.14)$$

La dépendance de u_r avec le déplacement vertical $\xi(r)$ ou avec la force appliquée dépend ensuite de l'expérience considérée. La position r^* du maximum de u_r doit être traitée au cas par cas.

On peut remarquer que le nombre de plis au seuil n'est pas nécessairement petit, puisqu'il dépend relativement fortement de l'épaisseur. Lorsque le film est très mince, comme sur l'image présenté figure 6.9, le nombre de pli peut être très grand.

Le seuil en revanche correspond à des flèches petites : pour les ordres de grandeurs expérimentaux ($r^* \sim 10^{-2}$ m, $h \sim 100$ nm, et $E \sim 1$ GPa), le déplacement u_r au seuil n'est que de 10 nm. Ce très faible déplacement correspond à une flèche pour la déformée de 10 μ m.

6.3.2 Comparaison avec l'expérience.

Un film flottant sur un liquide est soumis à une tension imposée par le paramètre d'étalement. Néanmoins, si cette tension est négative, comme dans le cas du système PS/glycérine, elle n'a aucun effet sur le seuil.

On peut donc s'attendre à ce que les lois d'échelles obtenues sur le seuil s'appliquent dans le cas de l'expérience du jet d'air. Pour cela il nous faut néanmoins pousser un peu plus loin l'analyse, afin de déterminer la longueur caractéristique r^* correspondant au minimum de $u_r(r)$.

On considère une membrane sans tension soumise à une contrainte $\sigma(r)$ verticale de rayon caractéristique r_c . Dans notre expérience, cette contrainte est appliquée par le jet d'air. r_c correspond alors au rayon du tube par lequel est envoyé l'air, si celui-ci est suffisamment proche du film. Si on éloigne le jet du film, alors cette distance caractéristique varie comme la distance séparant le film de l'extrémité du tube.

La déformée du film non plissé s'obtient en minimisant l'énergie totale par rapport à $u_r(r)$ et à $\xi(r)$. Même connaissant l'allure de $\sigma(r)$, la minimisation nécessite un calcul numérique, dans la mesure où les équations de Von Karman sont non-linéaires et difficilement solubles. En revanche, on peut sans effectuer de calculs utiliser les longueurs caractéristiques du problème pour déterminer la longueur caractéristique sur laquelle varie la déformée du film. La fonction $u(r)$ variant comme la déformée, la longueur caractéristique du problème coïncide également avec la position de l'extremum de u_r .

La longueur caractéristique gouvernant un film élastique posé sur un liquide est donnée par⁷ $l_e = \sqrt{Eh/\rho g}$. Cette longueur peut être interprétée comme la distance à partir de laquelle l'énergie potentielle de pesanteur devient prépondérante devant l'énergie élastique. A la limite d'une force ponctuelle ($r_c \rightarrow 0$), le rayon caractéristique de la déformée de la membrane est l_e . Si $r_c \gg l_e$, ce rayon caractéristique devient alors r_c . L'ordre de grandeur de l_e est, pour un film vitreux

⁷L'élasticité du film joue un rôle similaire à la tension de surface pour la longueur capillaire, puisque l'énergie d'un film déformé ne fait intervenir que des termes en $\partial_r \xi$. Nous supposons implicitement ici que l'élasticité domine la tension de surface. Cette hypothèse est largement vérifiée pour un film vitreux puisque $Eh/\gamma \sim 10^3$. Au dessus de T_g en revanche, les deux termes sont comparables.

de 100 nm, de 10 cm. Elle est donc largement supérieure à r_c .

L'épaisseur constitue un moyen de faire varier l_e expérimentalement. Pour des films variant entre 70 et 400 nm, nous trouvons pourtant que la rayon où apparaissent les plis est indépendant de leur épaisseur. La longueur caractéristique l_e est grande devant les dimensions des films utilisées expérimentalement (2 cm). La longueur caractéristique intervenant alors pour la déformée est donc limitée par la taille du film, et doit donc être à peu près constante dans les expériences que nous avons réalisées avec un jet d'air.

En supposant que la longueur caractéristique r^* intervenant dans l'équation 6.13 est constante, nous avons pu vérifier la dépendance du nombre de plis avec l'épaisseur. Le nombre au seuil a été déterminé sur des films d'épaisseur comprise entre 70 et 500 nm. Les résultats sont présentés sur la figure 6.11. On obtient une variation en accord avec une loi de puissance de $-3/4$, ce qui tend à valider le seuil déterminé ci-dessus.

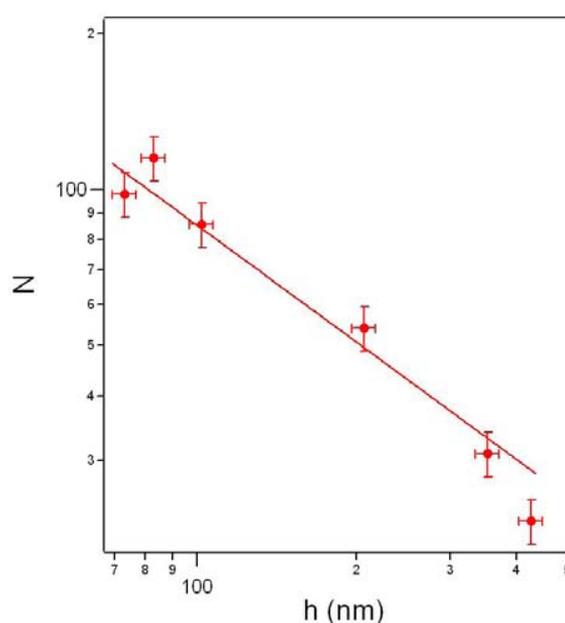


FIG. 6.11: Nombre de plis mesuré au seuil pour des films d'épaisseurs différentes. Le seuil n'apparaissant pas toujours uniformément sur le film, le nombre n de plis a été extrapolé à partir d'un domaine angulaire sur lesquelles les plis apparaissent simultanément. La ligne continue correspond à une loi de puissance de $-3/4$. La variation obtenue expérimentalement est donc en accord avec la prévision de l'équation 6.13 : $n \sim h^{-3/4}$

Il serait intéressant de pouvoir travailler avec des films plus grands pour faire intervenir la longueur l_e et ainsi vérifier de manière plus convaincante l'évaluation du seuil. Il faudrait trouver pour cela un moyen de fabriquer et de manipuler des films de 100 nm dont la taille est grande devant les 10 cm de la longueur l_e .

6.4 Instabilité développée

Lorsque les ondulations sont initiées par une bille posée sur le film ou par une bulle d'air, on observe des ondulations qui s'étendent sur une distance radiale relativement grande. Comme nous l'avons vu, le seuil de l'instabilité est très bas, et nous sommes donc toujours dans ces expériences en présence de l'instabilité développée : les ondulations ne sont pas localisées sur une couronne, mais s'étendent jusqu'à une distance r_{max} . ces ondulations sont similaires à celles que l'on obtient si on dépasse le seuil en utilisant un jet d'air. On observe dans ce cas, que les ondulations initialement localisées en r^* croissent de part et d'autre de r^* . Par ailleurs, le nombre de plis augmente sensiblement avec le forçage. Le nombre de plis au seuil, obtenu par la minimisation de l'énergie sur une couronne n'est en effet plus valable si les ondulations ne sont plus localisées.

Nous nous concentrons dans cette partie sur les expériences où une bille est déposée sur un film et pour laquelle nous avons fait une étude systématique en faisant varier la taille de la bille et l'épaisseur des films. Les résultats peuvent en grande partie être transposés au cas où une bulle d'air est coincée sous le film.

6.4.1 Résultats expérimentaux

On observe une dépendance du nombre d'ondulation avec l'épaisseur du film et avec le rayon de la bille comme l'illustre les clichés de la figure 6.12.

Nous avons utilisé des films dont l'épaisseur varie entre 30 et 250 nm et trois billes de diamètre 0.48, 0.76 et 1.05 mm. A partir des clichés, on détermine systématique le nombre n d'ondulations et la distance r_{max} sur laquelle elles s'étendent. Ces mesures sont présentées sur les figures 6.13 et 6.14. On observe que r_{max} et n sont proportionnels à R pour un film d'épaisseur donnée. Par ailleurs n dépend de l'épaisseur suivant $n \sim 1/h$. La taille du domaine ondulée augmente légèrement

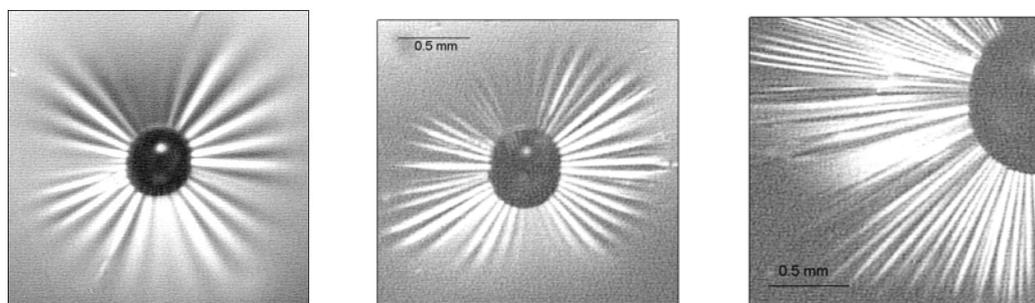
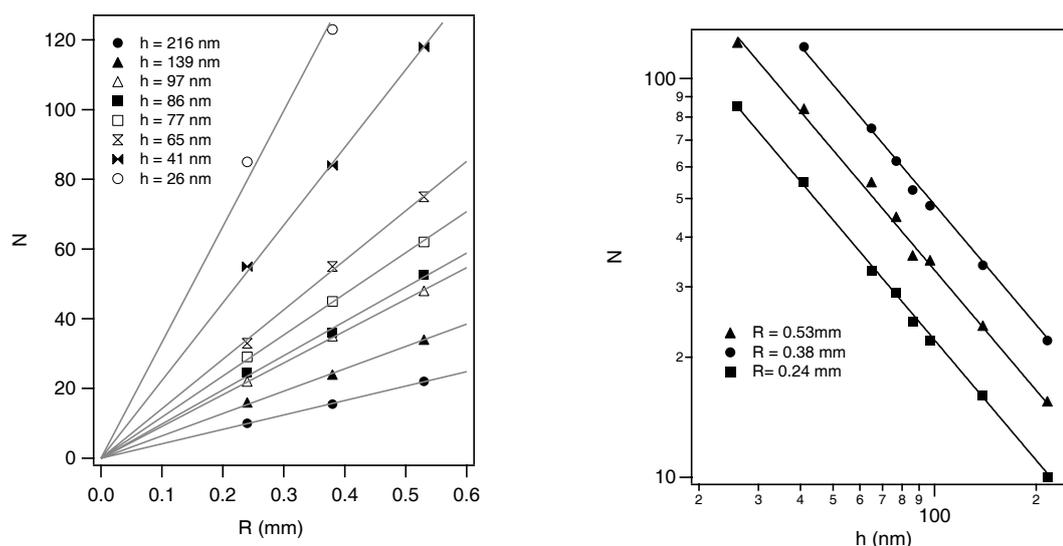


FIG. 6.12: Image optique des motifs obtenus avec une bille de 0.48 mm de diamètre sur des films de 150 nm (gauche) et 70 nm (centre) et une bille de 0.78 mm de diamètre sur un film de 30 nm (droite).

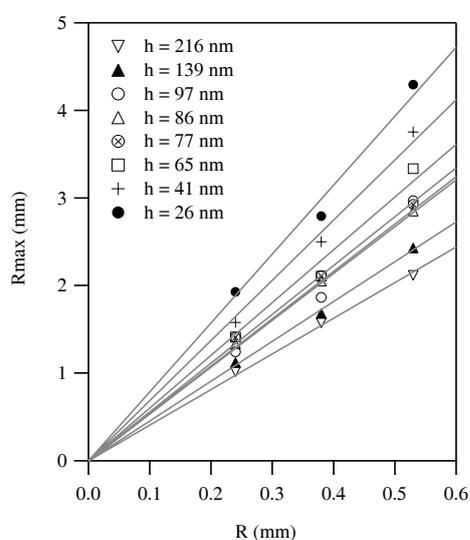


(a) Nombre d'ondulations en fonction du rayon R de la bille. Pour chaque épaisseur, le meilleur ajustement linéaire des données est représenté.

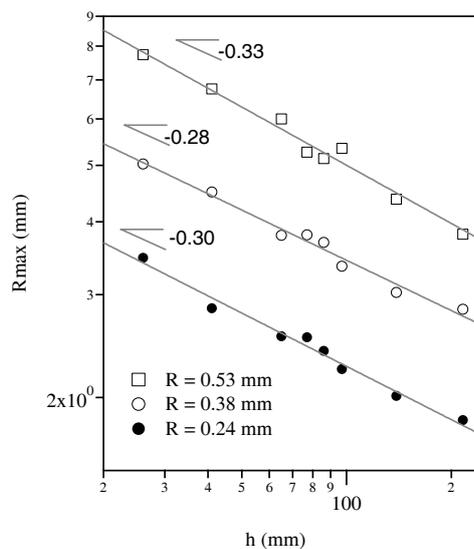
(b) Nombre d'ondulations en fonction de l'épaisseur. Pour chacune des trois billes, le meilleur ajustement obtenu avec une loi $n \sim 1/h$ est représenté.

FIG. 6.13: Données expérimentales extraites d'images de motifs obtenus par des billes de rayons $R_0 = 0.24, 0.38$ et 0.53 mm, et sur des films de huit épaisseurs différentes (216 nm, 139 nm, 97 nm, 86 nm, 77 nm, 65 nm, 41 nm, 26 nm).

lorsque l'épaisseur du film augmente. La loi de puissance que semblent indiquer nos résultats est $r_{max} \sim h^{-0.3}$.



(a) Rayon maximal des ondulations en fonction du rayon R de la bille. Pour chaque bille, le meilleur ajustement linéaire des données est représenté.



(b) Rayon maximal des ondulations en fonction de l'épaisseur du film. Pour chaque épaisseur, le meilleur ajustement en loi de puissance est représenté. Les exposants résultant de cet ajustement sont indiqués sur la figure et valent environ 0.3.

FIG. 6.14: Données expérimentales extraites d'images de motifs obtenus par des billes de rayons $R_0 = 0.24, 0.38$ et 0.53 mm, et sur des films de huit épaisseurs différentes (216 nm, 139 nm, 97 nm, 86 nm, 77 nm, 65 nm, 41 nm, 26 nm).

En résumé, on obtient les dépendances suivantes :

$$n \sim \frac{R}{h} \quad (6.15)$$

$$r_{max} \sim \frac{R}{h^{0.3}} \quad (6.16)$$

On obtient donc un nombre n d'ondulation qui semble donné par des facteurs géométriques.

La résolution du problème théorique est délicate et ne permet pas l'obtention de lois d'échelles simples. Il est donc à ce stade difficile de savoir si ces grandeurs dépendent du module élastique du film. Afin de mettre cette dépendance en évidence, on peut tout simplement augmenter la température : à l'approche de T_g le module élastique doit chuter de trois ordres de grandeurs.

6.4.2 Evolution en température

Un film de PS flottant sur de la glycérine, sur lequel a été déposée une bille a été porté lentement proche de T_g à 1°C/min. La figure 6.4.2 présente quelques exemples des clichés obtenus. On constate que le nombre de plis augmente faiblement, et que la taille du domaine diminue fortement à l'approche de T_g . Les résultats sont résumés sur les figures et .

On constate que le nombre d'ondulations augmente faiblement à l'approche de T_g , pendant que le rayon maximal des ondulations chute jusqu'à ce que les ondulations disparaissent sous la bille. On peut donc en déduire que le nombre et la taille des ondulations dépendent du module élastique.

Les variations de ces deux grandeurs avec le temps ou la température doivent donc être liées aux variations du module élastique. On obtient effectivement sur une rampe en température une variation significative de ces deux grandeurs à $T \sim T_g$.

6.5 Conclusion

Par diverses solutions expérimentales, nous avons cherché à étudier l'instabilité qui intervient si on comprime un film élastique.

