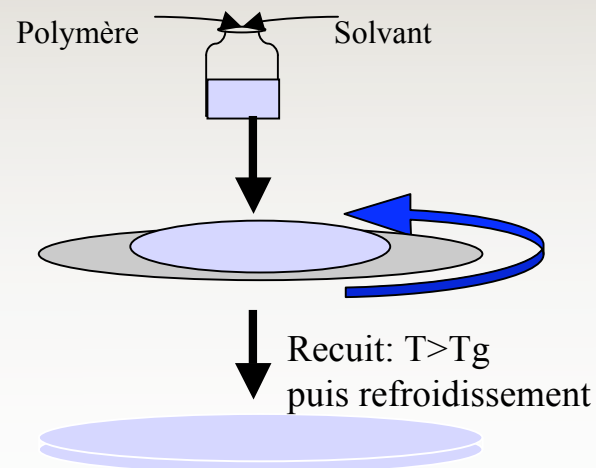


Structure et transitions dans les films polymères ultra-minces

Y. Grohens

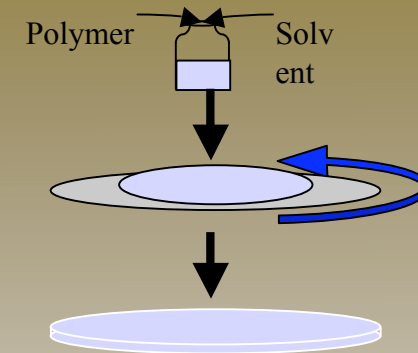


Plan de l'exposé

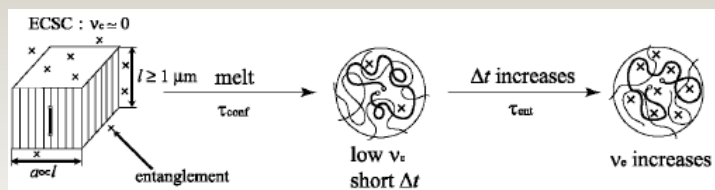
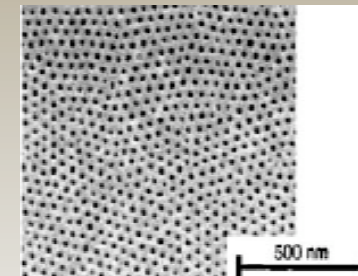
- **Historique (15 ans déjà...)** de la thématique ' 'transition vitreuse en films minces ' '
- Que se passe-t-il pendant la **préparation** des films ultra-minces ?
- **Gradients de Tg** et stratification aux interfaces
- **Coopérativité et confinement**: comment expliquer la portée du phénomène ?

Applications des polymères confinés ?

Films Minces (Système modèle)



Mélanges de polymères et copolymères (nano domaines)



Polymères semi-cristallins (inter-lamellar zones)

Nano-composites, composites (interfaces)

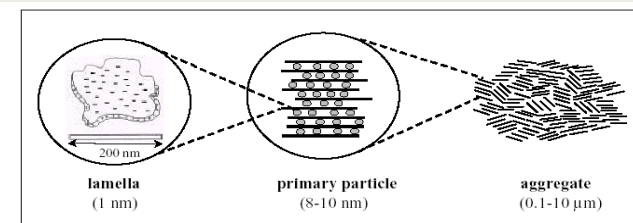
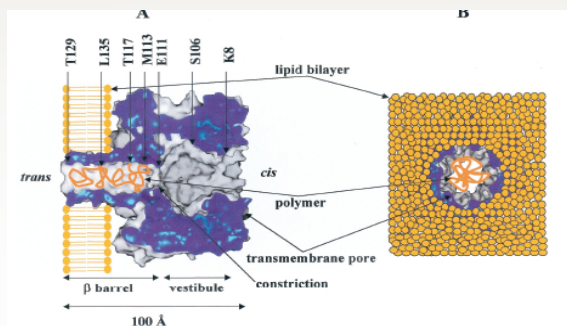


Figure 4. Microstructure of montmorillonite. The grey circles in the primary particle represent the intercalated cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ...). After ref. 22.

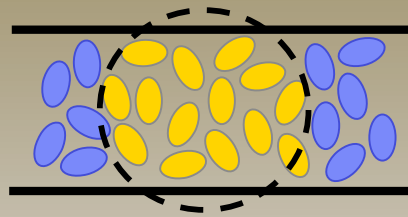
Membranes ou biologie...Etc...

ROCAL DE
CONFINEMENT



Taille caractéristique des polymères pour le confinement ?

Effet Nano ?



Effet de "taille finie"



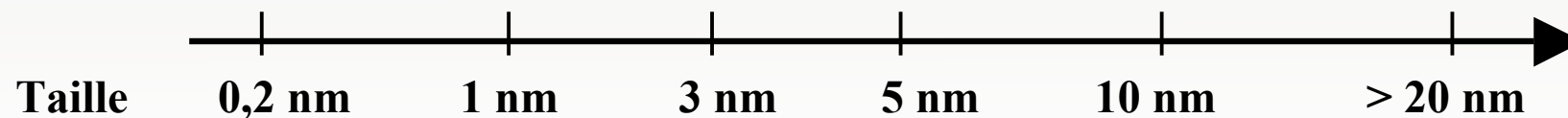
ou "confinement"

$$L \sim R_{EE}$$

Quelle dimension est pertinente ?

Dimensions caractéristiques d'un polymère

liaison trans/gauche ξ :CRR R_g R_{EE} , enchevêtrement multi-couches

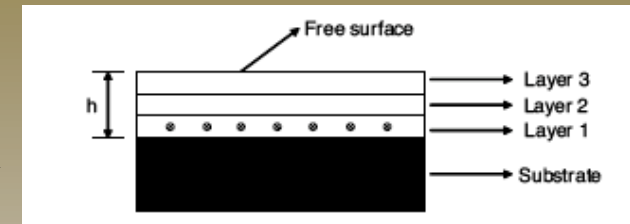


Comment mesure-t-on la T_g en fonction de l'épaisseur ?

Autres techniques d'analyse utilisées en films minces

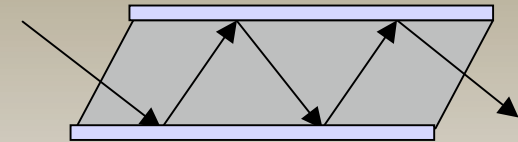
- **Relaxation de fluorescence**

- Sonde fluorescente placée sélectivement dans le film
- Mesure Tg et relaxation structurale



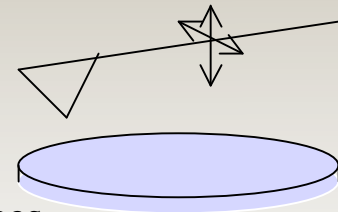
- **IR en mode ATR**

- Densité d'interaction entre le polymère et le substrat
- Conformation des chaînes de PMMA

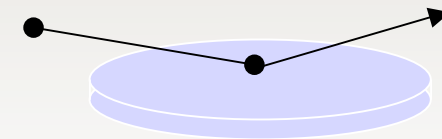


- **Microscopie à Force Atomique (AFM) :**

- Mode contact intermittent (« tapping ») : analyse topographique
- Mode friction : coefficient de friction de la surface des films minces



- **Réflectivité de rayons X ou neutrons :** Profils de densité dans les films minces