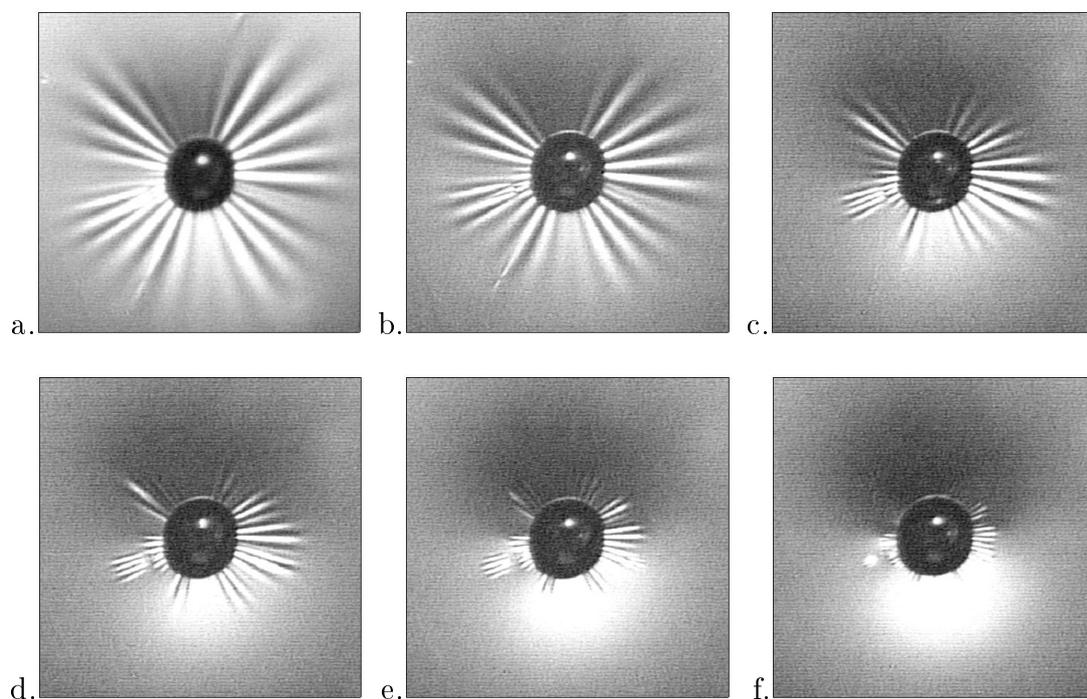


FIG. 6.15: Ondulations d'un film de 150 nm créées par une bille de 0.76 mm. Températures : a. 70°C, b. 85°C, c. 92°C, d. 95°C, e. 98°C, f. 100°C. Variation de température : 1°C/min.

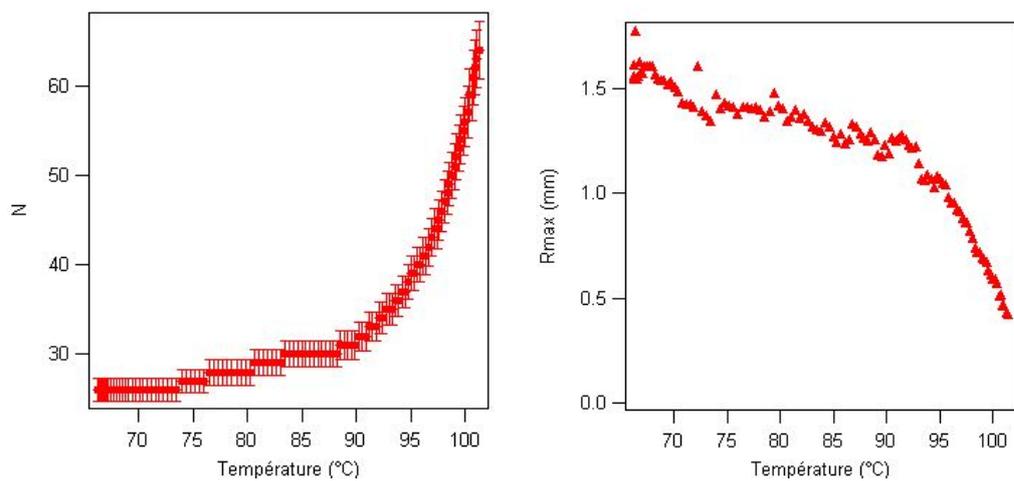


FIG. 6.16: Nombre d'oscillation (gauche) et taille du domaine ondulée (droite) en fonction de la température pour un film de 150 nm et une bille de 0.76 mm. La variation de température est de 1°C/min.

En déposant une bille sur un film, ou bien en envoyant un jet d'air, le film se déforme verticalement, ce qui induit une compression dans la direction orthoradiale. Nous avons montré qu'en géométrie axisymétrique, cette compression donnait lieu à une instabilité : on observe des ondulations dans la direction orthoradiale. Le seuil de cette instabilité a été étudié, mais est extrêmement faible.

Ce seuil a pu être étudié expérimentalement en envoyant un jet d'air de débit variable sur le film. Les résultats obtenus sur le nombre d'ondulation au seuil permettent de valider l'approche envisagée. Des expériences supplémentaires pourraient permettre de consolider cette vérification : mais il faudrait pour cela être en mesure de déterminer la force appliquée afin de vérifier le seuil, ce qui semble difficilement envisageable avec un jet d'air.

Expérimentalement, il est plus facile d'induire des ondulations en déposant une bille sur le film. Les ondulations sont alors largement au dessus du seuil. Un modèle semble dans ce cas beaucoup plus délicat à développer, et nous nous sommes contentés d'une approche expérimentale.

Le nombre d'ondulation la longueur de ces ondulations dépendent du module. On observe effectivement des variations significatives à l'approche de T_g , que l'on peut associer à la chute du module élastique. Les ondulations créées par une bille sur un film pourrait donc en principe nous permettre de suivre les variations temporelles du module élastique.

Il semble plus intéressant de travailler à température fixe et d'observer dans la région de T_g les variations temporelles du module élastique, dans la mesure où le rôle du spectre temps est mal contrôlé lors d'une rampe de température. En essayant de mettre au point ces expériences dépendantes du temps, nous nous sommes retrouvés confrontés à des problèmes expérimentaux associés à la stabilité de la température. Le simple fait d'ouvrir rapidement le dispositif pour déposer la bille fait chuter la température de l'air de quelques degrés. Ceci est suffisant pour modifier considérablement les temps associés à T_g , dans la mesure où ils varient considérablement dans cette gamme de température. Il ne s'agit certes pas d'un problème expérimental insurmontable, mais quelques efforts seraient nécessaires pour garantir une température bien contrôlée.

Un problème plus délicat à contourner vient du fait que, pour des films minces ($h < 80$ nm) et proches de T_g , la bille perce le film. L'expérience ne peut être

menée sur des films trop minces. Des efforts expérimentaux supplémentaires sont donc à fournir avant de pouvoir adapter cette technique à des mesures viscoélastiques sur des films ultraminces dans la région de T_g .

Troisième partie

AFM et élastomères chargés

Chapitre 7

AFM et élastomères chargés

Dans des systèmes nanocomposites, les distances entre les hétérogénéités peuvent être très courtes et la majeure partie de la masse se trouve dans un état confiné. Les propriétés des interfaces jouent donc un grand rôle sur les propriétés finales du nanocomposite. Un type particulier de nanocomposite constitué de charges minérales dans une matrice de polymère doit présenter des propriétés qui peuvent être indirectement reliées aux phénomènes rencontrés dans le cas des films minces. Sur un système modèle synthétisé au laboratoire, Berriot *et al* ont pu mettre en évidence par des mesures mécaniques macroscopiques qu'il existait un gradient de transition vitreuse à proximité des charges minérales [10]. Ce phénomène permet de rendre compte des propriétés mécaniques originales de ces systèmes, et semble apparentés aux gradients T_g mesurés sur des films minces de polymères à proximité d'une interface [44]. Dans le cas des poly(éthylacrylate) reticulés et chargés par des sphères monodisperses de silice étudiés par Berriot *et al*, le gradient de T_g est positif : la température de transition vitreuse de la matrice polymère est plus élevée près des charges. Les interactions entre la silice et le polymère sont dans ce cas des liaisons covalentes et tendent à réduire fortement la mobilité du polymère aux interfaces.

Il serait intéressant de confirmer ces résultats déduits de propriétés macroscopiques par des mesures locales. Une technique d'imagerie par microscopie à force atomique (AFM) pourrait permettre d'y accéder. A l'état vitreux, la surface de l'élastomère chargé, vue par AFM, est uniforme : le module élastique élevé conduit à une faible taille de contact entre la pointe et l'échantillon et ne sollicite donc

qu'une couche de surface très faible. En revanche, au dessus de T_g , l'image obtenue par AFM présente un fort contraste dû aux particules de silice enfouies à quelques dizaines de nanomètres sous la surface. Dans l'hypothèse où T_g est une propriété hétérogène, on peut à priori s'attendre à ce que cette hétérogénéité se manifeste sur des images AFM obtenues dans la région de la transition vitreuse. Pour un gradient de T_g positif, une particule de silice entourée de matériau plus rigide devrait présenter un rayon apparent qui dépend de la température. De telles expériences permettrait donc d'observer directement, à l'échelle des charges, l'effet des interfaces au sein d'un élastomère chargé.

Cet objectif expérimental nécessite d'abord de bien comprendre les interactions entre la pointe d'AFM et l'élastomère. Il semble également nécessaire de pouvoir évaluer la profondeur des particules visibles sur ces images AFM. Nous présentons dans ce chapitre une étude¹ par AFM sur des élastomères chargés visant à répondre à ces questions préliminaires. La méthode développée dans cette partie devrait permettre l'analyse de la réponse mécanique de films minces dans la région de T_g .

¹Ce chapitre présenté en anglais est issu d'un article publié dans le journal *Review of Scientific Instruments*. [17].

Résumé

La microscopie à force atomique en mode tapping est couramment utilisée pour obtenir des images de surfaces de matériaux mous ; c'est également une technique puissante pour analyser les propriétés mécaniques des surface, à l'échelle du nanomètre. Nous présentons ici un travail portant sur la sensibilité en profondeur de cette méthode. Notre approche est basée sur l'analyse d'images de phase d'un élastamère chargé modèle. Elle conduit à la détermination de la profondeur des particules rigides enfouies sous la surface. Nous trouvons que le mode tapping peut être sensible à la présence de particules enfouies jusqu'à 80 nm sous la surface. Pour des conditions de tapping données, la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau ne dépend que de l'épaisseur de la couche de polymère entre la surface et la particule rigide. En revanche, pour une profondeur de pénétration donnée, nous montrons que l'énergie dissipée est ne dépend pas de l'épaisseur de cette couche. Ce résultat indique que le signal de phase enregistré n'a pas pour origine la viscoélasticité en volume de l'élastomère. Nos observations supportent en revanche l'hypothèse selon laquelle l'origine du signal de phase est lié à l'adhésion. Ainsi, sur une surface ayant des propriétés interfaciales uniformes, l'image de phase devrait refléter les propriétés élastiques locales de l'échantillon, dans la mesure où elles modifient l'interaction adhésive entre la pointe et la surface.

Abstract

Tapping mode Atomic Force Microscopy is frequently used to image the surface of soft materials ; it is also a powerful technique for nanomechanical analysis of surfaces. We report here an investigation of the depth sensing of the method on soft polymers. The chosen approach is based on the analysis of phase images of a model filled elastomer material. It leads to the determination of the depths of the hard particles lying under the surface. We found that tapping mode can probe interfaces buried under up to 80 nm of polymer. Under given tapping conditions, the penetration depth of the tip into the polymer is observed to depend on the layer thickness. However we show that, for a given penetration depth, the dissipated energy is independent of the thickness of the polymer layer under the tip. This

suggests that the phase signal does not originate in the bulk viscoelasticity of the elastomer. Our observations support the hypothesis that, in tapping mode experiments on elastomers, the phase signal has an adhesive origin. Then, on surfaces with uniform interfacial properties, the phase images may reflect the local elastic properties of the sample, since they modify the tip-surface adhesive interactions.

7.1 Introduction

During the past few years, atomic force microscopy (AFM) has become one of the most popular technique for imaging the surface of many kinds of materials. One of the reasons that explain the success of this technique is certainly its ability to simultaneously image several properties of the surfaces (such as friction, adhesion, stiffness...) in addition to the topography [55, 60]. While a simple interpretation of the images in terms of topography, or on a qualitative basis is usually straightforward, a detailed interpretation of the contrasts is often difficult. This is particularly the case for mechanically soft samples, because the tip may induce deformation of the surface [132, 78]. Thus, it is important to take into account the mechanics of the cantilever-tip-sample system.

Among the different AFM modes, tapping mode has proven to be particularly suitable for the analysis of soft samples. Much attention has been paid to phase angle measurements for their ability to give contrasts on heterogeneous materials. The description of the tapping mode has been the subject of many studies which revealed the non-linear behavior of the oscillating cantilever [55, 60]. A physical signification of the phase angle value was clearly suggested by Cleveland *et al.* a few years ago [26] : It is directly related to the dissipated energy per oscillation cycle. Nevertheless, the complexity of the tip-sample interaction leads to some difficulty in relating this dissipation to material properties. Indeed, viscoelasticity of the material as well as its adhesion properties may be involved in this dissipation [56]. More generally, while the principles of the technique appear to be understood [132, 26, 56, 98, 55, 60, 78], their complexity calls for more experimental work in order to link the measured amplitudes or phase angles to surface or volume local properties [6]. A recent study [8] illustrated the phase

angle dependence on volume properties in a tapping mode AFM experiment : It was found that volume heterogeneities may be observed under a gold layer up to 20 nm. One may expect this depth to be even higher for a soft surface.

A clear understanding of the possibilities of tapping mode AFM for nano-mechanical studies would be of particular interest for thin polymer film analysis. Such films usually exhibit mechanical properties that may significantly differ from those of the bulk and have been the subject of many studies during the last decade [76]. These properties are found to depend both on the thickness of the film and on the properties of the substrate. During the last few years, several attempts have been made to investigate mechanical properties of thin films using different AFM techniques [71]. As for the other techniques used to analyze these systems, results are somewhat contradictory.

We use here a model nanocomposite material to experimentally study the response of tapping mode to materials mechanical properties. In a nanocomposite sample, made of rigid inclusions in a soft matrix, thin matrix layers separate the charges from the free surface. Thus, the surface of such a nanocomposite material offers the opportunity to study simultaneously thin films of different thicknesses. We present here a method for measuring the depths of rigid inclusions which can be observed in phase image of such a system. Then, we discuss the dissipation of the tip-surface interaction.

7.2 Method

To account for the contact mechanics on thin mechanically soft films deposited on a rigid substrate, one can define an apparent modulus for the layer and use classical contact mechanics on a semi-infinite medium [38, 54, 93, 103]. This effective modulus is related to the confinement of the film between the indenter and the substrate and thus depends on the layer thickness. For hard inclusions in a soft matrix, we make the assumption that, under given experimental conditions, the phase angle ϕ , which is related to a local mechanical property, only depends on the local thickness of the polymer layer under the tip apex. This should indeed be the case if the phase angle is somewhat related to the apparent modulus of the confined layer between the tip and the surface of the inclusion. It should also

hold as long as the tilt angle of the buried interface is not too large.

Let us consider a relatively soft material filled with *identical spherical rigid particles* of radius R . Assuming the surface to be flat, the thickness $z(r)$ of the matrix layer at a distance r of the center of one particle is expressed as :

$$z(r) = z_0 + \Delta z(r) \quad (7.1)$$

where z_0 is the depth of the buried particle interface, and

$$\Delta z(r) = R - \sqrt{R^2 - r^2} \quad (7.2)$$

is the depth increment corresponding to a radial displacement r .

As we assume the phase angle to depend only on the thickness, the phase image above a particle should present a radial symmetry. From its radial dependence $\phi(r)$ and according to the above expression, one can deduce the measured property as function of the depth increment (Figure 7.1). This depth increment can be considered as the local matrix thickness up to an unknown origin (z_0).

A large image containing n particles of various depths z_i leads to n different curves $\phi_i(\Delta z)$. A given depth may be probed by the tip at various radial positions of spheres situated at different depths. Then, assuming that the phase only depends on the local thickness z , the different curves $\phi_i(\Delta z)$ should be parts of a master curve $\phi(z)$ if their abscissa origin z_i was known (Figure 7.1).

When enough particle depths are available in the image, it should be possible to construct the continuous curve $\phi(z)$ by displacing the n curves relatively to each other. The corresponding displacements are the relative depths of the particles. The obtained master curve represents the variations of the phase ϕ versus the matrix layer thickness, up to an unknown origin. This origin can be determined if ϕ can be measured on a bare particle.

7.3 Experimental

The investigated sample is an elastomer composed of cross-linked polyethylacrylate chains reinforced with grafted silica nanoparticles. Reference [11] reports the synthesis and some characterizations of the silica particles and of the dispersion state of the filled elastomer. The particles are spherical with a mean radius of

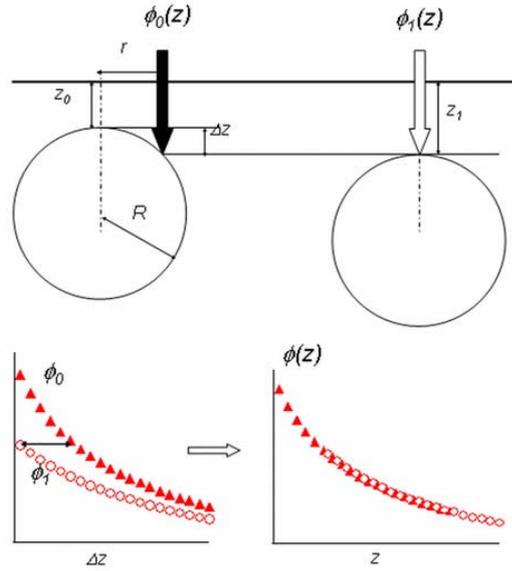


FIG. 7.1: Schematic representation of the filled elastomer (top). The measured phase ϕ is assumed to only depend on the layer thickness under the tip. Considering two particles lying at two different depths z_0 and z_1 , the phase reaches the same values when the thicknesses are equal. This happens at a distance r of the center of the first particle, with $r^2 = R^2 - (R - (z_0 - z_1))^2$. The relative depth $\Delta z = z_0 - z_1$ can be determined. Schematic representation of the measured property as function of the depth increment for each particle (bottom left). One can displace the second curve to obtain a master curve (bottom right). The displacement value is the relative depth Δz of the two particles.