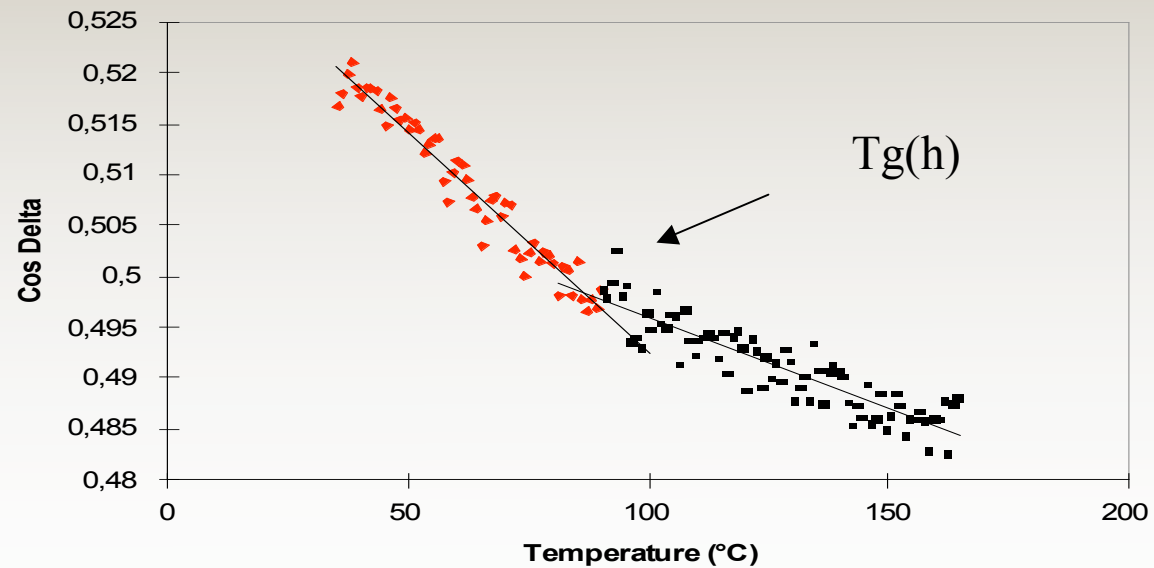
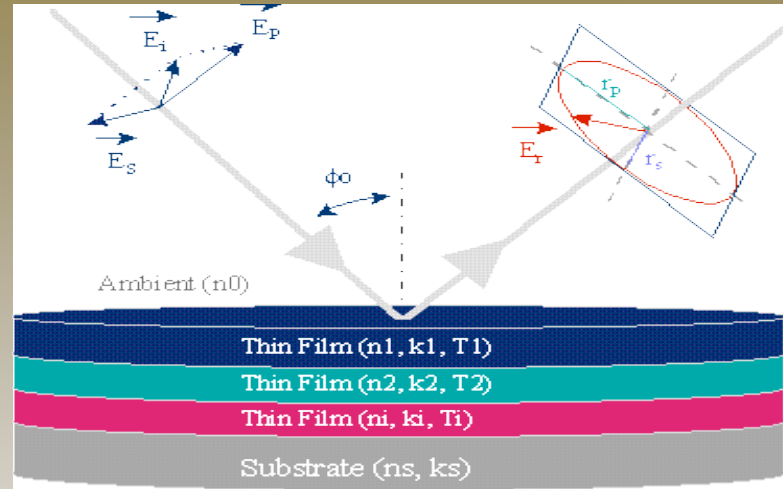


- **Autres techniques :**

- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)
- Briloin Scattering
- Mouillabilité

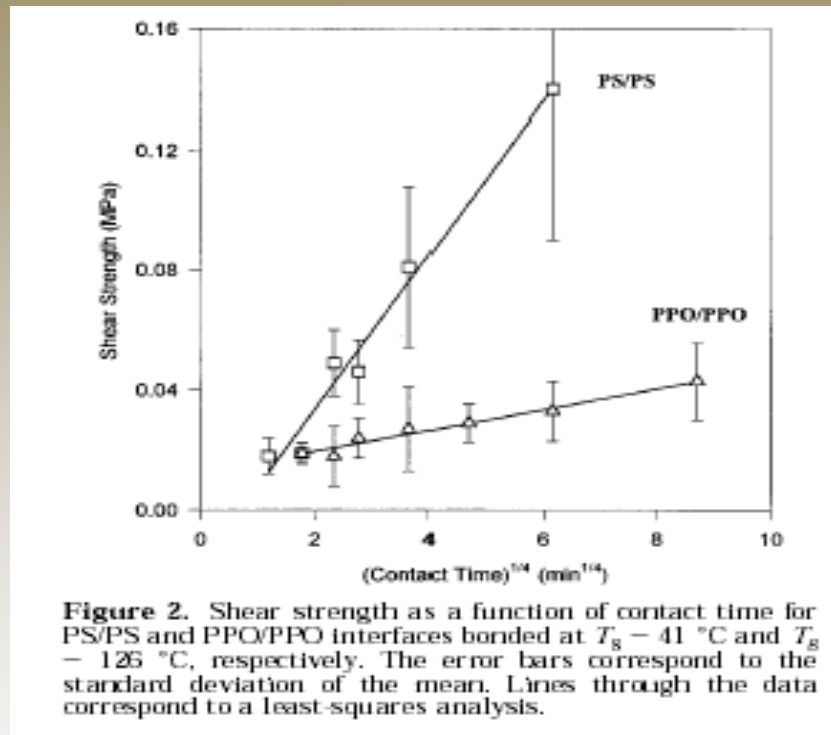
Mesures de Tg par ellipsométrie (films supportés ou non)

Angles ellipsométriques
Cos Delta ou Tan Psi
(dépendent de n , k et h)
en fonction de T



Historique de la thématique ' 'dynamique en films ultra-minces' '

Dynamique à l'extrême surface des polymères



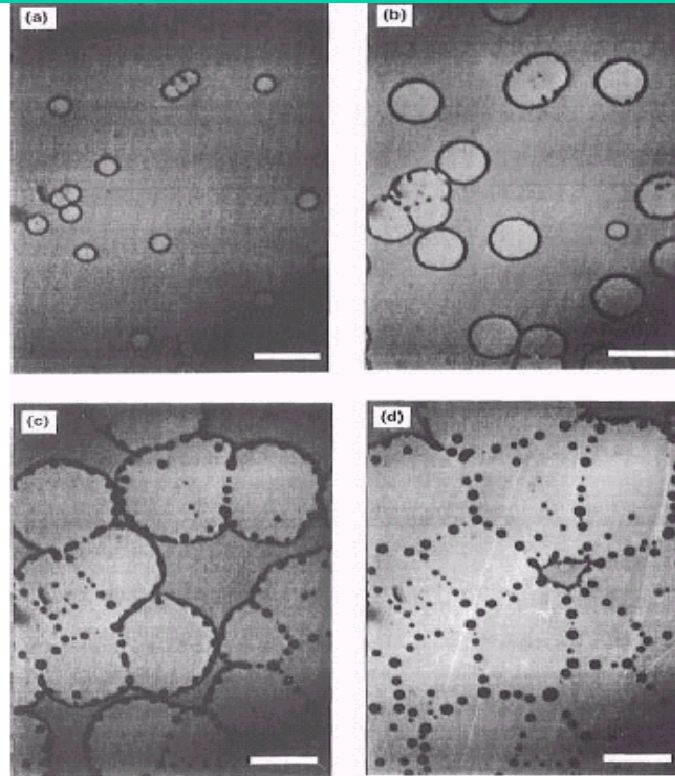
Force de cisaillement,
pour 2 plaques de PS
mises en contact à 60°C
($T_g - 40^\circ\text{C}$)

Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 970.