45 nm and a small polydispersity (10%). These values were determined by both neutron and light scattering techniques and AFM measurements. Obtained data were in good agreement. The volume fraction of the nanoparticles in the studied sample is 10% ($\pm 1\%$) in volume, as determined by pyrolysis. Neutron scattering data reveal that the particles are well dispersed in the elastomer matrix.

The mechanical properties of both the cross-linked polyethylacrylate matrix and of the filled elastomer have been analyzed [9]. The glass transition temperature of the matrix, T_g , was found to be 244K at 0.01Hz. The loss modulus exhibits a maximum at $T = T_g$ with a magnitude of about 0.3GPa.

All the experiments were conducted with a scanning probe microscope Multimode-Nanoscope III in tapping mode. We used a standard rectangular cantilever (Na-

nosensors NCL-W), with a resonance frequency of 166.704 kHz (quality factor $Q = 451$) and a typical spring constant of about 40 N/m. Phase angle measurement was performed by a lock-in amplifier (7280 DSP EG&G Instruments). Special care has been taken in mounting the cantilever in the microscope in order to get a clean resonance shape. The phase reference was chosen in order that the measured phase angle is zero at frequencies much lower than the resonance one. The excitation phase was -65° . All the images were acquired on the same area at 1Hz, over $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ with a resolution of 512×512 pixels.

7.4 Results and discussion

7.4.1 Data analysis

First, it is verified that the sample surface is sufficiently flat to allow the analysis presented above. On soft materials, tapping mode height measurements frequently mix topographical and mechanical properties of the surface [79]. It is however expected that under soft tapping conditions, the deformation of the surface induced by the tip is relatively small and thus is expected to play a minor role in the imagery process [87, 78]. We thus used soft tapping conditions to obtain a topographic image of the sample. Figure 7.2 presents the height image obtained in repulsive mode, under a low excitation amplitude (free amplitude $A_0 = 25$ nm) and rather high set-point ratio ($A/A_0 = 0.9$, with A the oscillation amplitude). No emerging particles can be seen and roughness is about 0.9 nm over a scanned area of $1 \mu\text{m}^2$. This is an indication that the particles lie under a flat polymer layer.

One of the phase image used for the analysis is presented in figure 7.3 ($A_0 = 134\text{nm}$, $A/A_0 = 0.7$). Under these conditions, the phase angle contrast is relatively high. The positions of the maxima of the phase signal are likely to be at the top of the silica nanoparticles. 23 particles detected in the imaged region were labeled (0-22) and used for the analysis. The positions of their center are precisely determined by a local paraboloidal fit on portions of the image which contain each maximum. From these positions, the phase angle decreases with the radial distance, as the thickness of the polymer layer increases. The radial varia-

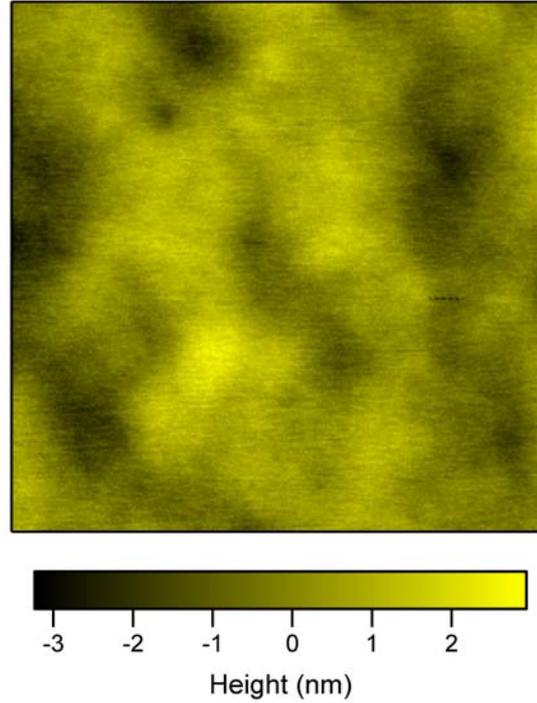


FIG. 7.2: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ height image of the reinforced polyethylacrylate sample. The image was obtained with a low amplitude ($A_0 = 25\text{nm}$) and a high set-point ratio ($A/A_0 = 0.9$). The roughness is about 0.9 nm.

tion of the signal is computed for each particle through an angular average of the phase on annuli of increasing mean radius, centered on the top of the particles. In order to obtain equally weighted experimental points, the average is calculated on a constant number of pixels. To achieve this, the inner and outer radii of the annulus, r_i and r_{i+1} respectively, were set according to the following expression :

$$r_i^2 = \frac{Na^2}{2\pi}i \quad (7.3)$$

where N is the number of pixels used for the average calculation, and a the size of a pixel. For the analysis presented here, we used $N = 80$ and $a = 1.95$ nm. The phase angle data as a function of the depth increment for each particle was determined on four images of the same region of the sample, with the same tapping conditions and are then averaged. The result is presented on Figure 7.4. The standard deviations of the phase angle is approximately 2% of the mean

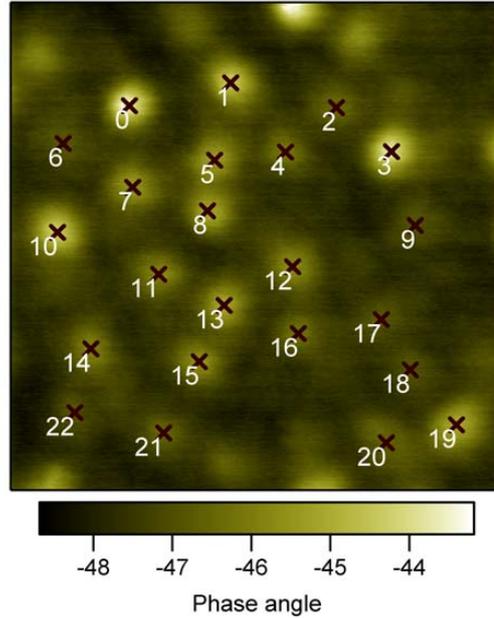


FIG. 7.3: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ phase image of the reinforced polyethylacrylate sample (same area as figure 2). The image was obtained with a high amplitude ($A_0 = 134\text{nm}$) and a low set-point ration ($A/A_0 = 0.7$). The added black circles correspond to maxima positions of the phase angle, determined by a local parabolic fit. Each maximum position is labeled with an arbitrary number.

value, leading to error bars shorter than the dots sizes of figure 7.4. In order to keep a small value for the tilt angle of the buried interface, the range of depth increment analyzed for each sphere is limited to 9 nm, which correspond to a maximal tilt angle for the tangent plane to the sphere of 40° . The data labeled ∞ are obtained above a region apparently free of particles near the surface and would correspond to the response of an semi-infinite polymer layer.

The last part of the analysis consists in the determination of the master curve representing the phase angle as function of depth. The experimental curves corresponding to each of the particles are displaced in order to form a continuous master curve. For this purpose, we used a least squared fit of the displaced experimental data with a polynomial function. The determined parameters are the depths relative to one reference particle ($\#0$) and the polynomial coefficients. The displacements results are not sensitive to the degree of the polynomial used,

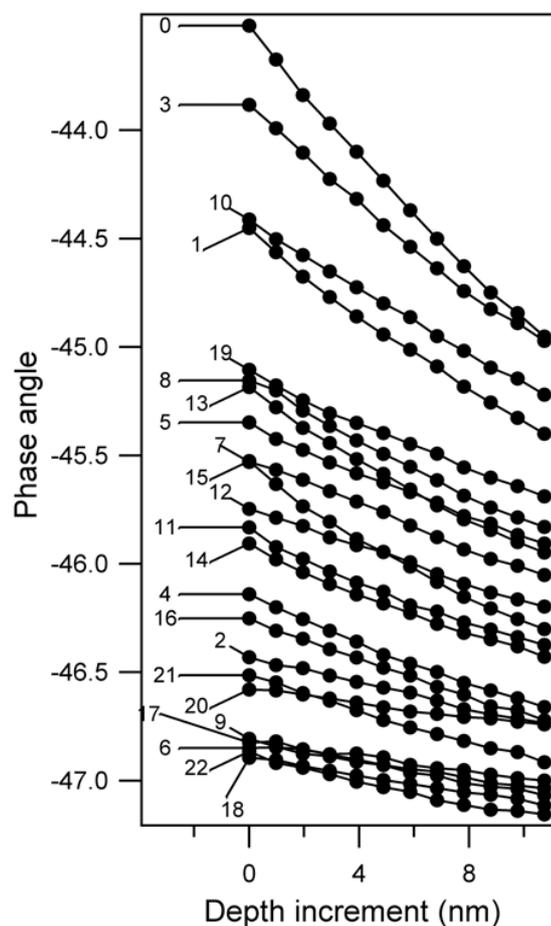


FIG. 7.4: Computed phase angle averages as function of the depth increment Δz calculated from the mean radius $R = 45\text{nm}$ of the silica nanoparticles : $\Delta z = R - \sqrt{R^2 - r^2}$, with r the distance from the corresponding phase maximum position. The phase angle average is calculated on annuli of increasing radius set according to equation 7.3, with a constant area of 72 pixels (275 nm^2). They were obtained on four images with the same tapping condition, including the one shown on figure 7.3, and then averaged. Each trace is labeled with the number attributed to the corresponding maximum on figure 7.3

between degree three and thirteen. The master curve presented in figure 7.5 is obtained with a polynomial function of fifth degree. It appears to be continuous, justifying *a posteriori* its existence, and the assumptions we made. As mentioned above, these calculated depths are relative to a reference which is set here to be the depth of the closest particle to the free surface.

We apply the method on the same region of the sample, with two other tapping

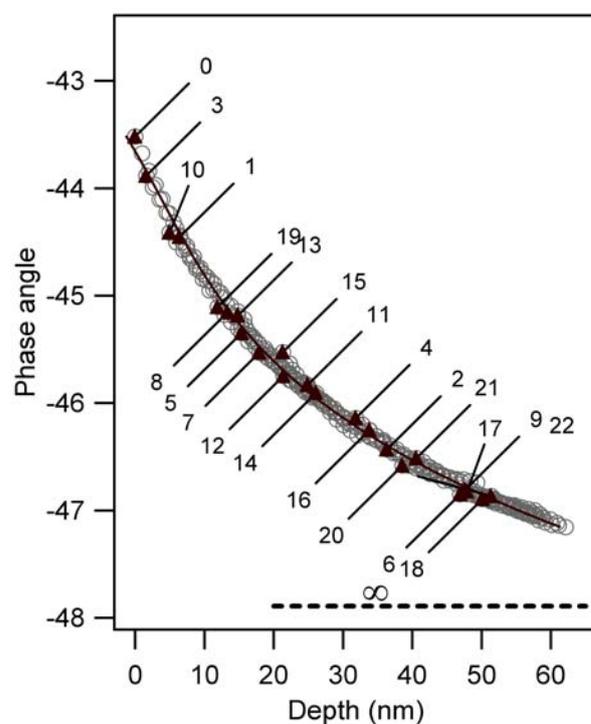


FIG. 7.5: Master curve obtained after the horizontal displacements z_i of the curves of figure 7.3 (circles). The start of each trace is represented (black triangle) and labeled with the corresponding number. The displacements are computed via a polynomial fit of degree 5 (solid line). The phase angle on the polymeric matrix is shown and labeled ∞ . It should represent the asymptotic behavior of the master curve for an infinite depth. The depth of the zero-labeled particle is arbitrary set to zero.

conditions : Identical free amplitude but different set-point ratios ($A/A_0 = 0.6$ and 0.8). Figure 7.6 presents the obtained results for the three tapping conditions.

As a check for the consistency of the method, it is important to verify that the determined depths are independent of the experimental conditions used to record the images. Figure 7.7 shows the correlation of the calculated depth of each of the silica particles between the different conditions : Particle depths determined with the two extreme conditions are plotted versus the ones determined with the intermediate condition detailed above. We found a linear correlation with a slope very close to unity, showing that, in the tested range, the calculated depths do not depend on the experimental conditions. These good correlations between the different tapping conditions validate the method and the assumptions made.

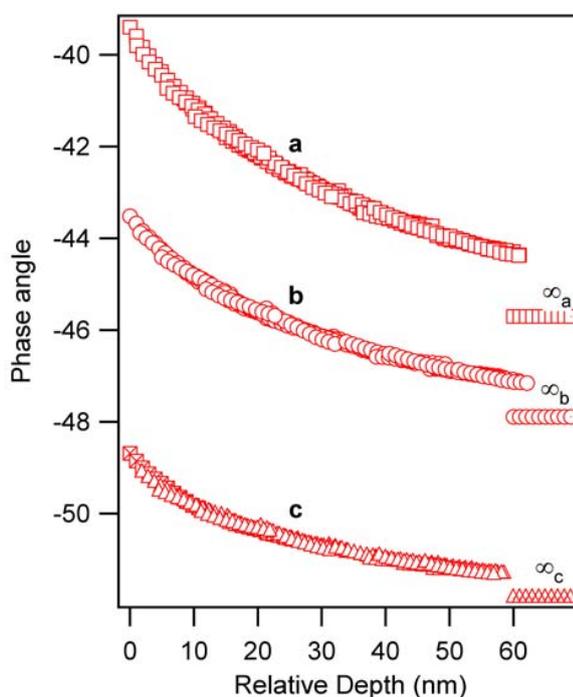


FIG. 7.6: Master curves for the depth dependence of the phase for three tapping conditions : $A/A_0 = 0.6$ (a), 0.7 (b) and 0.8 (c). The phase angle values on the polymeric matrix are also shown and are respectively labeled ∞_a , ∞_b and ∞_c .

7.4.2 Absolute particle depths

In principle, to get an absolute reference for the particles depths, it would have been necessary to analyze data taken on a few particles nearly tangent to the free surface of the sample. As the studied sample did not exhibit such features, a direct determination is not possible. A discussion is presented below to estimate such a reference.

For given tapping conditions, phase angle on silica could be considered as the value that would have been obtain for a vanishing layer thickness. Extrapolation of the master curve representing the phase angle as function of the relative depth until this phase value would set the reference depth. It is however not possible to use the previous tapping conditions on a hard surface, because this would have broken the tip.

Rather than an extrapolation of the phase angle measured at a low amplitude reduction, it seems convenient to discuss the dissipated energy in the tip surface

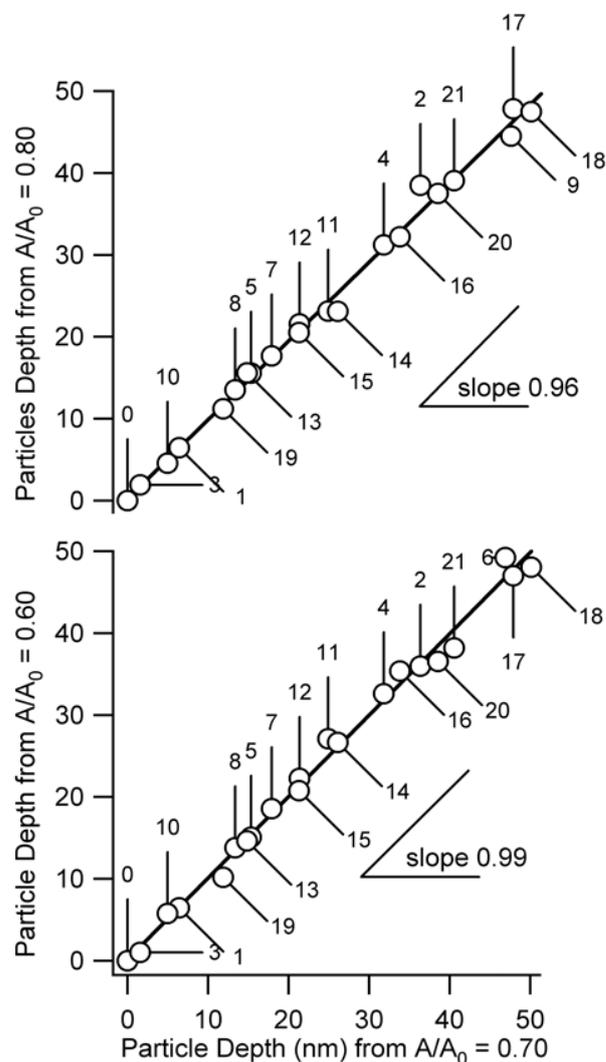


FIG. 7.7: Correlations of the determined relative depth of the silica nanoparticle (circles) between the three experimental conditions used. a) Particle depths determined from the $A/A_0 = 0.6$ image versus the ones from $A/A_0 = 0.7$. b) Particle depths determined from the $A/A_0 = 0.8$ image versus the ones from $A/A_0 = 0.7$. The linear fits (solid lines) slopes are respectively 0.99 and 0.96 (± 0.02)

interaction. Phase angle is simply related to the dissipated energy per oscillation U_{diss} [26]. It can be expressed as :

$$U_{diss} = \frac{\pi k A A_0}{Q} \left(\frac{\sin \phi}{\sin \phi_0} - \frac{A}{A_0} \right) \quad (7.4)$$

where A_0 and ϕ_0 are the amplitude and the phase angle when the tip is far from the surface, Q is the quality factor, and k is the cantilever spring constant. These parameters are experimentally determined, except for the spring constant for which we used the constructor's value.