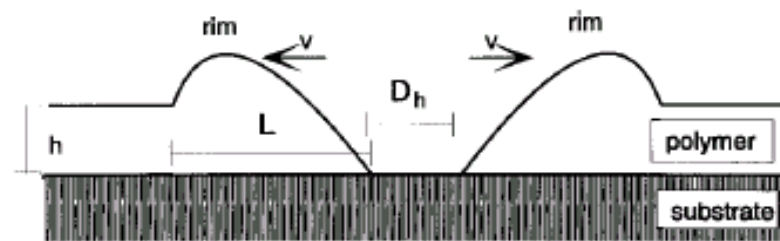
Boiko, Y. M.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **1997**, 30, 3708-3710

Démouillage de films minces polymères

Film de PS d'une
épaisseur **<100 nm**

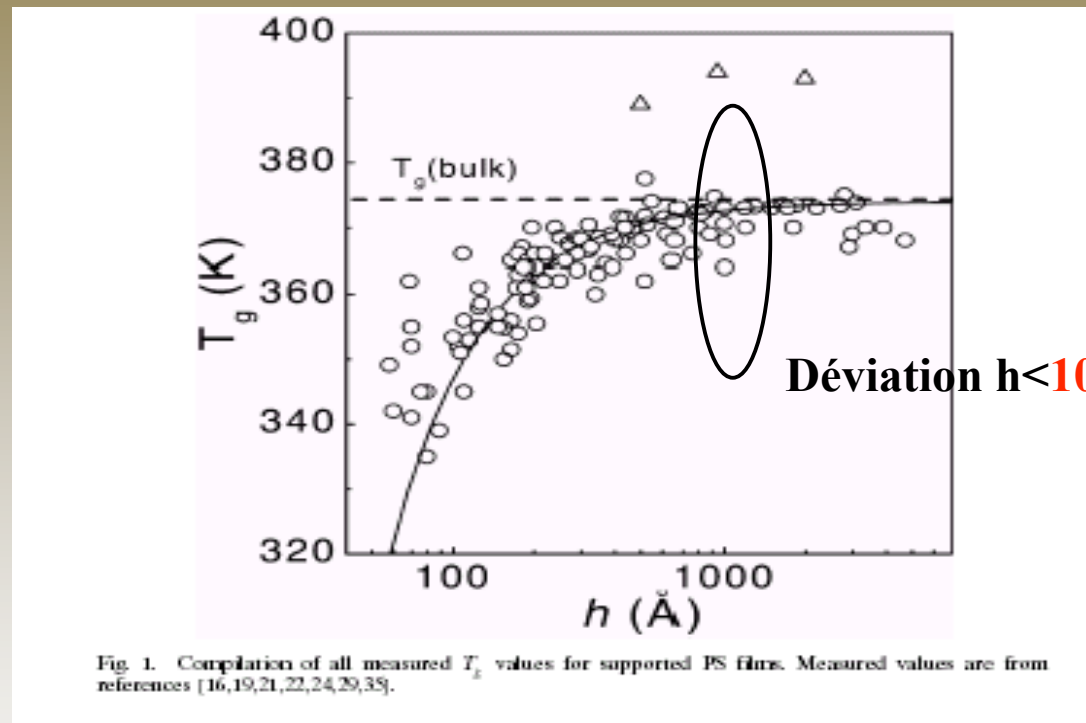


Chauffage à $T < T_g \Rightarrow$ mobilité en dessous de T_g



G.REITER, EUROPHYS.LETT. 23, 579 (1993)

Mesures de Tg par ellipsométrie (films supportés)



PS sur wafer
de silicium

Déviatiion $h < 100$ nm

1. G. Beaucage, R. Composto, R.S. Stein, J. Polym. Sci., Polym. Phys. **31**, 319 (1993)

J.L Keddie,.; R.A.L Jones; R.A. Cory Europhys. Lett. **27**, 59 (1994)

Relation empirique proposée :

grandeur caractéristique 'ξ' sans signification ?

$$T_g = T_{g_b} \left[1 \pm \left(\frac{\xi}{h} \right)^\delta \right]$$

Mesures de Tg par ellipsométrie (films supportés)

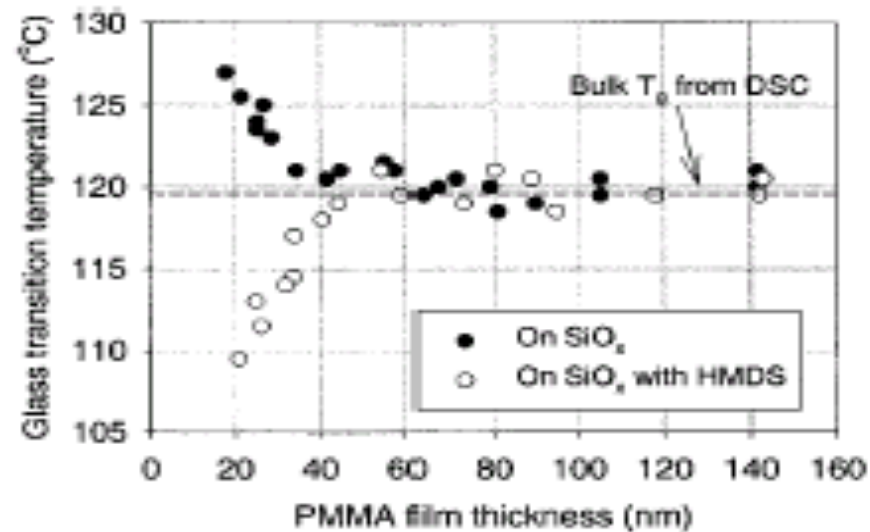
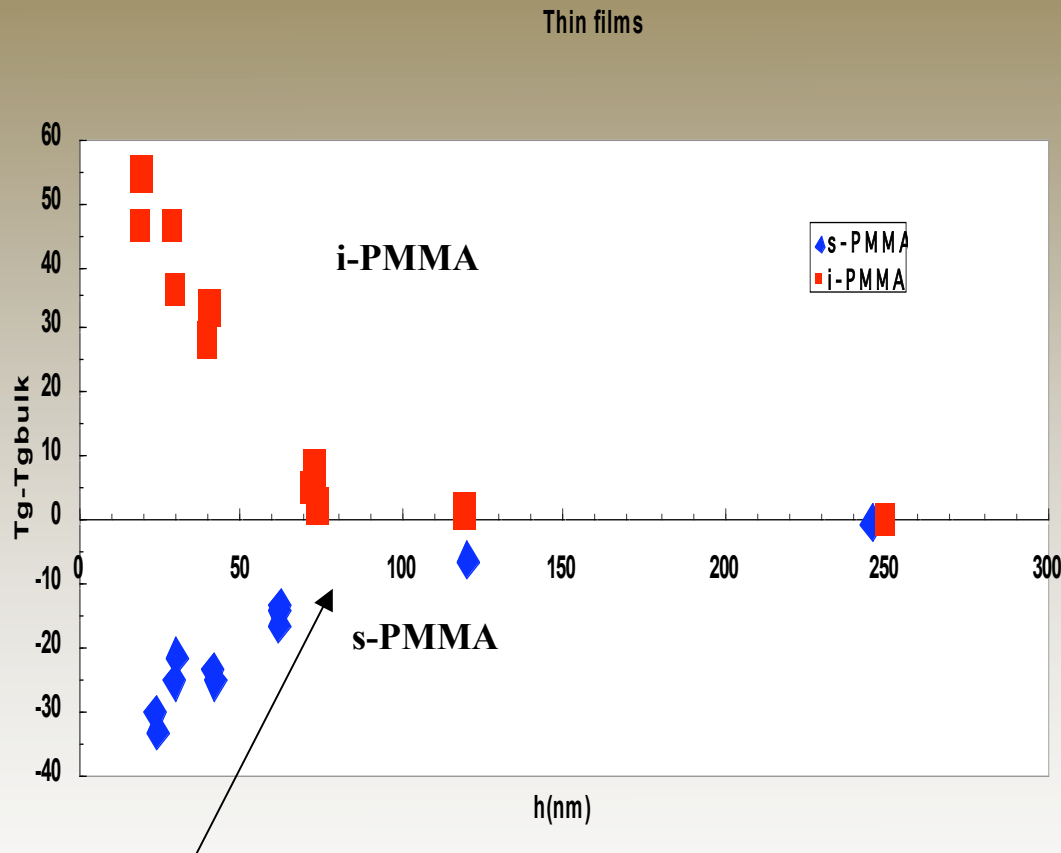


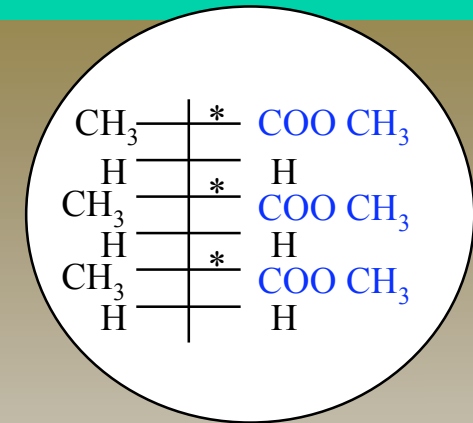
Figure 8. Plot of the results from local thermal analysis measurements of the T_g of poly(methyl methacrylate) films ($M_w = 100.3$ kg/mol) on substrates of SiO_x and SiO_x with HMDS.