As the thickness of the polymer layer vanishes, we expect the dissipated energy to become negligible as compared to that which can be measured on a soft sample. Indeed, it is shown below that the high dissipation measured on polymer layers mainly originates in their high adhesion properties, related to the softness of the material, which give rise to large contact areas.

Figure 7.8 shows the master curves representing the dissipated energy as functions of the relative depths, for the three tested tapping conditions. The gap between zero and the lowest experimental value (the one on the top of the particle which is the closest to surface) is quite high when compared to the order of the measured range of energy. This makes the determination of the depth reference rather difficult. However, by keeping constant the curvature of these three curves, we found that the dissipated energy vanishes at a relative depth of about 20 nm. The extrapolations on figure 7.8 are pure attempts and should only be considered as guide for the eyes. Different extrapolation could have been made, but they would have lead to similar order of magnitude for the depth reference, i.e. between 10 and 30 nm. Then it can be concluded that on the studied polymer, buried rigid interface as deep as 80 nm can be probed by phase imaging. Assuming, as it is usually made in contact mechanics [72] that the domain which participates to the mechanical response of a contact has a size which represents about 10 times the contact size, the obtained values would correspond to contact size of less than about 10 nm at most. Such an estimation appears to be consistent with the analysis of the indentation which is presented in the next section.

7.4.3 Influence of the particle geometry

The particles used in this study exhibit a relatively small polydispersity of 0.1. A small variation of the particle radius slightly modifies the slopes of the curves $\phi(\Delta z)$ displayed on figure 7.4. With several particles in a narrow range of depth, these variations are averaged, and thus do not lead to significant errors

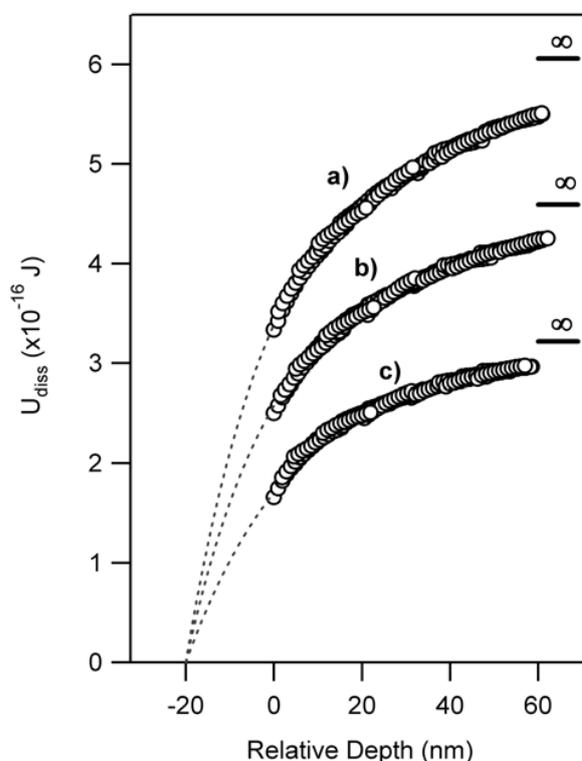


FIG. 7.8: Master curves of the dissipated energy versus the relative depths, deduced from the master curves obtained at three different set-point ratios : 0.6 (a), 0.7 (b), 0.8 (c). The dissipated energy is deduced from the phase angle master curves according to equation 7.4. The extrapolations to zero (dashed curves) are guides for the eyes. They give an idea of the zero depth.

concerning the determination of the master curve.

On the contrary, an error on the mean radius would lead to a global modification of the depth range. The particle radius was determined by several methods that were in good agreement. A maximum error of 2 nm for the mean radius can be estimated. On another hand, the existence of a glassy shell around the particles [9] may lead to a higher apparent radius for the particles. The thickness of this shell is about 2 nm, which is small as compared to the particle radius. It would lead to a relative deviation of the determined depths of about 5%. We thus conclude that the polydispersity of the particles and small errors on the mean radius do not lead to significant errors on the calculated particle depths

7.5 Indentation-dissipation

From figure 7.6, it appears that the more the amplitude is reduced as compared to the free amplitude, the larger the phase contrast depends on the polymer film thickness. Thus, hardening the tapping conditions enhances the phase angle contrast on volume properties. It was often pointed out [87, 78] that the volume contributions of the tip-sample interaction depends on the experimental conditions. Soft tapping conditions correspond to a low free amplitude with a set-point ratio close to unity and hard tapping for a high free amplitude and a smaller set-point ratio (0.5-0.8). Moderate or hard tapping is sensitive to a volume below the surface, whereas soft tapping is believed to probe mainly surface properties. The results presented above constitute an experimental basis to discuss this effect.

Phase angle is essentially the dissipated energy per oscillation cycle (see equation 7.4). Figure 7.7 shows that this dissipation is strongly dependant on the layer thickness. In this section, we examine this contrast, by the means of approach-retract experiments. The distance between the equilibrium position of the cantilever and the surface is periodically modulated, above fixed points of the sample. The oscillation amplitude and phase are simultaneously recorded.

Approach-retract experiments were performed at different locations of the region of the sample used for the previous analysis. Data taken on top of and around three spheres are gathered together with data on a region where no sphere are observed. We determined the tip penetration depth by computing the difference between the measured amplitude in an approach-retract experiment with the one on silicon [40, 78]. Results are presented on figure 7.9. The penetration seems to saturate above the thinner layers (lower curves), while for thicker layers, this effect takes place later. A similar behavior has been found on block copolymers by Knoll *et al.* [78] : Above rigid blocks, the indentation levels off at a lower value than on soft regions. Here, indentations of a few tens of nanometers are consistent with the observed range of depths of the silica balls discussed above. The high sensitivity of the penetration depth to the polymer thickness may be understood as follows : the repulsive force acting on the cantilever increases when the layer thickness decreases. This is consistent with the increase of the apparent modulus for a confined medium [54, 93, 103]. The large differences of the indentation

depths on the studied sample are associated with important contrasts in the corresponding height images. Indeed, while almost no contrast is present while gentle tapping conditions are used (see fig. 7.2), large contrasts exist on height images under harder tapping conditions (not shown). This is an example of mechanical effects in height images [79, 78]. From the present data, the contact radius is rather difficultly estimated since it would require a precise description of the tip end shape. Nevertheless, a rough estimate, using a paraboloid shape of curvature radius of 5nm, leads to a contact size of about 15 nm at most when no sphere is present. This value is consistent with the observed depth range, discussed in the previous section.

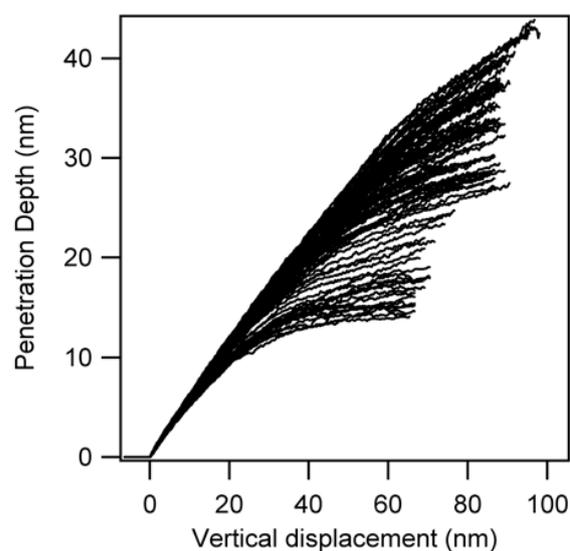


FIG. 7.9: Penetration depths versus the vertical displacement. The data are deduced from amplitude approach-retract curves by computing the difference between the measured amplitude and the extrapolated amplitude obtained on a hard surface. The approach-retract curves were obtained at different positions on the sample : above and around the top of three particles (lines) and on the semi-infinite polymer matrix (circles). The lower the layer thickness under the tip, the lower the penetration.

The dissipated energy dependence on the penetration depth is shown on figure 7.10. As seen on this plot, all the traces seem to form a master curve. This indicates that the dissipated energy only depends on the penetration depth and does not vary much with the layer thickness. Thus, although the apparent modulus

increases when reducing the thickness, this is not the case for the dissipation. The variation of the dissipated energy with the layer thickness as seen on figure 7.8 is thus only due to the high sensitivity of the penetration depth to the apparent modulus under the tip.

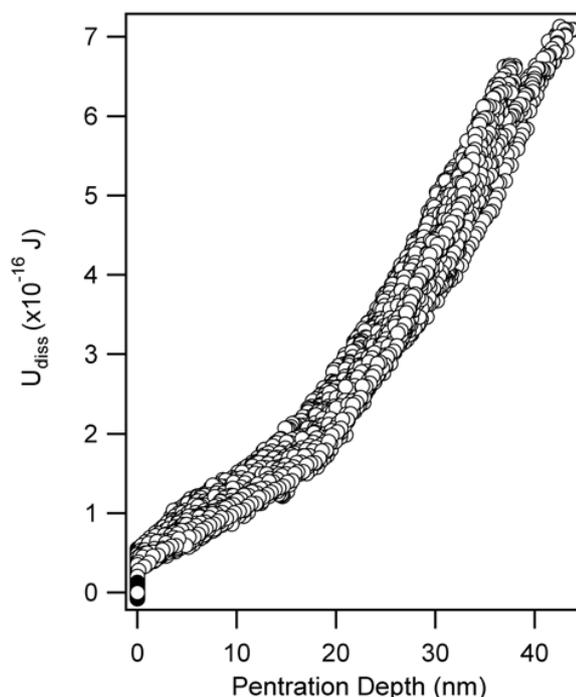


FIG. 7.10: Dissipated energy as function of the penetration depth. The penetration depths are those reported on figure 7.9, the dissipated energy was calculated from the phase and amplitude approach-retract curves, according to equation 7.4. All the curves seem to define a master curve.

One may think of two different origins for the dissipation in a tapping mode experiment on a viscoelastic material [56]. The first one is the bulk viscoelastic dissipation, which can be relevant for high penetration depths [14]. The second possible origin is related to adhesion. At a given penetration depth, bulk viscoelastic dissipation should depend on the layer thickness, since the local effective loss modulus depends on this parameter. On the contrary, the independence of the dissipated energy on the layer thickness at a given penetration depth is a clear indication that adhesion contribution dominates the dissipation. Indeed, in a tapping experiment, the range of contact times is short enough that the adhesive

equilibrium for the contact is certainly not reached. While indenting the material, one may consider that the adhesion forces has no effect on the growing of the contact area. The contact may be considered as mainly Hertzian. During the tip ejection, on the contrary, the contact area must diminish, involving adhesive dissipation. Dissipation is controlled by the penetration depth at the end of the indentation phase. Then, *at a given penetration depth*, the adhesive dissipation energy is not dependent on the bulk material properties (effective modulus) as observed in figure 7.10. Such a model has been successfully used to describe the rebound of a rigid ball on a rubber surface [5]. The detailed analysis of the mechanical behavior of thin polymer films using this description is beyond the scope of this article and constitute a part of our future work.

7.6 Concluding remarks

We introduced a method for determining the thickness dependence of tapping mode phase signal. One direct application is the determination of the depths where lie the particles of a nanocomposite material, observed in an AFM image. We found that phase is sensitive to hard particles lying up to 80 nm under the surface. Thus, using relatively hard tapping conditions on soft materials, the phase angle is sensitive to deep volume properties. The studied sample surface allows to easily study several thicknesses of polymer films in avoiding the preparation of different samples. The knowledge of the depths of hard inclusions may constitute a first step for the study of size-dependant mechanical properties, such as the apparent modulus or dissipation properties. In this article, we focused on the energy dissipated during the tip-sample intermittent contact. This energy was found to be independent of the thickness of the polymer layer for a given tip penetration depth. These observations are indications that the dissipated energy, measured during a tapping mode experiment through the phase angle, does not have a bulk viscoelastic origin on the elastomer matrix, even at large penetration depths. We propose that they are related to the rupture of the adhesive contact during the tip ejection. Such a conclusion has been drawn by analyzing rather hard tapping conditions; it should *a fortiori* apply for gentler ones. Using time-temperature superposition principle [47], the glass transition temperature of the

polymer matrix can be roughly estimated to be just below room temperature at the tapping frequency [12]. Then, even under such highly dissipative conditions, the phase signal appears to be controlled by adhesion. It can be concluded that this should generally apply for most elastomer samples.

The use of geometrically well defined inclusions to test the depth sensitivity of tapping mode phase signal and dissipation mechanisms can be extended to other locally measured properties. Friction, for instance, is known to originate from bulk and interfacial properties [131]. It should be possible to discuss friction mechanisms using experiments similar to the ones presented here.

Conclusion

Nous nous étions fixés comme objectif de mettre au point des expériences permettant de déterminer les propriétés mécaniques de films ultraminces. Les expériences de démouillage viscoélastiques sur substrat liquide permettent d'y répondre. La déformation en fonction du temps d'un film déposé sur un substrat liquide conduit à une mesure directe de sa fonction de complaisance : l'ensemble du spectre de temps du domaine fondu est accessible. Cette technique nous a permis de caractériser les propriétés mécaniques du polystyrène jusqu'à des épaisseurs d'une vingtaine de nanomètres.

Nous montrons que le module au plateau caoutchoutique n'est pas affecté par le confinement tant que l'épaisseur reste supérieure au rayon de gyration du polymère. La portée de l'influence de la surface sur la densité d'enchevêtrements doit être inférieure à cette taille caractéristique et nous proposons qu'elle soit de l'ordre de la distance entre enchevêtrements. Sur le plan de la dynamique proprement dite, une accélération importante du temps terminal du système est mise en évidence : la viscosité chute d'un ordre de grandeur lorsque l'épaisseur est de l'ordre du rayon de gyration. C'est par ailleurs cette longueur qui gouverne ce phénomène. L'interprétation de ces résultats doit encore être poursuivie : des études théoriques, des confrontations avec d'autres techniques seront sans doute nécessaires pour y parvenir. Des questions cruciales comme le lien entre ce temps terminal et les temps de la transition vitreuse restent posées. Des mesures sur d'autres polymères pourraient permettre de compléter cette étude et peut-être de répondre à ces problématiques. Il est relativement simple d'adapter notre dispositif à d'autres gammes de températures, et pour d'autres couples polymère/solvant.

Cette expérience de démouillage est pourtant inadaptée à des mesures vers la transition vitreuse : les temps caractéristiques impliqués aux temps courts ne sont

pas ceux de l'équilibre mais dépendent de l'état du film vitreux avant l'expérience. En principe, une étude de vieillissement des polymères en couche mince pourrait être entreprise. D'ailleurs, le fait d'utiliser des films ultraminces conduit à une situation expérimentale peu étudiée : les très rapides sauts en température que permet cette géométrie est à la source d'une manifestation du vieillissement au dessus de T_g . Il serait intéressant d'étudier plus en détail cette situation afin de pouvoir tester les théories existantes sur la dynamique des systèmes vitreux.

La mesure de T_g elle même doit être possible en utilisant les expériences d'ondulations de films minces. La mesure de T_g simplement semble toutefois un objectif peu ambitieux. Si l'on veut pouvoir décrire l'évolution de la partie rapide du spectre de temps avec l'épaisseur et la température, il semble essentiel de disposer de résultats temporels à température fixée. Moyennant quelques efforts supplémentaires, ce pourrait être possible en amélioration la technique d'ondulations de films minces, même si les résultats ne resteront sans doute que semi-quantitatifs.

Enfin, les expériences de démouillage sur substrat liquide permettent également une mesure directe des contraintes résiduelles initialement présentes dans le film. Nos résultats montrent que la technique du spin-coating produit des films étirés. Les films les plus minces sont déformés d'une centaine de pourcent. Étudiée de manière plus systématique, ces contraintes résiduelles devraient pouvoir apporter des éléments sur l'état d'un film à l'état vitreux, et sur les relaxations mises en jeu pendant son recuit.

Annexe A

Colorimétrie

A.1 Principe

L'objectif de la technique de colorimétrie présentée dans cette annexe est d'utiliser le lien entre la couleur d'un film et son épaisseur afin d'obtenir des profils d'épaisseur directement sur une image. Pour cela, on utilise des expériences de démouillage de PS pour lesquelles on dispose de beaucoup d'images de films dont l'épaisseur varie continuellement. Ces images nous serviront à établir un étalonnage permettant ensuite de relier épaisseur et couleur.

A.1.1 Principe général

Les films minces, éclairés avec une lumière blanche sont colorés dans une gamme d'épaisseur allant d'environ 100nm à $1\mu\text{m}$. La couleur de ces films étant due à des interférences, elle est directement reliée au déphasage entre les rayons réfléchis sur la surface du film et ceux réfléchis à l'interface film/substrat, et par conséquent à l'épaisseur du film. Le principe de la colorimétrie consiste à utiliser une "mesure" de la couleur pour obtenir une mesure d'épaisseur.