Conclusion : Interactions fortes Tg(h) augmente (PMMA, P2VP sur SiO_x)
Interactions faibles Tg(h) diminue (PS/SiO_x, PMMA/HMDS)

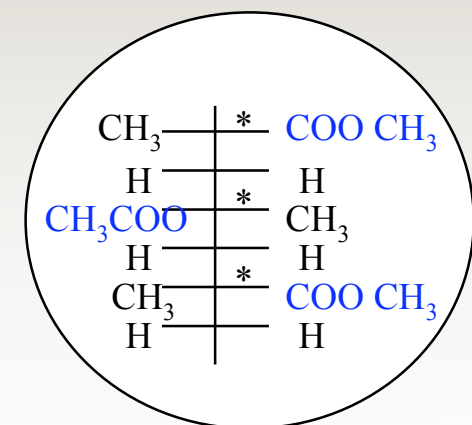
Transition vitreuse de film minces de PMMA stéréoréguliers



$h_0 = 70 \text{ nm} = 10 R_g$

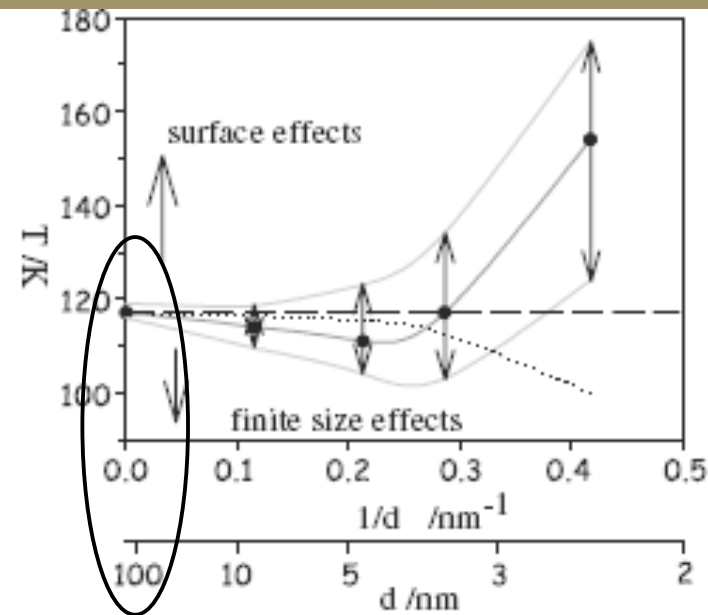
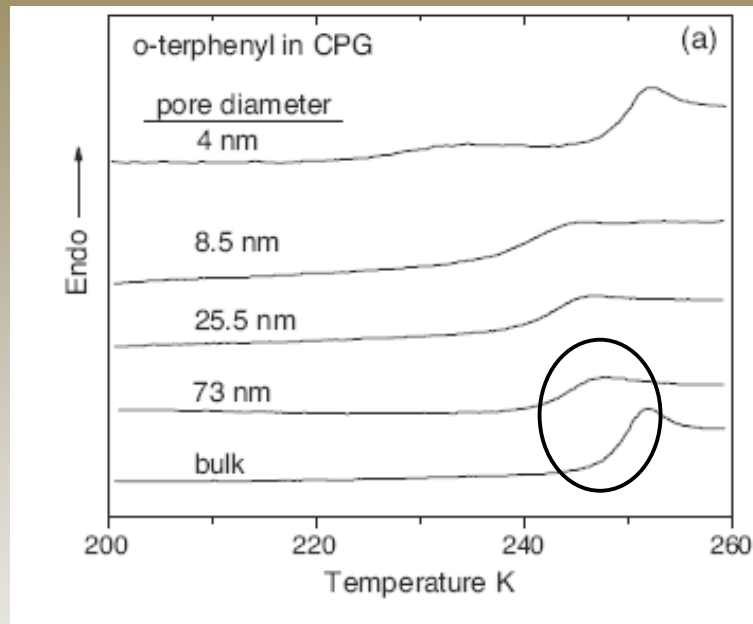


2 PMMA identiques
chimiquement mais
tacticité différente



Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, Y. Holl
The European Journal Physical Journal E, 8, 217-224, 2002

Dynamique des ‘petites molécules’ ou ‘glass former’ confinées



Portée du phénomène < 100 nm ramené à 30 nm (rapport S/V)

Diminution de T_g mesurée par DSC de O-Terphenyl confiné dans des nano-pores dans des verres de porosité contrôlée (CPG)

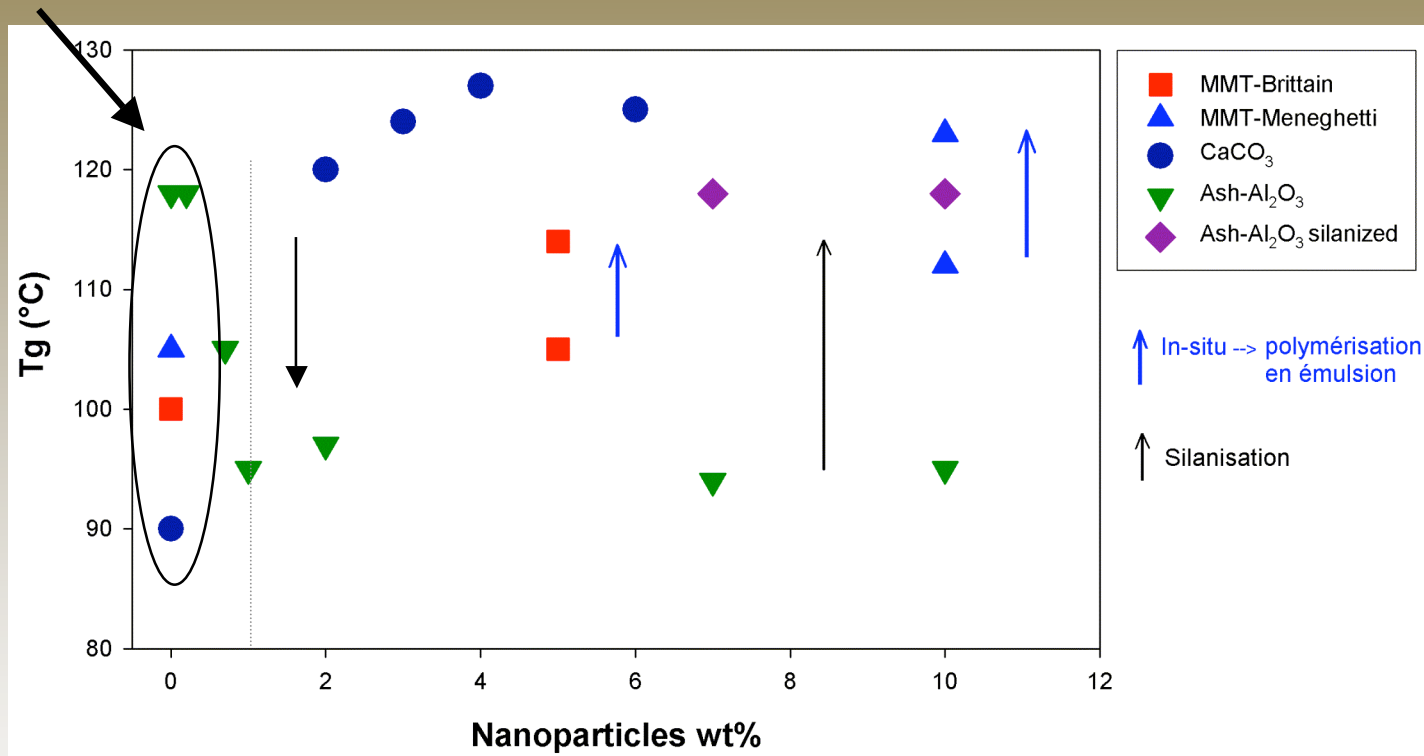
T_g du Toluene confiné dans des mésopores cylindriques