On considère un film d'épaisseur h , d'indice n déposé sur un substrat semi-infini d'indice n_s . Ce film est éclairé par un faisceau de lumière parallèle avec un angle d'incidence θ . Nous supposons dans un premier temps que ce faisceau est un faisceau de lumière blanche, mais nous verrons qu'il suffit en pratique que la source de lumière présente une large bande spectrale dans le visible.

Le déphasage $\Delta\phi$ entre le rayon réfléchi sur la surface du film et le rayon réfléchi sur l'interface film/substrat est donné par $\Delta\phi = 2\pi nh/\lambda \cos\theta$. Pour une épaisseur donnée, le spectre de la source est donc modifié par le film, qui apparaît par conséquent coloré.

A.1.2 Mesure de la couleur

A.1.2.1 Représentation *RVB* et *HSL*

La "mesure" de la couleur se fait par une simple caméra couleur. Ce type de caméra dispose de trois capteurs différents, dont la sensibilité est centrée sur des longueurs d'ondes différentes (rouge : *R*, vert : *V* et bleu : *B*). La figure A.1 montre à titre d'illustration la sensibilité spectrale de la caméra utilisée.

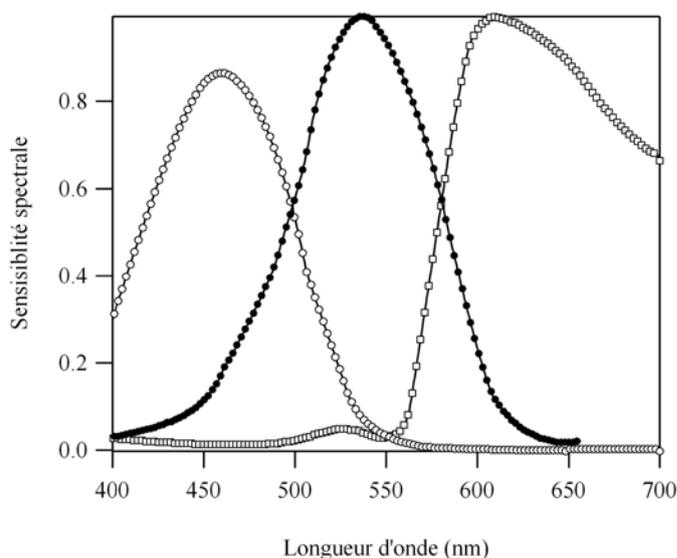


FIG. A.1: Sensibilité des trois capteurs de la caméra utilisée : Sony XCD-SX910CR (données constructeur). Cercles vides : *B*, cercles pleins : *V*, carrés : *R*

Chaque point de l'image a trois composantes : *R*, *V* et *B*, proportionnelles aux intensités mesurées sur chacun des trois capteurs. Parmi les différentes bases possibles pour la représentation de la couleur, la base *HSL* est largement utilisée et est adaptée à notre problème. En effet, dans cette base, la composante *L* est la luminosité, que l'on définit comme la moyenne de *R*, *V* et *B* : $L = (R+V+B)/3$;

la composante H est la teinte, et la composante S la saturation. Pour définir la teinte, on utilise le plan complexe et les trois vecteur d'affixes R , $V \exp(2i\pi/3)$, $B \exp(-2i\pi/3)$. La teinte H est l'argument de la somme de ces vecteurs :

$$H = \begin{cases} \arctan \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}(V-B)}{R-\frac{1}{2}(V+B)} & \text{si } R - (V + B)/2 > 0 \\ \pi + \arctan \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}(V-B)}{R-\frac{1}{2}(V+B)} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Enfin, la saturation est traditionnellement définie de la manière suivante :

$$S = 1 - \min(R, V, B)/L \quad (\text{A.2})$$

Ainsi, la saturation est une composante qui définit l'intensité de la teinte : lorsque $S \rightarrow 0$, les trois composantes sont égales et la teinte n'est plus définie, lorsque $S \rightarrow 1$, la norme du vecteur permettant de définir la teinte est maximale.

A.1.2.2 Influence de la source et des conditions expérimentales.

La source de lumière ne présente jamais un spectre uniforme dans la gamme de sensibilité des capteurs, et la sensibilité des capteurs elle-même va influencer la mesure. Il faut donc, si on souhaite mesurer la couleur, s'affranchir des intensités absolues des composantes spectrales.

Nous avons pour cela utilisé la réflexion de la source de lumière sur une surface blanche. L'image de cette surface acquise par la caméra permet de normaliser les trois composantes R , V et B . En effet, si la surface est parfaitement blanche, la source blanche elle aussi, et les capteurs bien réglés, l'image acquise doit présenter une saturation nulle : $R = V = B$. Les moyennes de R , V et B obtenues sur l'image de la surface blanche sont ensuite utilisées pour normaliser les trois composantes des images. On obtient alors des images qui seraient celles obtenues dans des conditions d'éclairage en lumière blanche. Bien entendu, il est important de ne pas changer les réglages de la caméra entre l'acquisition de l'image de la surface blanche et les images des films.

En principe, nous pourrions nous servir des trois composantes RVB ou HSL pour déterminer l'épaisseur. Dans la pratique cependant, il est délicat de réussir à obtenir un éclairage uniforme sur toute l'image. La luminosité dépend alors de la position sur l'image en plus de dépendre de l'épaisseur du film, et n'est plus

utilisable pour la détermination de la couleur. Par ailleurs, il est généralement préférable d'augmenter la saturation de la caméra afin d'obtenir une définition de la teinte la plus précise possible. Ceci rend l'utilisation de la saturation comme grandeur caractéristique de l'épaisseur relativement délicate à mettre en oeuvre et nous avons choisi de ne pas ajuster l'épaisseur sur cette composante. En revanche, cette composante est néanmoins intéressante dans la mesure où elle fournit une évaluation de l'incertitude sur la mesure de la teinte. Les petites valeurs de S signifient que la lumière est quasiment blanche et que la teinte présente une grande incertitude.

La seule composante pertinente (si elle est bien définie) est donc in fine la teinte. Grâce à la normalisation, la teinte fournit une mesure de la couleur indépendante de l'éclairage et de la caméra.

A.2 Mesure d'épaisseur

Afin de pouvoir relier la teinte mesurée sur l'image et l'épaisseur, nous déterminons une courbe d'étalonnage à partir d'images de films dont les épaisseurs sont connues. La technique sera validée sur d'autres images d'épaisseurs connues. Enfin, nous montrerons que la courbe d'étalonnage obtenue peut être prédite à partir des domaines d'absorptions des capteurs de la caméra.

A.2.1 Obtention de la courbe de référence $H(h)$

Pour des films de PS en situation de démouillage visqueux, l'épaisseur augmente linéairement avec le temps. De plus, l'épaisseur reste uniforme. Une telle expérience nous permet donc d'obtenir suffisamment de points en épaisseur pour obtenir la courbe de référence recherchée. De manière concrète, l'épaisseur du film est calculée à partir de la mesure de l'aire du film sur chaque image et de la mesure de l'épaisseur initiale (ellipso-métrie). La teinte est calculée d'après l'équation A.1, où les valeurs de R , V , et B sont des moyennes effectuées sur la partie centrale du film.

La figure A.2 montre les résultats obtenus sur les trois capteurs, l'intensité ayant été normalisée par les moyennes mesurées sur la surface blanche. On obtient

des oscillations dont la fréquence est reliée à la longueur d'onde moyenne de chaque capteur. La non-harmonicité de ces oscillations est à priori à attribuer à la largeur de la sensibilité spectrale des capteurs. Notons que l'amplitude des oscillations dépend du réglage de la saturation sur la caméra.

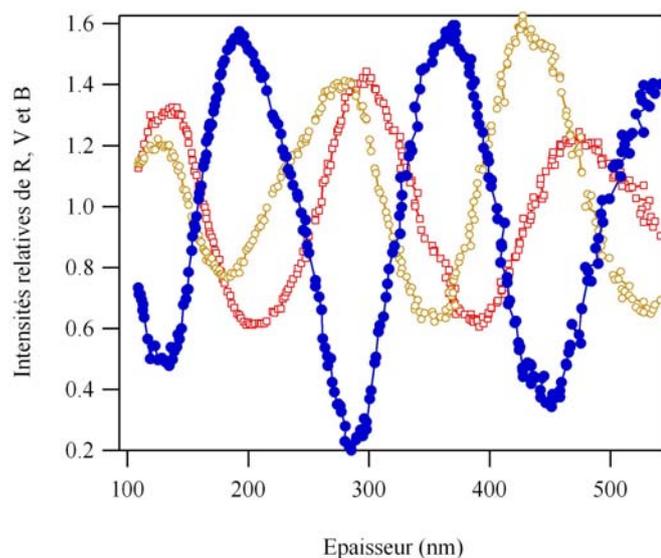


FIG. A.2: Intensités des trois composantes R , V et B , normalisées par L , obtenues sur un film de PS démouillant sur du glycerol. Chaque composante a, au préalable, été normalisée par l'intensité de ladite composante obtenue sur l'image d'une surface blanche.

La figure A.3 montre la teinte en fonction de l'épaisseur, mesurée sur les images d'un film de PS qui démouille.

A partir d'une image expérimentale, nous pourrions donc, en nous référant à la courbe de référence de la figure A.3, déterminer l'épaisseur correspondant à chaque pixel. La courbe de référence n'étant pas bijective, une plage d'épaisseur doit au préalable être définie. Dans la pratique, un pixel où l'épaisseur est estimée sert de point de départ à l'algorithme, qui, par continuité de l'épaisseur redéfinit en chaque point la plage d'épaisseur utilisée.

Par ailleurs, la saturation reste un paramètre important car il permet d'obtenir une information sur la définition de la teinte : à saturation nulle, la teinte n'est pas définie (les trois composantes ont la même intensité), et plus la saturation est importante, mieux la valeur de la teinte est définie. De manière concrète, lorsque la courbe de référence est utilisée pour déterminer l'épaisseur locale d'un

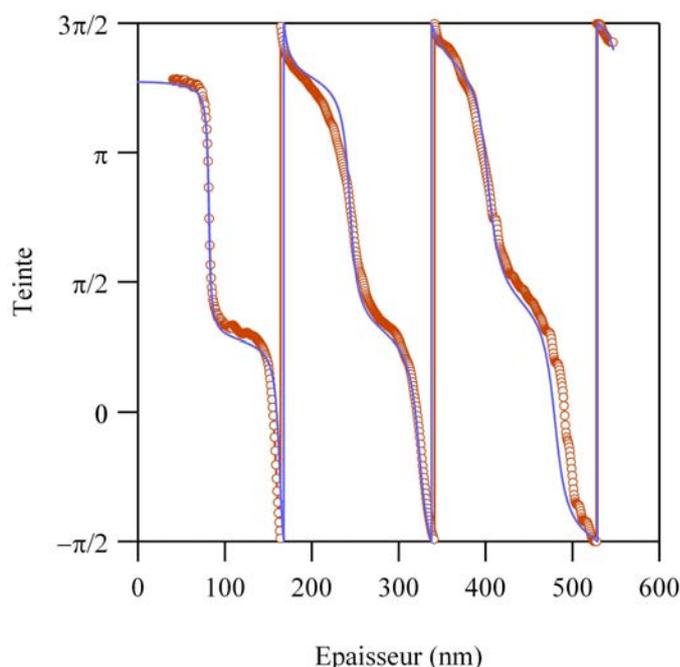


FIG. A.3: Teinte en fonction de l'épaisseur mesurée sur des films de polystyrène (cercles), à partir des intensités R , V , B , mesurées sur l'image, après normalisation des composantes par la surface blanche. Les valeurs de R , V , et B sont les moyennes de la région centrale du film. La courbe présentée ci-dessus a été recalculée à partir des cosinus et sinus de la teinte mesurée. En effet, la teinte en fonction de l'épaisseur n'est pas continue, l'interpolation et le filtrage des données ont été réalisés conjointement sur le cosinus et le sinus de la teinte. Une convolution par une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 20nm a été réalisée, afin d'obtenir une courbe continue qui est utilisée comme courbe de référence. La courbe de référence est ajustée par l'équation A.1, où les valeurs des trois composantes sont données par l'équation A.3. L'indice du polystyrène est fixé à 1.585, et l'angle d'incidence à 15.3° (valeur mesurée expérimentalement). Le meilleur ajustement est obtenu avec les valeurs suivantes pour les trois longueurs d'ondes : $\lambda_R = 610\text{nm}$, $\lambda_V = 565\text{nm}$ et $\lambda_B = 464\text{nm}$ (le contraste Γ n'intervient pas dans l'expression de la teinte). Ces valeurs sont à $\pm 10\text{nm}$ en bon accord avec les maxima des sensibilités des capteurs de la caméra (voir figure A.1). Voir la partie A.3 pour les détails concernant l'ajustement.

film, seules les teintes correspondant à une saturation supérieure à un seuil seront prises en compte. Pour l'ensemble des mesures effectuées et présentées dans cette thèse, ce seuil est fixé à 0.05.

La figure A.4 montre les variations de la saturation sur les mêmes données utilisées pour construire la teinte de référence. On constate que la saturation varie

typiquement entre 0.1 et 0.8 sur la gamme d'épaisseur étudiée.

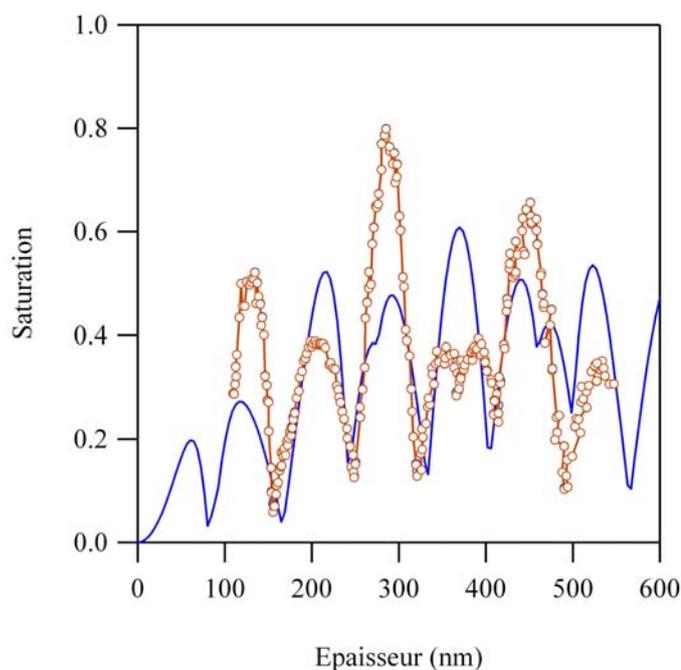


FIG. A.4: Saturation expérimentale (calculée avec les mêmes données que la figure A.3) en fonction de l'épaisseur. La courbe continue représente la saturation calculée d'après les équations A.2 et A.3, en utilisant comme paramètres ceux correspondant au meilleur ajustement de la figure A.3 et avec $\Gamma = 0.54$. Voir la partie A.3 pour les détails de l'ajustement.

A.2.2 Validation

Afin de valider la courbe de référence obtenue, nous avons utilisé les images d'une autre expérience de démouillage, réalisée dans des conditions similaires, la teinte et donc l'épaisseur restant uniforme pendant toute la durée de l'expérience. Pour chaque image, l'épaisseur est calculée de deux manières différentes : à partir de la mesure de l'aire du film, et à partir de la teinte moyenne en utilisant la courbe de référence présentée figure A.3 ¹. La corrélation de ces deux épaisseurs

¹La teinte n'étant pas une fonction monotone de l'épaisseur, elle ne fournit pas une mesure absolue de l'épaisseur. Pour déterminer l'épaisseur à partir de la teinte, nous nous servons de la continuité de l'épaisseur en fonction du temps. Pour chaque image, l'épaisseur de l'image précédente sert à fixer une gamme d'épaisseur à l'intérieur de laquelle on cherche la nouvelle

est présentée sur la figure A.5. La droite de corrélation a une pente très proche de l'unité, ce qui permet de valider la courbe de référence ainsi que la technique de colorimétrie présentée dans cette annexe.

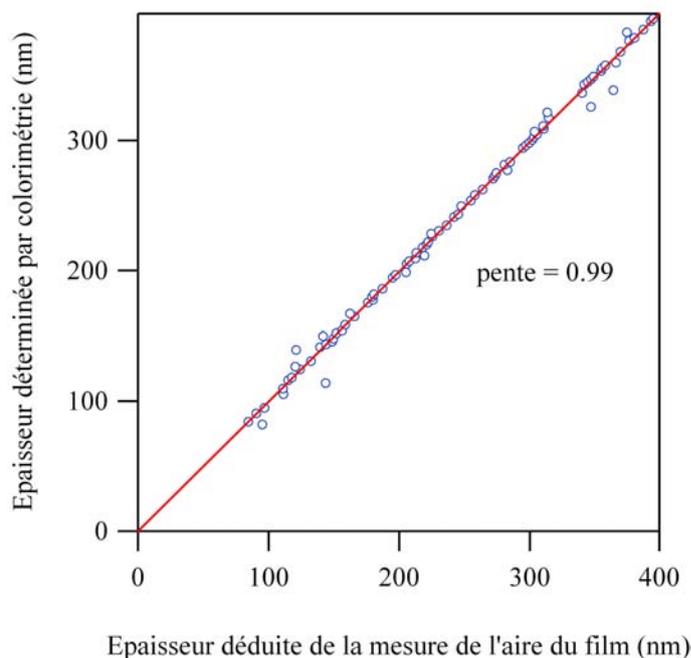


FIG. A.5: Epaisseur calculée d'après la teinte en fonction de l'épaisseur calculée d'après la mesure de l'aire du film.