Jackson C L and McKenna G B The glass transition of organic liquids confined to pores *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 221 **1991**

Morineau D, Xia Y D and Alba-Simionesco C *J. Chem. Phys.* 117 8966–72, **2002**

Déviation de Tg dans les nanocomposites

Différents PMMA

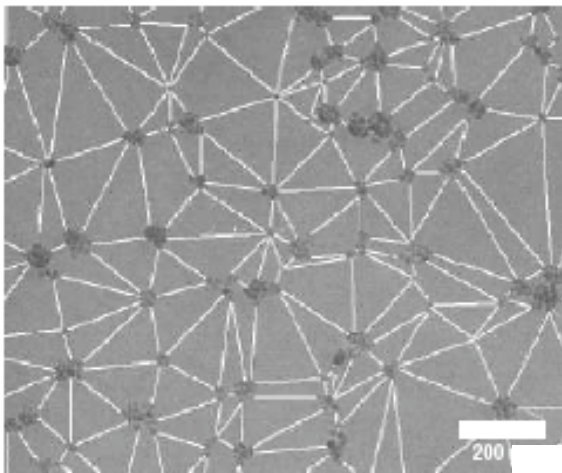


- ✓ **Déviation de Tg : diminution ou augmentation possible**
- ✓ **Déviation débute à 1% de nanocharge (équivalent ~ 100 nm entre particules)**

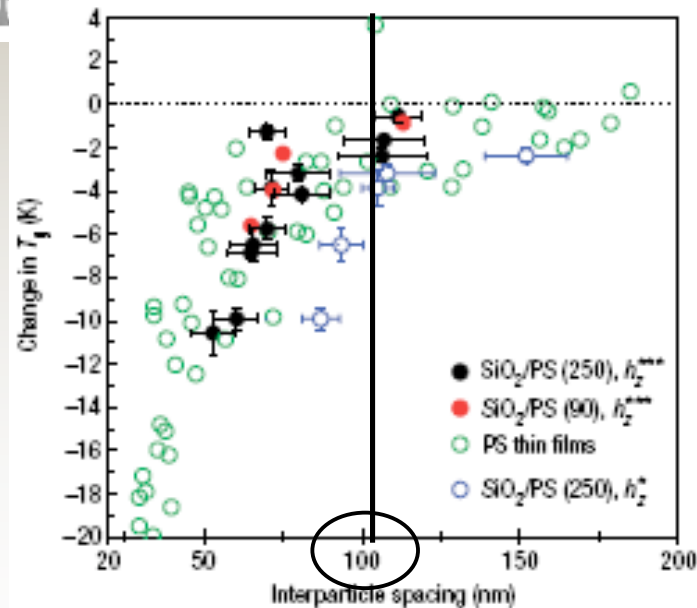
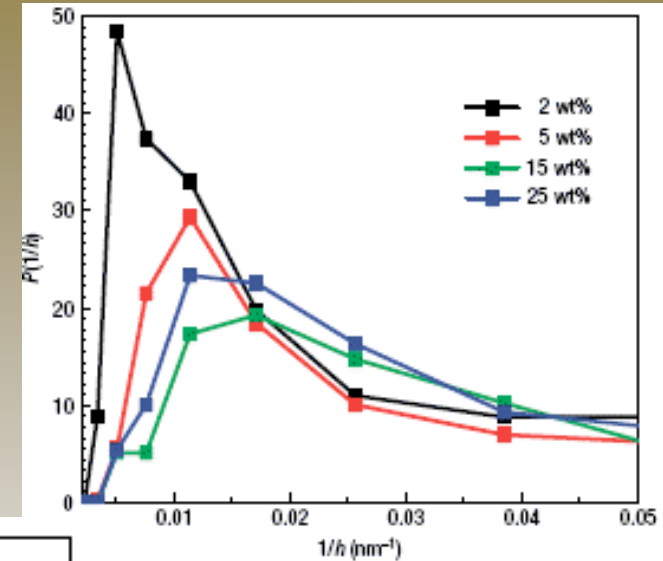
Y.S Lipatov, V.P. Privalko, Polym Sci USSR, 14, 1843, 1972

B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler, J. Polymer Science Part B: Polymer Physics **42**, 4371-4383 (2004)

Estimation de la distance moyenne interparticules (h)



**Estimation MET
(Nanocomposites SiO2)**



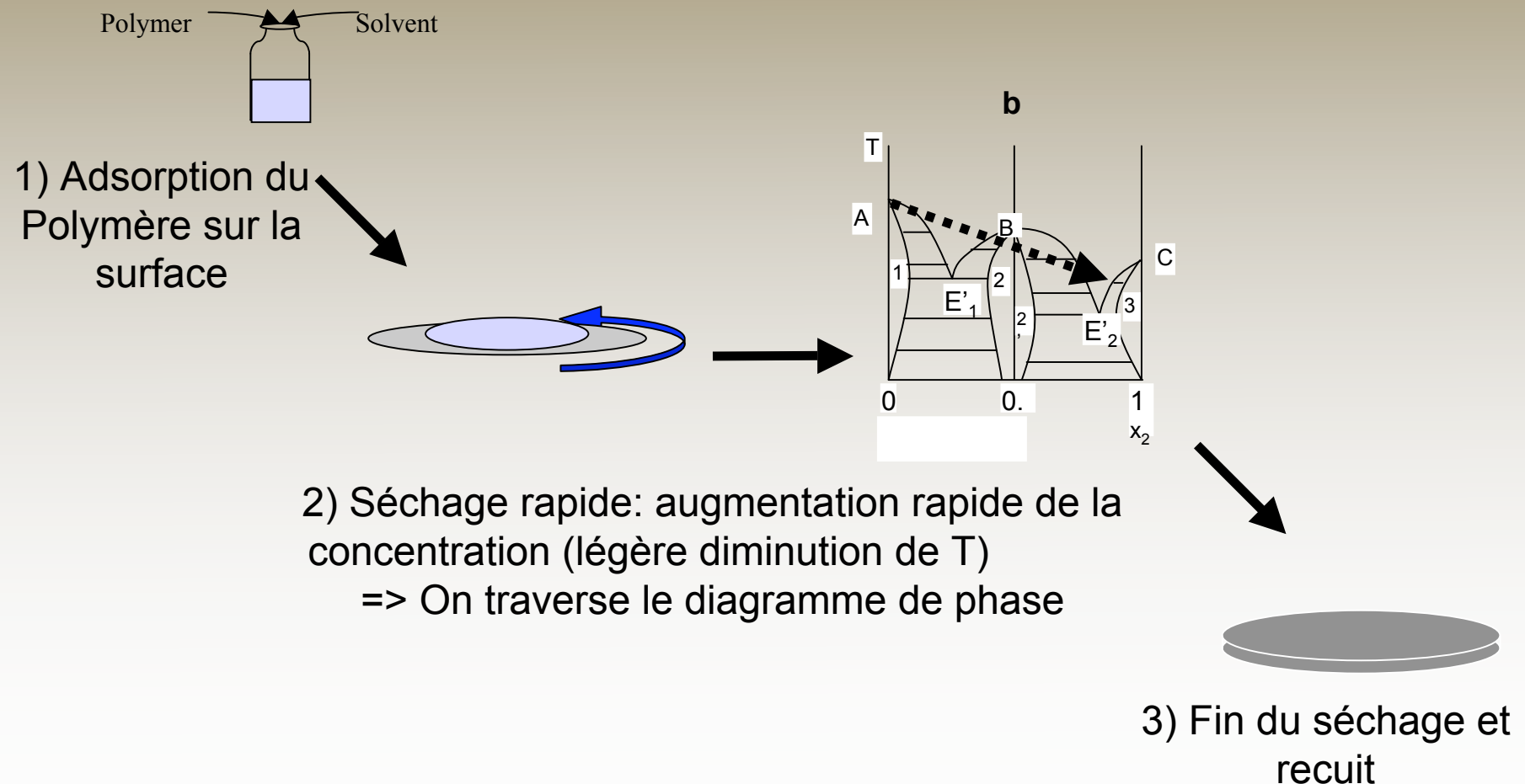
DéviatiOn Tg pour $h > 100$ nm
Nanocomposites = Films minces

Préparation des films minces et structuration?

Préparation des films minces :

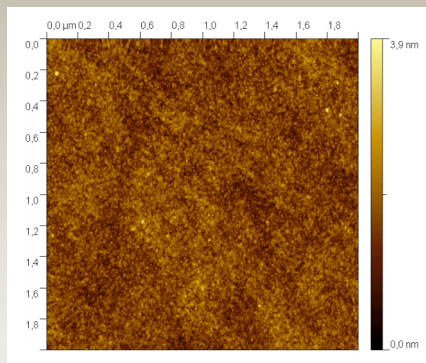
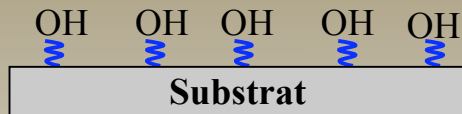
Une histoire rapide mais qui a de la mémoire...

Effets de préparation, conformation, recuit, relaxation structurale...

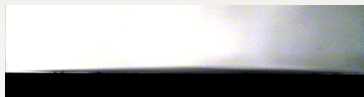


Préparation de surface (Wafer Si, mica, Al, Au...)

Si traités piranha

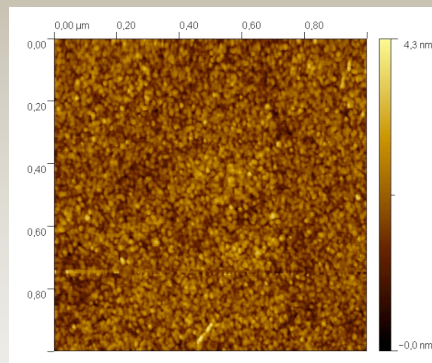
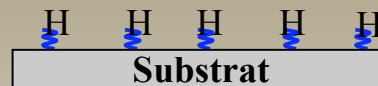


Si piranha → RMS ~ 4 Å



L'angle de contact (eau) = $3 \pm 2^\circ$

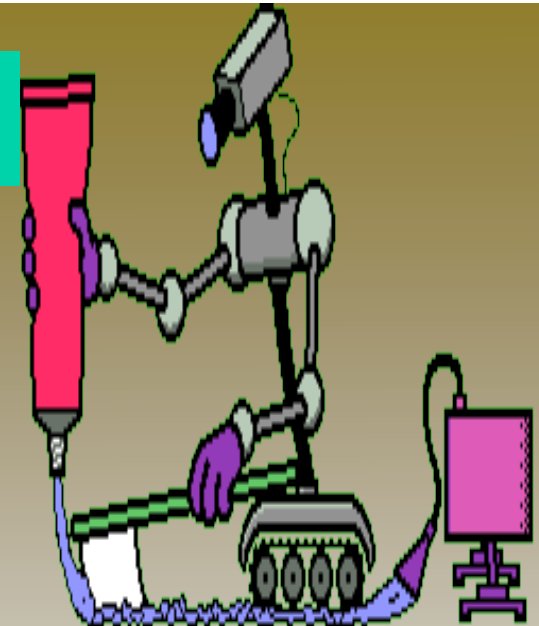
Si traités HF



Si HF → RMS ~ 4 Å



L'angle de contact (eau) = $76 \pm 1^\circ$



Traitement de surface fondamental, pas toujours bien contrôlé....
voir micro-électronique

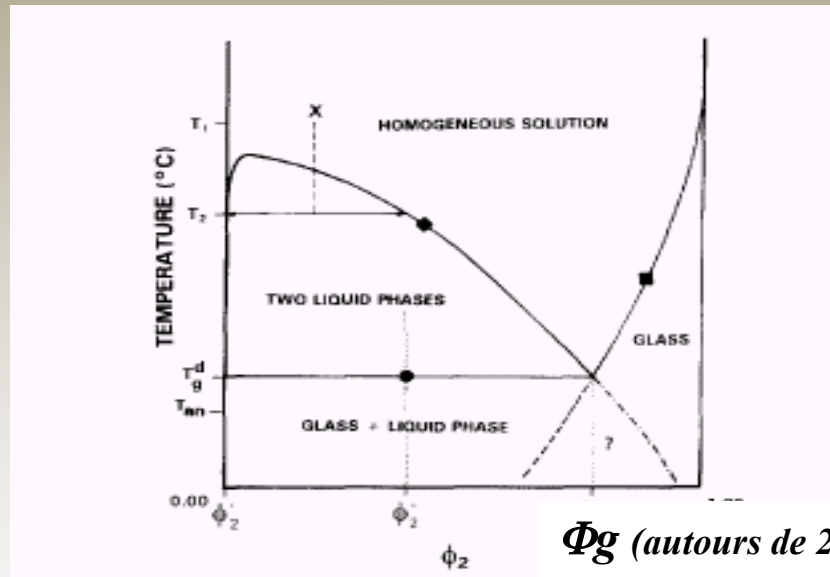
Préparation des solutions (solvant, additifs, eau...)

PS
+
Toluène

PMMA
+
Chloroforme

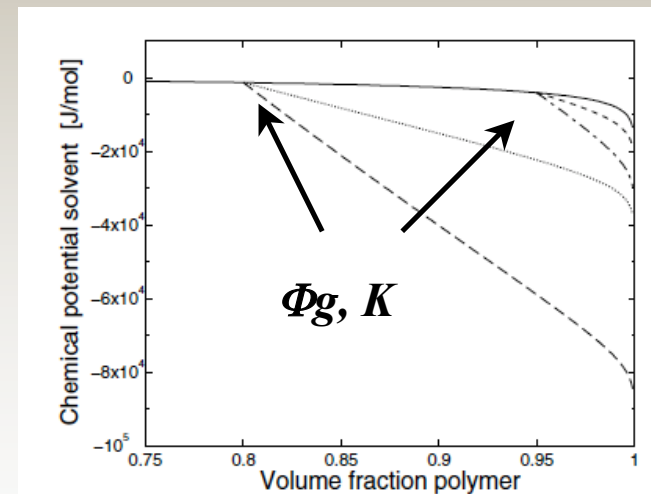
Potentiel chimique

Module



Φ_g (autours de 20%
en solvant)

$$\mu_{\text{glass}} = -vK \log \left(\frac{\phi_{\text{pol}}}{\phi_g} \right)$$



Avant vitrification: Démixtion liquide-liquide, agrégation possible
Après vitrification: Diagramme de phase, tension dans le film

Préparation des films (dip, spin coating...)



Spin-coating

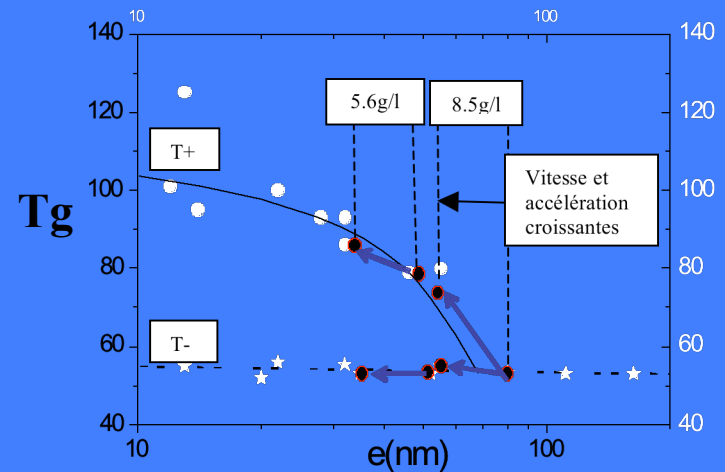
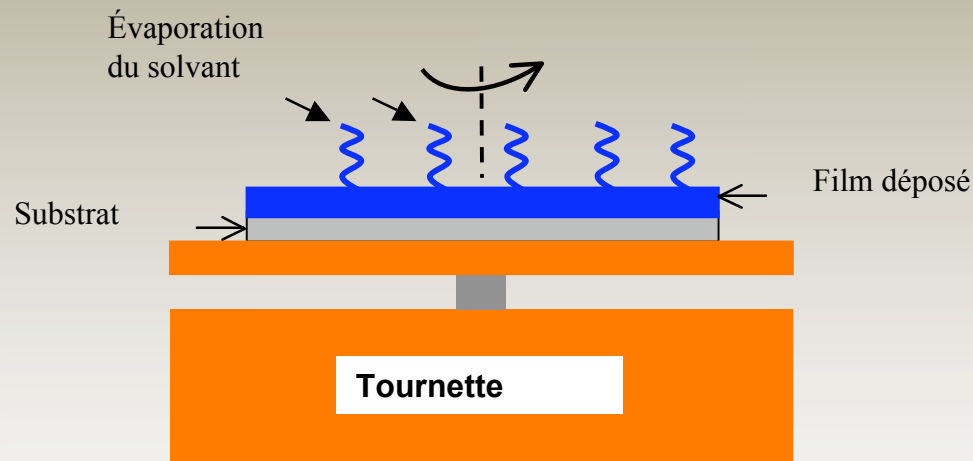


Figure 2. Mesures de T_g sur des films de iPMMA, pour différentes épaisseurs en variant l'épaisseur et la concentration.