A.2.3 Exemple d'application

Des films de PBD en situation de mouillage présentent une épaisseur non uniforme. Nous avons utilisé la courbe de référence sur les images obtenues afin d'obtenir des profils en épaisseur pour ces films en situation de mouillage². La figure A.6 montre l'image de référence, la teinte mesurée et le résultat obtenu.

épaisseur.

²Notons que pour utiliser la courbe de référence présentée sur la figure A.3, il faut tenir compte du changement d'indice entre le polystyrène et le PBD (respectivement 1.585 et 1.51). Ceci ne pose pas de difficulté dans la mesure où la teinte est une fonction nh uniquement. Il suffit donc de multiplier l'échelle des épaisseurs de la courbe de référence par le facteur n_{PS}/n_{PBD} .

A.3 Retour sur les variations de la teinte avec l'épaisseur

La technique présentée repose sur l'obtention d'une courbe de référence, qui à elle seule permet de relier teinte et épaisseur. Afin d'aller un peu plus loin, on tente ici de reproduire théoriquement cette courbe à partir des interférences dans le film. Nous faisons l'hypothèse grossière d'assimiler la sensibilité spectrale des capteurs à une fonction de Dirac centrée sur une longueur d'onde. Ceci permet de simplifier les calculs, et nous verrons que l'adéquation entre nos résultats et la courbe théorique permet de valider cette hypothèse. Compte tenu du déphasage induit par le film entre le rayon réfléchi à sa surface et le rayon réfléchi à l'interface film/liquide : $\Delta\phi = 2\pi nh/\lambda \cos\theta$, où θ est l'angle d'incidence, on obtient sans difficulté les expressions suivantes pour les intensités mesurées sur chaque capteur :

$$\begin{aligned} R &= I_0 \left[1 + \Gamma \cos \left(\frac{4\pi nh}{\lambda_R \cos \theta} \right) \right] \\ V &= I_0 \left[1 + \Gamma \cos \left(\frac{4\pi nh}{\lambda_V \cos \theta} \right) \right] \\ B &= I_0 \left[1 + \Gamma \cos \left(\frac{4\pi nh}{\lambda_B \cos \theta} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où Γ est le contraste. La teinte est calculée à partir de ces intensités selon l'équation A.1. La teinte est indépendante de I_0 et de Γ^3 . Le résultat de l'ajustement est présenté sur la figure A.3, où seules les trois valeurs de longueurs d'onde des capteurs ($\lambda_R, \lambda_V, \lambda_B$) sont des paramètres de l'ajustement ($\cos\theta$ est mesuré précisément à partir des images, et pour le polystyrène $n = 1.585$). Notons que les trois longueurs d'onde ont été, pour permettre l'ajustement, astreintes à varier dans une gamme proche du maximum de la sensibilité spectrale des capteurs. La qualité de l'ajustement, ainsi que la bonne adéquation entre les paramètres du meilleur ajustement et les sensibilités spectrales de la figure A.1 permettent de valider la technique et la courbe de référence déterminée expérimentalement.

Les équations A.3 sont également utilisées pour prédire les variations de la saturation en fonction de l'épaisseur. Le résultat du calcul est présenté sur la figure A.4. On constate que la courbe théorique reflète bien les variations de la

³En toute rigueur, il faudrait tenir compte des variations de Γ avec la longueur d'onde, tout comme la largeur spectrale des capteurs.

saturation, mais que l'accord quantitatif n'est pour ce paramètre plus réalisé. Le fait que la gamme de sensibilité de chaque capteur ne soit pas centrée sur une longueur d'onde est responsable de cette mauvaise adéquation. Par ailleurs, nous avons constaté que la saturation dépendait beaucoup des réglages de la caméra. Ceci justifie notre choix de ne travailler avec comme courbe de référence la teinte uniquement. La saturation reste néanmoins un paramètre important afin de détecter les cas où la teinte est mal définie (lorsque la saturation tend vers zéro).

A.4 Conclusion

La technique de colorimétrie mise au point et présentée dans cette annexe permet une mesure précise de l'épaisseur de films transparents déposés sur un substrat. L'incertitude sur la mesure est délicate à estimer, mais doit être de l'ordre de quelques nanomètres⁴. Cette technique est particulièrement adaptée à la mesure de profil entre 50 et 600nm, et présentant des angles faibles (typiquement de l'ordre 10^{-3} rad). Pour des angles plus importants, il faudrait adapter le système optique. Notons que la mesure nécessite de connaître approximativement une épaisseur de référence à un endroit du film.

Lorsque l'épaisseur du film est homogène (ce qui est le cas de la plupart des expériences de démouillage présentées dans cette thèse), la détermination de l'épaisseur à partir de la mesure de l'aire des films reste plus simple à mettre en oeuvre et a donc été préférée à la colorimétrie.

⁴L'incertitude dépend beaucoup de la gamme d'épaisseur car les variations de la teinte avec l'épaisseur dépend beaucoup de l'épaisseur : dans certaines gammes d'épaisseurs, la teinte varie peu avec l'épaisseur, alors que dans d'autres, elle varie beaucoup (voir la figure A.3)

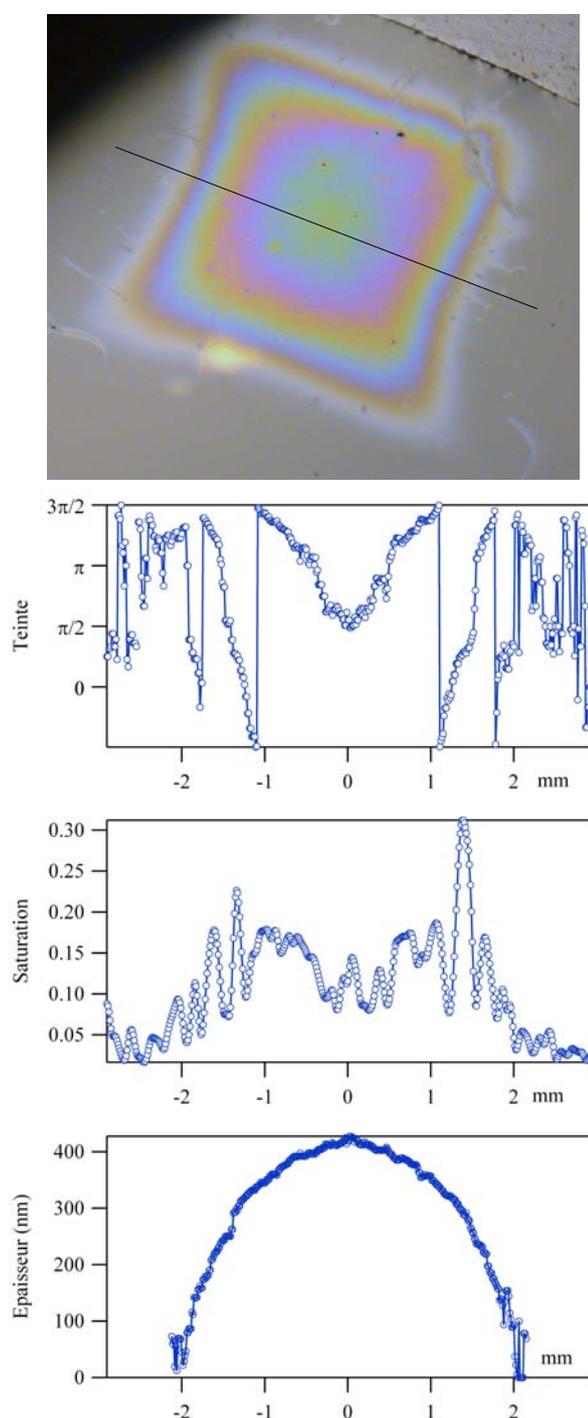


FIG. A.6: Exemple d'application de la technique de colorimétrie. De haut en bas : 1. image sur laquelle est effectuée la mesure (film de PBS en situation de mouillage), le trait noir représente la coupe sur laquelle est calculée l'épaisseur. 2. Teinte mesurée sur l'image. 3. Saturation (si la saturation est inférieures à 0.05, l'épaisseur n'est pas calculée). 4. Epaisseur calculée à partir de la teinte.

Annexe B

Modèle TNM

B.1 Introduction

Des modèles phénoménologiques ont été développés afin de décrire l'évolution des temps caractéristiques de l'état vitreux. Les phénomènes associés sont couramment appelés vieillissement physique [81, 130] ou bien encore relaxation structurelle. Il s'agit de décrire l'évolution des propriétés des systèmes hors-équilibre que sont les verres. A des températures inférieures à T_g , les temps caractéristiques gouvernant les verres sont largement supérieurs aux temps expérimentaux. Les systèmes sont donc hors-équilibre et évoluent très lentement vers l'équilibre. Dans cette annexe nous présentons des résultats numériques obtenus à partir du modèle le plus couramment utilisé pour décrire les comportements des polymères vitreux : le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan [96]. Notons que ce modèle est équivalent au modèle de KAHR (Kovacks, Aklonis, Hutchinson et Ramos) [80], où bien a encore à la dérivation du modèle d'Adam et Gibbs pour l'état vitreux (connue sous le nom d'AGF [67]). Nous n'entrerons pas dans les détails des différences de ces modèles, pour lesquels la référence [68] est une revue très complète.

Plus récemment, d'autres classes de théories ont été développées pour décrire le comportement des verres (voir par exemple la référence [18]), mais ces modèles n'ont été que peu confrontés à l'expérience, et peu de données quantitatives sont disponibles, contrairement aux modèles de types TNM qui ont été très appliqués

sur les polymères vitreux.

B.2 Détails du modèle

B.2.1 Température fictive et temps caractéristique hors-équilibre.

Ces modèles se fondent sur l'hypothèse que le système hors-équilibre possède une dynamique liée à sa structure, et que cette structure est semblable à celle du système à l'équilibre à une température donnée, appelée température fictive T_f . Le temps caractéristique dépend alors non seulement de la température, mais également de la température fictive :

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp \frac{B}{T \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)} \quad (\text{B.1})$$

Cette équation est dérivée du modèle de Adam-Gibbs qui prédit la loi de VFT. Les paramètres B et T_0 sont similaires à ceux de la loi VFT (équation 1.9). A l'équilibre, la structure est celle de l'équilibre, et $T_f = T$. On retrouve alors la loi de VFT. Cette loi de dépendance du temps caractéristique avec la structure et la température est fortement non-linéaire, ce qui constitue un des aspect essentiel du comportement des systèmes vitreux.

L'expression de Narayanaswami et Moynihan pour la dépendance de τ est légèrement différente de l'équation B.1 :

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp \left(\frac{x\Delta H^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right), \quad (\text{B.2})$$

où x , ΔH^* et Δh^* sont des paramètres du modèle. C'est cette expression qui est la plus couramment utilisée pour décrire les phénomènes liés au vieillissement des verres. Elle est équivalente à l'équation B.1 pour de faibles valeurs de x et pour $T_f \neq T$. Au dessus de T_g cette équation rend compte d'un comportement d'Arrhénius, qui n'est pourtant pas le comportement observé pour les polymères (loi de VFT). Par conséquent, il apparaît plus cohérent d'utiliser pour des températures proches de T_g l'équation B.1, même si on dispose pour les paramètres de l'équation B.2 de beaucoup de valeurs rapportées dans la littérature.

Nous avons par conséquent fait le choix de travailler avec l'équation B.1, en utilisant pour les paramètres B et T_0 les valeurs obtenues par Plazcek : $B = 1456.29$, $T_0 = 323.1$ K. Enfin, le paramètre τ_0 a été pris égal à 2×10^{-11} s. Cette valeur choisie arbitrairement donne à $T = 371$ K (T_g) un temps caractéristique de 3s. Cette valeur de τ_0 permet de rendre compte quantitativement de nos résultats. De faibles variations de ce paramètre ne conduisent pas à un changement significatif des résultats.

B.2.2 Evolution de la température fictive.

B.2.2.1 Réponse à un échelon de température

La dynamique d'évolution de la température fictive vers l'équilibre ($T_f = T$) est régie par le temps caractéristique du système. Cependant, les systèmes présentent une distribution large de temps caractéristiques. Afin de tenir compte de cette distribution, ou de manière équivalente, du caractère non-exponentiel de la relaxation vers l'équilibre¹, la fonction de relaxation est modélisée par une exponentielle étirée $\phi(t) = \exp\left(- (t/\tau)^\beta\right)$ (communément appelée fonction de KWW). Les valeurs de β sont pour le PS de l'ordre de 0.75 [68]. Nous avons gardé cette valeur pour l'ensemble des simulations présentées ici.

L'évolution de T_f suite à un échelon de température ΔT vers la température T est donnée par une relaxation de type KWW, dans laquelle le temps caractéristique évolue :

$$T_f(t) = T + \Delta T \exp \left[- \left(\int_0^t \frac{dt'}{\tau(T, T_f(t'))} \right)^\beta \right] = T + \Delta T \exp \left[- (\tilde{t}(t, 0))^\beta \right] \quad (\text{B.3})$$

La non-linéarité de la dépendance du temps caractéristique avec T_f et T conduit à une grande différence entre un échelon de température positif et négatif. Pour un saut de température négatif, le temps caractéristique est en effet, juste après le saut plus court que le temps caractéristique d'équilibre. La structure (T_f) va rejoindre l'équilibre avec un temps de relaxation qui augmente de manière

¹Cet ingrédient est incontournable dans la phénoménologie des systèmes vitreux, et permet de rendre de compte des effets mémoires observés.

très significative pendant le retour à l'équilibre. Aussi, ce retour à l'équilibre est d'autant plus lent que le temps avance. Ce genre de dynamique décrit bien le vieillissement physique des systèmes vitreux.

Pour un échelon de température positif. Le temps caractéristique, très lent à $t=0$, se raccourcit. Par conséquent, le système rejoint l'équilibre de plus en plus rapidement : la transition entre le non-équilibre et l'équilibre est donc plus brutale que dans le cas d'un échelon négatif. La figure B.1 montre l'évolution de T_f pour des sauts de température symétriques, et illustre la discussion ci-dessus. Le temps caractéristique évolue vers l'équilibre de manière accélérée dans le cas d'un échelon positif, et de manière ralentie pour un négatif (voir la figure B.2). Sur la figure B.2, est également représentée la fonction $\delta(t)$ qui montre l'écart à l'équilibre. Cette fonction est particulièrement utile pour suivre une grandeur scalaire, car la différence entre la valeur d'équilibre et la valeur à un instant donné est directement proportionnelle à cette fonction $\delta(t)$, définie par :

$$\delta(t) = \exp \left[- (\tilde{t}(t, 0))^\beta \right] \quad (\text{B.4})$$

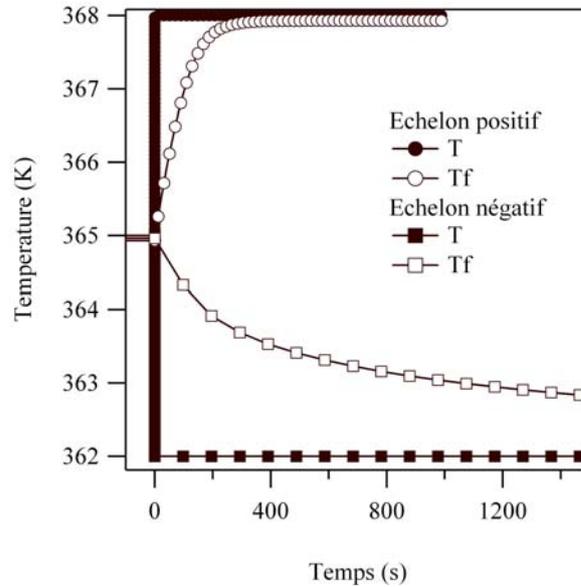


FIG. B.1: Evolution de la température fictive pour un saut de température positif et négatif de 3K légèrement en dessous de T_g ($T(t < 0) = 365K = T_g - 7$). Les paramètres du modèles sont pour $B = 1456.3K$, $T_0 = 323.2K$, $\beta = 0.75$, et $\tau_0 = 2 \times 10^{-11}s$.

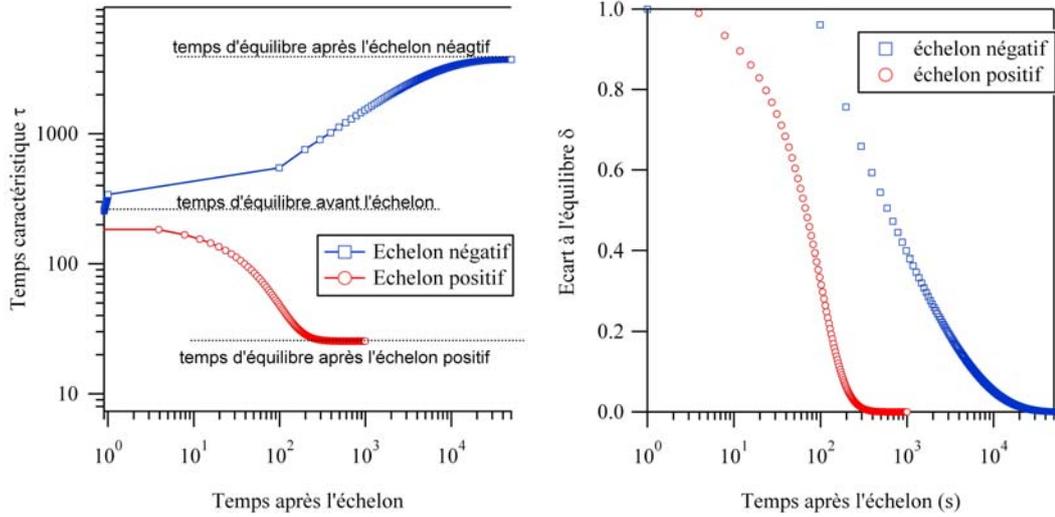


FIG. B.2: Evolution du temps caractéristique τ (gauche) et de l'écart à l'équilibre δ suite à un échelon positif ou négatif de 3K (même calcul que la figure B.1).

B.2.2.2 Variations quelconques de la température

Grâce au principe de superposition de Boltzman, on peut étendre l'équation d'évolution de T_f à n'importe quelle variation de la température, en partant d'une situation d'équilibre $T_f = T_1$ à la date t_1 :

$$T_f(t) = T_1 + \int_{t_1}^t dt' \frac{dT}{dt'} \left\{ 1 - \exp \left[- (\tilde{t}(t, t'))^\beta \right] \right\} \quad (\text{B.5})$$

Grâce à cette expression on peut déterminer l'évolution de T_f pendant une rampe de température. Pour une rampe descendante, ce type d'équation conduit naturellement au type d'évolution présenté figure B.3, où T_f suit la température jusqu'au moment où le temps caractéristique devient trop grand. T_f se retrouve alors "piégée" à une valeur qui dépend directement de la vitesse de la rampe. T_f relaxe alors très lentement et de plus en plus lentement vers l'équilibre. Plus la vitesse de la rampe est faible, plus la valeur où T_f est piégée est faible.

Pour une rampe ascendante, T_f reste approximativement constante jusqu'à ce que $T > T_f$. Avec un retard important, T_f rejoint alors très rapidement l'équilibre.

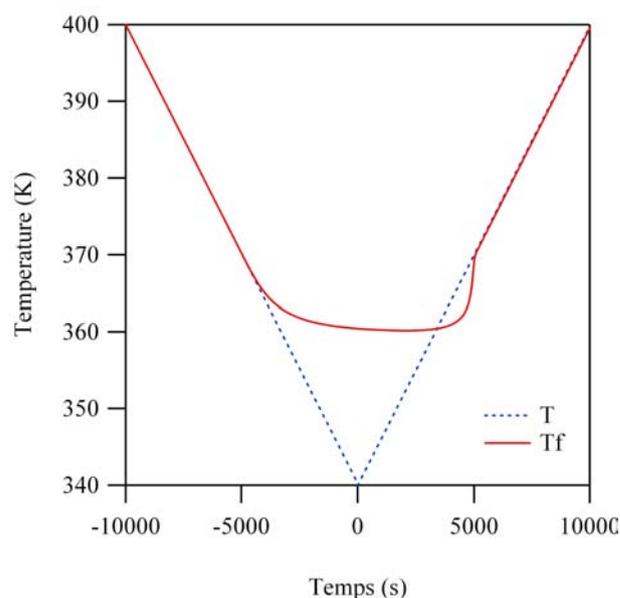


FIG. B.3: Evolution de la température fictive pour des rampes de température descendante et ascendante à 0.006K/s .

B.3 Comparaison avec l'expérience.

Nous avons préparé des échantillons présentant deux histoires thermiques différentes. Après l'étape de recuit, une série d'échantillons a été refroidie lentement à 0.5K/min , et une autre série a subi une trempe depuis 403K vers l'ambiante. La vitesse de la rampe de température influant beaucoup sur la valeur de T_f atteinte dans l'état vitreux, ces échantillons doivent présenter des temps de relaxation très différentes.

Après la trempe ou la descente lente, les films sont déposés sur la glycérine où ils sont soumis à un échelon de contrainte. Ils subissent ensuite un saut de température vers l'ambiante. Cet échelon de température est très rapide, compte tenu de la très faible épaisseur du film. Le modèle TNM appliquée à cette histoire thermique conduit aux résultats présentés sur les figures B.4 et B.5.

Il apparaît clairement sur l'ensemble de ces figures que le retour à l'équilibre pour un échelon de température positif arrivant au dessus de T_g est accéléré, et dans ce cas brutal. On peut à priori définir un temps de retour à l'équilibre en dessous duquel le temps caractéristique est largement supérieur à celui de l'équilibre

	T378	T374	L378	L374
1. Rampe 403 \rightarrow 398 K à :	100K/min	100K/min	0.5K/min	0.5K/min
2. Isotherme à 398K (10^5 s)	-	-	-	-
3. Rampe 398 $\rightarrow T_s$ à 100 K/s	$T_s = 378$ K	$T_s = 374$ K	$T_s = 378$ K	$T_s = 374$ K
4. Isotherme :	$T_s = 378$ K	$T_s = 374$ K	$T_s = 378$ K	$T_s = 374$ K

TAB. B.1: Histoires thermiques utilisées pour les simulations du modèle TNM. Le temps passé à 398K (étape 2) n'influe absolument pas sur les résultats (T_f n'évolue pas). Les vitesses de trempes et de l'échelon positif ont été choisies afin de représenter le plus fidèlement possible les expériences. Les variations des résultats en fonctions de ces vitesses de trempes sont quantitativement faibles et qualitativement insignifiantes.

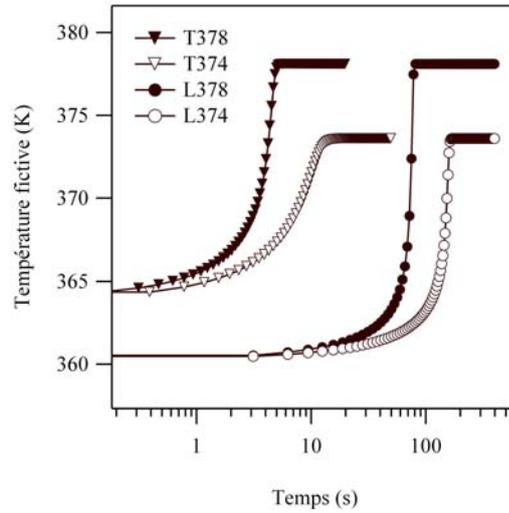


FIG. B.4: Evolution de la température fictive pour les différentes histoires thermiques testées expérimentalement. Les détails des différentes histoires thermiques sont présentées sur le tableau B.1 .

et au dessus l'équilibre est atteint. Notons que ce temps de retour est relativement peu sensible au paramètre τ_0 mais est très sensible aux autres paramètres intervenant dans les variations du temps caractéristique avec la température. Néanmoins, le résultat qualitatif est toujours le même : les deux histoires thermiques produisent des échantillons ayant des T_f significativement différentes, et le temps de retour à l'équilibre n'est pas négligeable (au moins pour les échantillons vieux : L374 et L378) devant le temps expérimental.

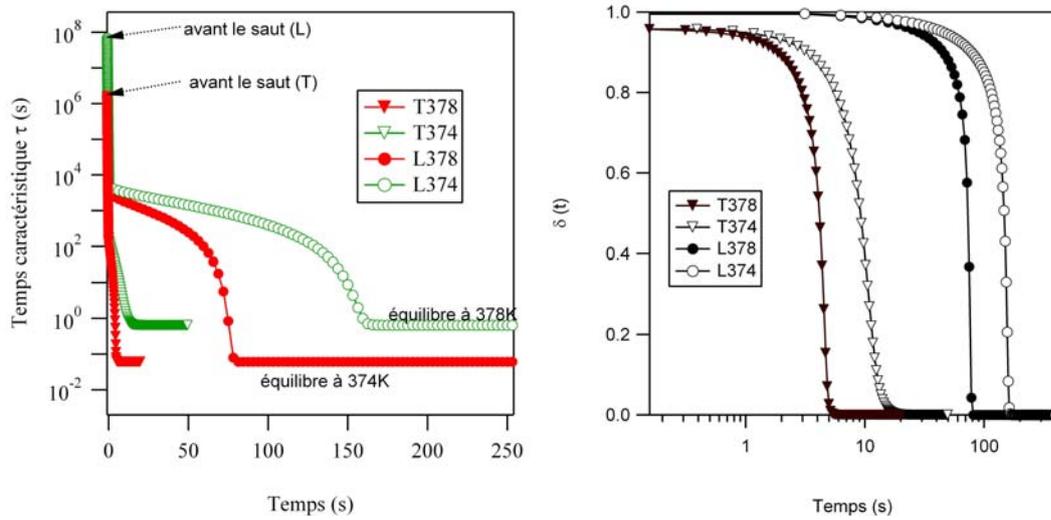


FIG. B.5: Evolutions du temps caractéristique et de l'écart à l'équilibre $\delta(t)$ pour les histoires thermiques du tableau B.1.

Les résultats expérimentaux obtenus avec ces histoires thermiques sont présentés et discutés dans le cours du chapitre 1 (partie 1.6).

Bibliographie

- [1] K. Akabori, K. Tanaka, T. Kajiyama, and A. Takahara. Anomalous surface relaxation process in polystyrene ultrathin films. *Macromolecules*, 36(13) :4937–4943, 2003.
- [2] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17(15) :R461–R524, 2005.
- [3] A. Bach, K. Almdal, H. K. Rasmussen, and O. Hassager. Elongational viscosity of narrow molar mass distribution polystyrene. *Macromolecules*, 36(14) :5174–5179, 2003.
- [4] L. Bacri, G. Debregeas, and F. BrochardWyart. Experimental study of the spreading of a viscous droplet on a nonviscous liquid. *Langmuir*, 12(26) :6708–6711, 1996.
- [5] M. Barquins and J.-C. Charmet. Influence of surface properties on the rebound of a rigid ball on the plane and smooth surface of a soft natural rubber sample. *C. R. Acad. Sci. Paris (II)*, 318 :721–726, 1994.
- [6] O. P. Behrend, L. Odoni, J. L. Loubet, and N. A. Burnham. Phase imaging : Deep or superficial? *App. Phys. Lett.*, 75 :2551, 1999.
- [7] P. Bernazzani, S. L. Simon, D. J. Plazek, and K. L. Ngai. Effects of entanglement concentration on t-g and local segmental motions. *Eur. Phys. J E*, 8(2) :201–207, 2002.
- [8] A. Berquand, P.-E. Mazeran, and J.-M. Laval. Influence of volume and surface properties on phase contrast in tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science*, 523 :125–130, 2003.

- [9] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35 :9756–9762, 2002.
- [10] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhys. Lett.*, 64(1) :50, 2003.
- [11] J. Berriot, H. Montes, F. Martin, W. Pyckhout-Hintzen, G. Meier, and H. Frielinghaus. Reinforcement of model filled elastomers : synthesis and characterization of the dispersion state by sans measurements. *Polymer*, 44 :4909–4919, 2003.
- [12] Julien Berriot. *Existence et Rôle D'un Gradient de Température de Transition Vitreuse sur Les Propriétés Mécaniques D'un Élastomère Renforcé*. PhD thesis, Université Paris 6, 2003.
- [13] M. Bhattacharya, M. K. Sanyal, T. Geue, and U. Pietsch. Glass transition in ultrathin polymer films : A thermal expansion study. *Phys. Rev. E*, 71(4), 2005.
- [14] Bharat Bhushan and Jun Qi. Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly thick lubricant films in magnetic media. *Nanotechnology*, 14 :886–895, 2003.
- [15] K. Binder, A. Milchev, and J. Baschnagel. Simulation studies on the dynamics of polymers at interfaces. *Annual Review of Materials Science*, 26 :107–134, 1996.
- [16] R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, and Ole Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids*, volume 1 : Fluids Mechanics. John Wiley & Sons, New-York, 2nd edition, 1987.
- [17] H. Bodiguel, H. Montes, and C. Fretigny. Depth sensing and dissipation in tapping mode atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, 75(8) :2529–2535, 2004.
- [18] J. P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mezard. Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems. *Physica A*, 226(3-4) :243–273, 1996.
- [19] Grulke E.A Brandkrup J., Immergut C.H. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, New-York, fourth edition, 1999.

- [20] M. P. Brenner and D. Gueyffier. On the bursting of viscous films. *Phys. Fluids*, 11(3) :737–739, 1999.
- [21] F. BrochardWyart, G. Debregeas, and P. G. deGennes. Spreading of viscous droplets on a non viscous liquid. *Colloid and Polymer Science*, 274(1) :70–72, 1996.
- [22] F. BrochardWyart, G. Debregeas, R. Fondecave, and P. Martin. Dewetting of supported viscoelastic polymer films : Birth of rims. *Macromolecules*, 30(4) :1211–1213, 1997.
- [23] H. R. Brown and T. P. Russell. Entanglements at polymer surfaces and interfaces. *Macromolecules*, 29(2) :798–800, 1996.
- [24] E. Cerda and L. Mahadevan. Geometry and physics of wrinkling. *Phys. Rev. Lett.*, 90(7), 2003.
- [25] P. Claudy, J.M. Letoffe, and Y. Camberlin. Glass-transition of polystyrene versus molecular-weight. *Polymer Bull.*, 9(4-5) :208–215, 1983.
- [26] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :2613–2615, 1998.
- [27] J.P Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, and J. des Cloizeaux. Conformation of polymer chain in the bulk. *Macromolecules*, 7(6) :863–872, 1974.
- [28] S.G. Croll. Origin of residual internal-stress in solvent-cast thermoplastic coatings. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23 :847, 1979.
- [29] E. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, and J. R. Dutcher. Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films. *Phys. Rev. E*, 63(3) :031801, 2001.
- [30] K. Dalnoki-Veress, B. G. Nickel, C. Roth, and J. R. Dutcher. Hole formation and growth in freely standing polystyrene films. *Phys. Rev. E*, 59(2) :2153–2156, 1999.
- [31] P. Damman, N. Baudalet, and G. Reiter. Dewetting near the glass transition : Transition from a capillary force dominated to a dissipation dominated regime. *Phys. Rev. Lett.*, 91(21) :216101, 2003.

- [32] P-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [33] P-G. de Gennes. Interactions between plates in a polymer melt. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 305 :1181, 1987.
- [34] P. G. de Gennes. Glass transitions in thin polymer films. *Eur. Phys. J E*, 2(3) :201–203, 2000.
- [35] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Echelles. Belin, Paris, 2005.
- [36] G. Debregeas, P. Martin, and F. Brochardwyart. Viscous bursting of suspended films. *Phys. Rev. Lett.*, 75(21) :3886–3889, 1995.
- [37] P. G. Degennes. Wetting - statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3) :827–863, 1985.
- [38] M. F. Doerner and W. D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.*, 1 :601, 1986.
- [39] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [40] F. Dubourg, S. Kopp-Marsaudon, Ph. Leclère, R. Lazzaroni, and J.-P. Aimé. Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip. *Eur. Phys. J. E*, 6 :387–397, 2001.
- [41] I. Echeverria, P. L. Kolek, D. J. Plazek, and S. L. Simon. Enthalpy recovery, creep and creep-recovery measurements during physical aging of amorphous selenium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324(3) :242–255, 2003.
- [42] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. S. Zhang, and L. H. Allen. Probing glass transition of ultrathin polymer films at a time scale of seconds using fast differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 37(12) :4607–4616, 2004.
- [43] C. J. Ellison, M. K. Mundra, and J. M. Torkelson. Impacts of polystyrene molecular weight and modification to the repeat unit structure on the glass transition-nanoconfinement effect and the cooperativity length scale. *Macromolecules*, 38(5) :1767–1778, 2005.

- [44] C. J. Ellison and J. M. Torkelson. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat. Mater.*, 2(10) :695–700, 2003.
- [45] Z. Fakhraai and J. A. Forrest. Probing slow dynamics in supported thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 95(2), 2005.
- [46] Z. Fakhraai, S. Valadkhan, and J. A. Forrest. Qualitative discrepancy between different measures of dynamics in thin polymer films. *Eur. Phys. J E*, 18(2) :143–148, 2005.
- [47] John D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New-York, third edition, 1980.
- [48] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [49] M. Foda and R. G. Cox. The spreading of thin liquid-films on a water-air interface. *Journal of Fluid Mechanics*, 101 :33–51, 1980.
- [50] J. A. Forrest. A decade of dynamics in thin films of polystyrene : Where are we now ? *Eur. Phys. J E*, 8(2) :261–266, 2002.
- [51] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. The glass transition un thin polymer films. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 94 :167–96, 2001.
- [52] Jgem Fraaije and A. M. Cazabat. Dynamics of spreading on a liquid substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133(2) :452–460, 1989.
- [53] B. Frank, A. P. Gast, T. P. Russell, H. R. Brown, and C. Hawker. Polymer mobility in thin films. *Macromolecules*, 29(20) :6531–6534, 1996.
- [54] H. Gao, C.-H. Chiu, and J. Lee. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. *Int. J. Solids Structures*, 29 :2471–2492, 1992.
- [55] R. Garcia and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci.*, 47 :197–301, 2002.
- [56] R. Garcia, J. Tamayo, M. Calleja, and F. Garcia. Phase contrast in tapping-mode scanning forcemicroscopy. *Appl. Phys. A*, 66 :S309–S312, 1998.
- [57] R. Gardon and O.S. Narayanaswamy. Stress and volume relaxation in annealing flat glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 :380, 1970.