Paramètres ajustables :

Accélération, vitesse de rotation, temps de rotation, concentration...

Isotherme d'adsorption: pas accessible durant le spin coating

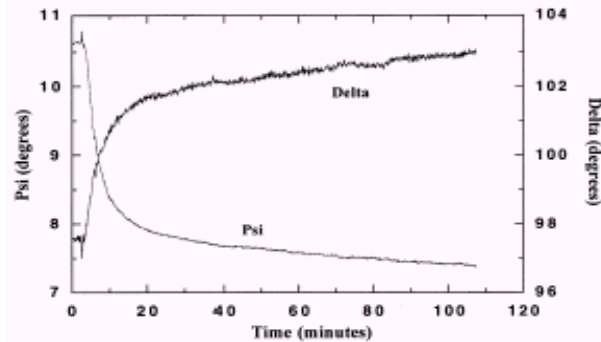
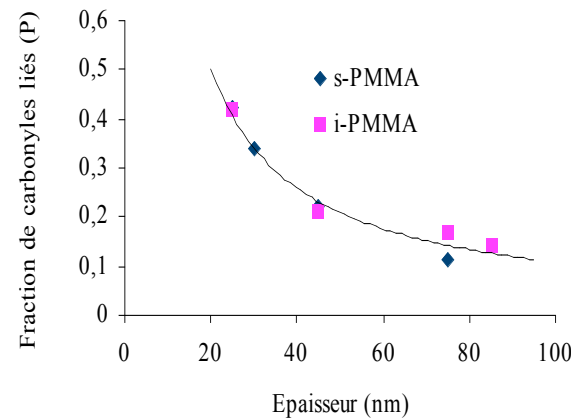


Fig. 3. Kinetics of adsorption of human serum albumin in porous silicon in citrate-HCl buffer (pH 4) measured by in situ ellipsometry at a wavelength of 750 nm. The thickness of the porous layer is 288 nm and the average porosity is 70%.

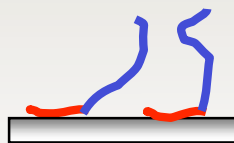
Isotherme d'adsorption par ellipsométrie en mode statique



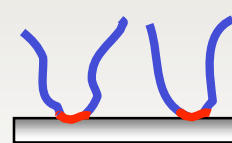
Densité d'interaction



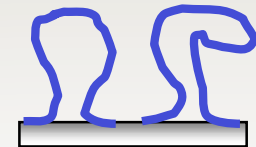
M type



L type



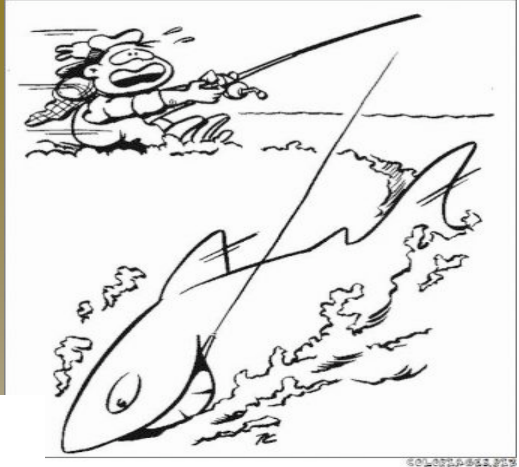
V type



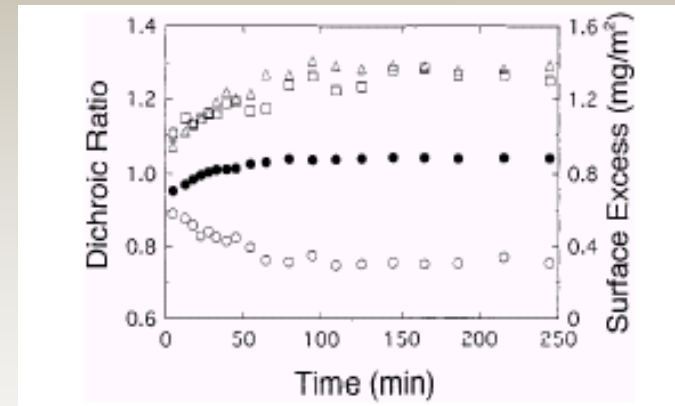
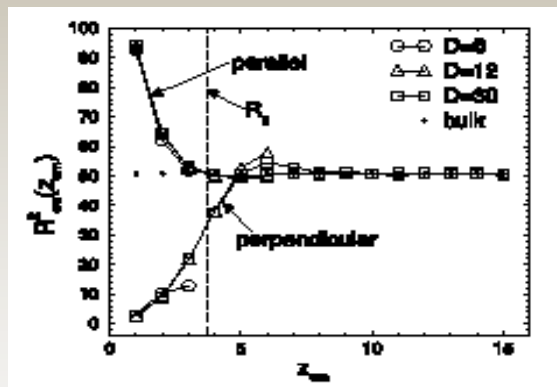
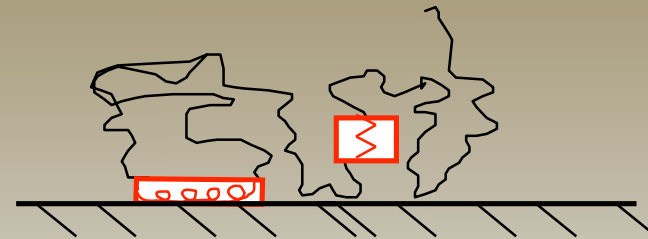
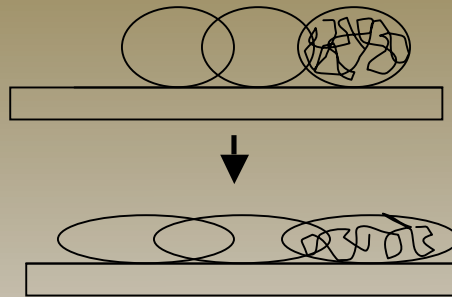
Ω type

Configuration de la couche adsorbée: difficile d'y accéder car adsorption très rapide et pas d'équilibre : brosses modèles