- [58] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C. Buenviaje, R. Buckmaster, and R. M. Overney. Shear modulation force microscopy study of near surface glass transition temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11) :2340–2343, 2000.
- [59] J. C. Geminard, R. Bernal, and F. Melo. Wrinkle formations in axisymmetrically stretched membranes. *Eur. Phys. J E*, 15(2) :117–126, 2004.
- [60] F. J. Gessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :949–978, 2003.
- [61] Y Grohens, L Hamon, P Carriere, Y Holl, and J Schultz. Tacticity and surface chemistry effects on the glass transition temperature of thin supported pmma films. *Mater. Res. Soc. Symp.*, 629 :FF171–7, 2000.
- [62] Y Grohens, L Hamon, G Reiter, A Soldera, and Holl. Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. *Eur. Phys. J E*, 8 :217–24, 2002.
- [63] M. Hamdorf and D. Johannsmann. Surface-rheological measurements on glass forming polymers based on the surface tension driven decay of imprinted corrugation gratings. *J. Chem. Phys.*, 112(9) :4262–4270, 2000.
- [64] H. Hencky. The law of elasticity for isotropic and quasi-isotropic substances by finite deformations. *J. Rheol.*, 2 :169 – 176, 1931.
- [65] S. Herminghaus, K. Jacobs, and R. Seemann. Viscoelastic dynamics of polymer thin films and surfaces. *Eur. Phys. J E*, 12(1) :101–110, 2003.
- [66] S. Herminghaus, R. Seemann, and K. Jacobs. Generic morphologies of viscoelastic dewetting fronts. *Phys. Rev. Lett.*, 89(5) :056101, 2002.
- [67] I. M. Hodge. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. *Macromolecules*, 20 :2897, 1987.
- [68] I. M. Hodge. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 169(3) :211–266, 1994.
- [69] H. Itagaki, Y. Nishimura, E. Sagisaka, and Y. Grohens. Entanglement of polymer chains in ultrathin films. *Langmuir*, 22(2) :742–748, 2006.
- [70] J. F. Joanny. Wetting of a liquid substrate. *Physicochemical Hydrodynamics*, 9(1-2) :183–196, 1987.

- [71] D. Johannsmann. The glass transition and contact mechanical experiments on polymer surfaces. *Eur. Phys. J E*, 8(2) :257–259, 2002.
- [72] K. L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1994.
- [73] R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, and T. P. Russell. Chain conformation in ultrathin polymer films. *Nature*, 400(6740) :146–149, 1999.
- [74] T. Kanaya, T. Miyazaki, H. Watanabe, K. Nishida, H. Yamana, S. Tasaki, and D. B. Bucknall. Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity. *Polymer*, 44(14) :3769–3773, 2003.
- [75] S. Kawana and R. A. L. Jones. Character of the glass transition in thin supported polymer films. *Phys. Rev. E*, 6302(2), 2001. Part 1.
- [76] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-dependent depression of the glass-transition temperature in polymer-films. *Europhys. Lett.*, 27(1) :59–64, 1994.
- [77] H. Kim, A. Ruhm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, S. G. J. Mochrie, and S. K. Sinha. Surface dynamics of polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 90(6) :068302, 2003.
- [78] A Knoll, R Magerle, and G Krausch. Tapping mode atomic force microscopy on polymers : Where is the true sample surface ? *Macromolecules*, 34 :4159–4165, 2001.
- [79] S. Kopp-Marsaudon, Ph. Leclère, F. Dubourg, R. Lazzaroni, and J.-P. Aimé. Quantitative measurement of the mechanical contribution to tapping-mode atomic force microscopy images of soft materials. *Langmuir*, 16 :8432–8437, 2000.
- [80] A.J. Kovacks, J.J. Aklonis, J.M. Hutchinson, and A.R. Ramos. *J. Polym. Sci.-Phys.*, 14 :1575, 1979.
- [81] A. J. Kovacs. La contraction isotherme du volume des polymeres amorphes. *Journal of Polymer Science*, 30(121) :131–147, 1958.
- [82] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, Oxford, 3rd edition edition, 1986.
- [83] L. Leibler and K. Sekimoto. *Macromolecules*, 26 :6937, 1993.

- [84] C. H. Li, T. Koga, J. Jiang, S. Sharma, S. Narayanan, L. B. Lurio, Y. Hu, X. Jiao, S. K. Sinha, S. Billet, D. Sosnowik, H. Kim, J. C. Sokolov, and M. H. Rafailovich. Viscosity measurements of very thin polymer films. *Macromolecules*, 38(12) :5144–5151, 2005.
- [85] V. Lupascu, H. Huth, C. Schick, and M. Wubbenhorst. Specific heat and dielectric relaxations in ultra-thin polystyrene layers. *Thermochimica Acta*, 432(2) :222–228, 2005.
- [86] W. G. Madden. *J. Chem. Phys.*, 87(2) :1405, 1987.
- [87] S. N. Magonov, V. Ellings, and M. H. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.*, 375 :L385–L391, 1997.
- [88] J. L. Masson and P. F. Green. Hole formation in thin polymer films : A two-stage process. *Phys. Rev. Lett.*, 88(20) :205504, 2002.
- [89] J. L. Masson and P. F. Green. Viscosity of entangled polystyrene thin film melts : Film thickness dependence. *Phys. Rev. E*, 65(3) :031806, 2002.
- [90] C. M. Mate and V. J. Novotny. Molecular-conformation and disjoining pressure of polymeric liquid-films. *J. Chem. Phys.*, 94(12) :8420–8427, 1991. Part 2.
- [91] G. B. McKenna. Size and confinement effects in glass forming liquids : Perspectives on bulk and nano-scale behaviours. *J. Phys. IV*, 10(P7) :53–57, 2000.
- [92] G.B. McKenna, Y. Leterrier, and C.R. Schultheisz. The evolution of material properties during physical aging. *Polym. Eng. Sci.*, 35(5) :403, 1995.
- [93] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, and E. R. Weppelmann. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 12 :2475–2484, 1997.
- [94] A. Milchev and K. Binder. Polymer nanodroplets adsorbed on nanocylinders : A monte carlo study. *J. Chem. Phys.*, 117(14) :6852–6862, 2002.
- [95] Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, and K. Sekimoto. Memory effect on the glass transition in vulcanized rubber. *Phys. Rev. Lett.*, 88(22), 2002.

- [96] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, M.A. DeBolmt, and J. Tucker. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 :12, 1976.
- [97] K. L. Ngai. The effects of changes of intermolecular coupling on glass transition dynamics in polymer thin films and glass-formers confined in nanometer pores. *Eur. Phys. J E*, 12(1) :93–100, 2003.
- [98] L. Nony, R. Boisgard, and J.-P. Aimé. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode. *J. Chem. Phys.*, 111 :1–13, 1999.
- [99] P. A. O'Connell and G. B. McKenna. Rheological measurements of the thermoviscoelastic response of ultrathin polymer films. *Science*, 307(5716) :1760–1763, 2005.
- [100] P. A. O'Connell and G. B. McKenna. Dramatic stiffening of ultrathin polymer films in the rubbery regime. *Eur. Phys. J E*, 20 :143–150, 2006.
- [101] E.F. Oleinik. *Polym. J.*, 19(1) :105, 1987.
- [102] E. Perez, E. Schaffer, and U. Steiner. Spreading dynamics of polydimethylsiloxane drops : Crossover from laplace to van der waals spreading. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1) :178–193, 2001.
- [103] A. Perriot and E. Barthel. Loss of "hertzness" for linear elastic contact on a layered substrate. *to be published*, 2003.
- [104] D. J. Plazek. Temperature dependence of viscoelastic behavior of polystyrene. *J. Phys. Chem.*, 69(10) :3480, 1965.
- [105] R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Physical aging of ultrathin polymer films above and below the bulk glass transition temperature : Effects of attractive vs neutral polymer-substrate interactions measured by fluorescence. *Macromolecules*, 38(3) :654–657, 2005.
- [106] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces and in between. *Science*, 309(5733) :456–459, 2005.
- [107] Y. Pu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersappe, T. Peterson, W. L. Wu, and S. A. Schwarz. Mobility of polymer chains confined at a free surface. *Phys. Rev. Lett.*, 8720(20) :266101, 2001.

- [108] G. Reiter. Unstable thin polymer-films - rupture and dewetting processes. *Langmuir*, 9(5) :1344–1351, 1993.
- [109] G. Reiter. Dewetting of highly elastic thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 8718(18) :186101, 2001.
- [110] G. Reiter and P. G. de Gennes. Spin-cast, thin, glassy polymer films : Highly metastable forms of matter. *Eur. Phys. J E*, 6(1) :25–28, 2001.
- [111] G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Slavovs, S. Gabriele, T. Vilmin, and E. Raphael. Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting. *Nat. Mater.*, 4(10) :754–758, 2005.
- [112] G. Reiter, M. Sferrazza, and P. Damman. Dewetting of thin polymer films at temperatures close to the glass transition. *Eur. Phys. J E*, 12(1) :133–138, 2003.
- [113] H. Richardson, C. Carelli, J. L. Keddie, and M. Sferrazza. Structural relaxation of spin-cast glassy polymer thin films as a possible factor in dewetting. *Eur. Phys. J E*, 12(3) :437–440, 2003.
- [114] H. Richardson, I. Lopez-Garcia, M. Sferrazza, and J. L. Keddie. Thickness dependence of structural relaxation in spin-cast, glassy polymer thin films. *Phys. Rev. E*, 70(5), 2004.
- [115] H. Richardson, M. Sferrazza, and J. L. Keddie. Influence of the glass transition on solvent loss from spin-cast glassy polymer thin films. *Eur. Phys. J E*, 12 :S87–S91, 2003.
- [116] C. B. Roth, B. Deh, B. G. Nickel, and J. R. Dutcher. Evidence of convective constraint release during hole growth in freely standing polystyrene films at low temperatures. *Phys. Rev. E*, 72(2) :021802, 2005.
- [117] C. B. Roth and J. R. Dutcher. Hole growth in freely standing polystyrene films probed using a differential pressure experiment. *Phys. Rev. E*, 72(2) :021803, 2005.
- [118] C. B. Roth, A. Pound, S. W. Kamp, C. A. Murray, and J. R. Dutcher. Molecular weight dependence of the glass transition temperature of freely-standing poly(methyl methacrylate) films. *Eur. Phys. J E*, 2006.

- [119] F. Saulnier, E. Raphael, and P. G. de Gennes. Dewetting of thin-film polymers. *Phys. Rev. E*, 66(6) :061607, 2002.
- [120] F. Saulnier, E. Raphael, and P. G. de Gennes. Dewetting of thin polymer films near the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 88(19) :196101, 2002.
- [121] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Shape of a liquid front upon dewetting - art.no. 196101. *Phys. Rev. Lett.*, 87(19) :196101, 2001.
- [122] A. N. Semenov. Dynamics of entangled polymer layers : The effect of fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9) :1908–1911, 1998.
- [123] A. N. Semenov and A. Johner. Theoretical notes on dense polymers in two dimensions. *Eur. Phys. J E*, 12 :469–480, 2003.
- [124] A. Serghei, H. Huth, M. Schellenberger, C. Schick, and F. Kremer. Pattern formation in thin polystyrene films induced by an enhanced mobility in ambient air. *Phys. Rev. E*, 71(6) :061801, 2005.
- [125] J. S. Sharp, J. H. Teichroeb, and J. A. Forrest. The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films. *Eur. Phys. J E*, 15(4) :473–487, 2004.
- [126] V. Shenoy and A. Sharma. Dewetting of glassy polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 88(23) :236101, 2002.
- [127] L. Si, M. V. Massa, K. Dalnoki-Veress, H. R. Brown, and R. A. L. Jones. Chain entanglement in thin freestanding polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 94(12) :127801, 2005.
- [128] S. L. Simon, D. J. Plazek, J. W. Sobieski, and E. T. McGregor. Physical aging of a polyetherimide : Volume recovery and its comparison to creep and enthalpy measurements. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, 35(6) :929–936, 1997.
- [129] S. L. Simon, J. W. Sobieski, and D. J. Plazek. Volume and enthalpy recovery of polystyrene. *Polymer*, 42(6) :2555–2567, 2001.
- [130] L. C. E. Struick. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. Elsevier, New York, 1978.

- [131] D. Tabor. *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes*, volume 220. NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992.
- [132] J. Tamayo and R. Garcia. *Langmuir*, 12 :4430–4435, 1996.
- [133] J.F. Tanner. *J. Phys. D*, 12 :1473, 1979.
- [134] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, New-York, 3rd edition edition, 1970.
- [135] A Turturrot, E Gattiglia, P Vacca, and G.T. Viola. *Polymer*, 36(21) :3987, 1995.
- [136] A. Tuteja, M. E. Mackay, C. J. Hawker, and B. Van Horn. Effect of ideal, organic nanoparticles on the flow properties of linear polymers : Non-einstein-like behavior. *Macromolecules*, 38(19) :8000–8011, 2005.
- [137] T. Vilmin. *Quelques propriétés des polymères en couche mince*. PhD thesis, Université de Paris 6, 2006.
- [138] T. Vilmin and E. Raphael. Dewetting of thin viscoelastic polymer films on slippery substrates. *Europhys. Lett.*, 72(5) :781–787, 2005.
- [139] T. Vilmin, E. Raphael, P. Damman, S. Slavovs, S. Gabriele, M. Hamieh, and G. Reiter. The role of nonlinear friction in the dewetting of thin polymer films. *Europhys. Lett.*, 73(6) :906–912, 2006.
- [140] M Vladkov and J.L. Barrat. pages arXiv :cond-mat/0606058, 2006.
- [141] J. H. Xavier, Y. Pu, C. Li, M. H. Rafailovich, and J. Sokolov. Transition of linear to exponential hole growth modes in thin free-standing polymer films. *Macromolecules*, 37(4) :1470–1475, 2004.
- [142] X. Zheng, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Y. Strzhemechny, S. A. Schwarz, B. B. Sauer, and M. Rubinstein. Long-range effects on polymer diffusion induced by a bounding interface. *Phys. Rev. Lett.*, 79(2) :241–244, 1997.
- [143] X. Zheng, B. B. Sauer, J. G. Vanalsten, S. A. Schwarz, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, and M. Rubinstein. Reptation dynamics of a polymer melt near an attractive solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 74(3) :407–410, 1995.

Résumé

Cette thèse présente quelques approches expérimentales destinées à mesurer les propriétés mécaniques de films de polymères ultraminces, d'épaisseurs comprise entre 20 et quelques centaines de nanomètre. Nous présentons principalement la conception et l'exploitation d'une expérience de démouillage de films ultraminces sur substrat liquide. Nous montrons dans un premier temps que cette technique permet une mesure simple des propriétés viscoélastiques des films de polymères au dessus de T_g . Les résultats obtenus sur des films ultraminces mettent en évidence que le module au plateau caoutchoutique du polystyrene n'est pas affecté par le confinement, alors même que la viscosité est fortement réduite lorsque l'épaisseur des films est comparable au rayon de gyration des polymères. Divers phénomènes liés au mouillage ou au démouillage de films sont également abordés. Dans une seconde partie, nous présentons une autre expérience fondée sur une instabilité mécanique sur des films vitreux. Une simple observation des motifs induits permet de suivre l'évolution du module élastique dans le domaine vitreux. Enfin, une étude portant sur les possibilités d'investigations des effets de surface et d'interface par AFM sur des élastomères chargés est présentée dans une troisième partie.

Abstract

This thesis describes a few experimental approaches designed to measure the mechanical properties of ultrathin polymer films (with thickness between 20 and a few hundreds of nanometers). Our experiences aim to understand the effect of confinement and of the surfaces on their properties. We present mainly the conception and the use of a dewetting experiment of thin films on a liquid substrate. The technique is shown to allow a direct and simple measurement of the viscoelastic properties of the polymer films above T_g . The results obtained on ultrathin films bring evidence that the rubbery plateau of polystyrene is unaffected by the confinement up to a fraction of the coil size. For the same films, the viscosity is found to be greatly reduced as compare to the bulk value. Some other phenomenon encountered during the wetting or dewetting of polymer films are also discussed. In a second part, we present another experiment based on a wrinkling instability occuring in the glassy state. A simple observation of the wrinkles allow to follow the variations of the elastic modulus. Finally, we report an AFM study that aims to investigate the effect of the surfaces and the interfaces in a filled elastomer.