Arwin, *Thin Solid Films*, 2000



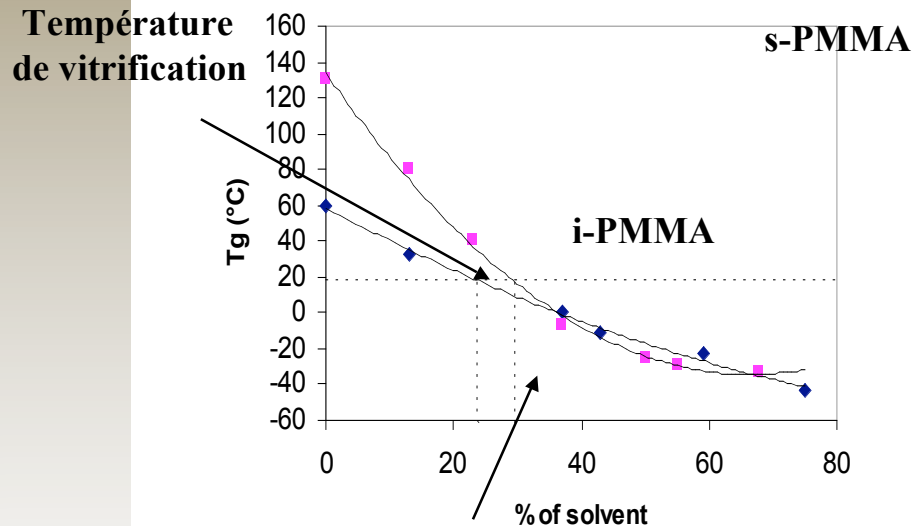
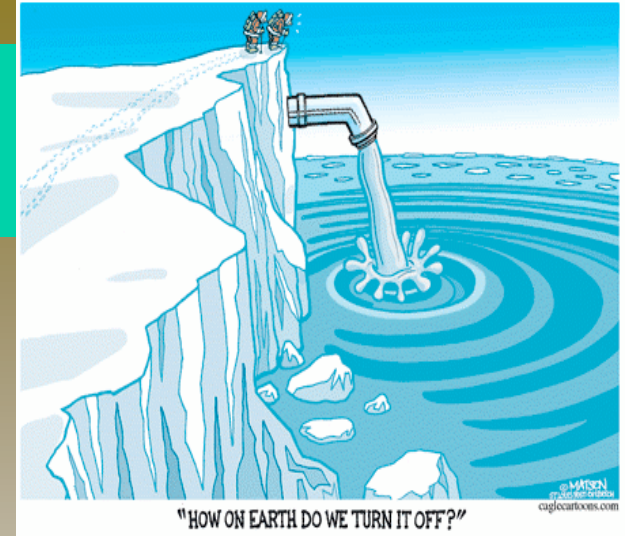
Orientation moléculaire, forme des pelotes



Orientation des segments de chaînes et distorsion de la **forme sphérique des pelotes** (forme ellipsoïdale à proximité d'une surface)

Orientation PDMS adsorbé : Granick et al.

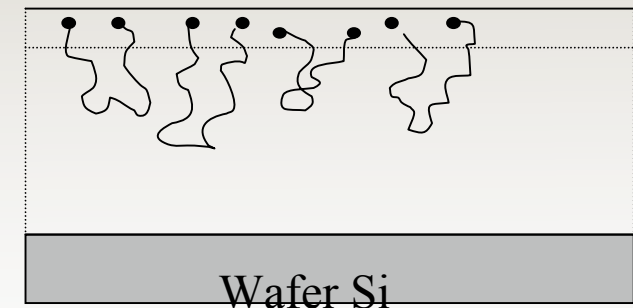
Evaporation du solvant (rapide mais riche en événements)



Teneur en solvant à la vitrification : i-PMMA = 25%

s-PMMA = 30%

Ségrégation des fins de chaînes
 $\Rightarrow T_g$ diminue



Que se passe-t-il avant vitrification ? Ségrégation bouts de chaînes
Situation figée dans un état de non équilibre ? Solvant résiduel, contraintes...

Evaporation du solvant en phase vitreuse

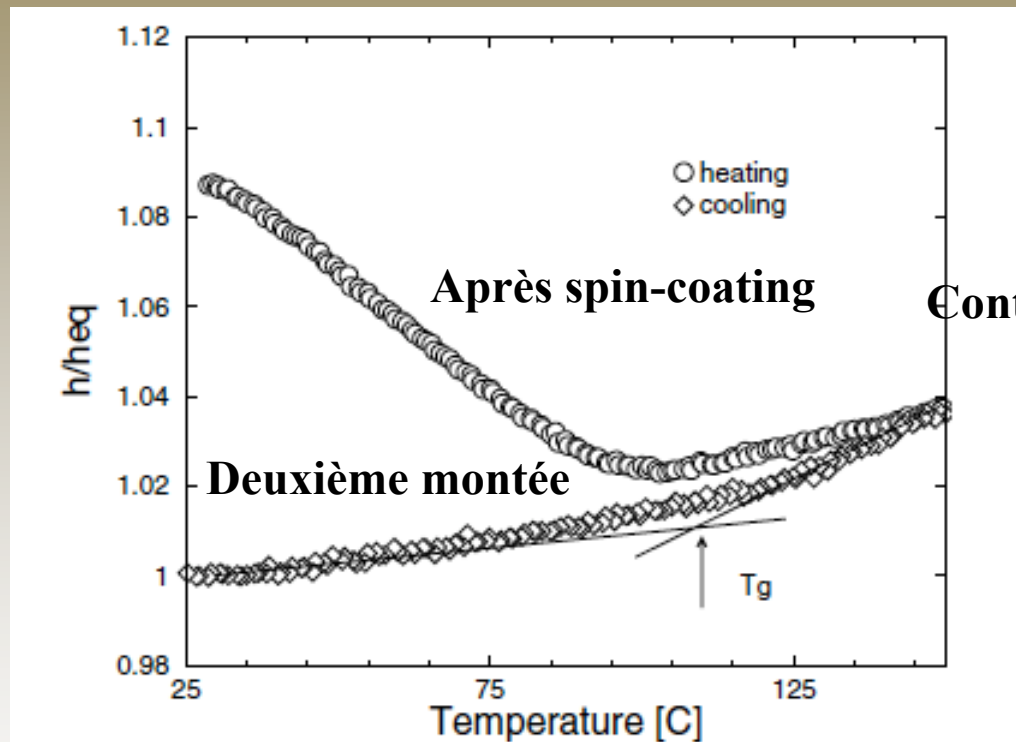
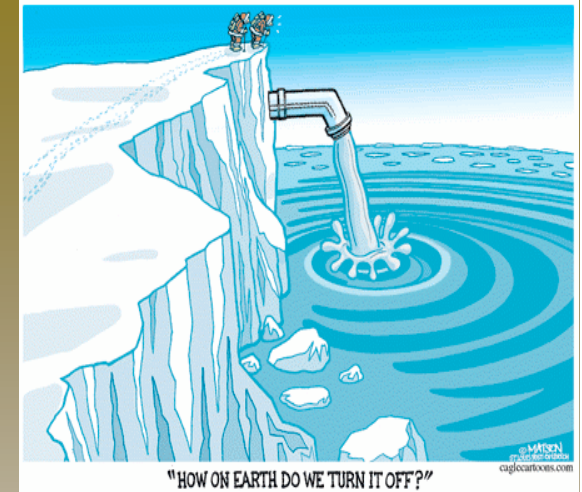


Fig. 2. Temperature dependence of spin-cast PMMA film thickness for heating and cooling at 2 K min^{-1} , normalised to the value obtained after cooling, h_{eq} . Heating commenced 30 min after spin-casting.

Contrainte interne Module

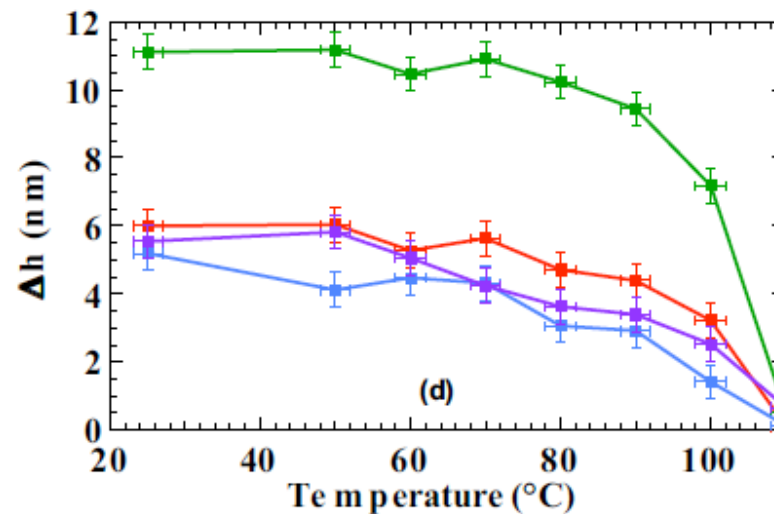
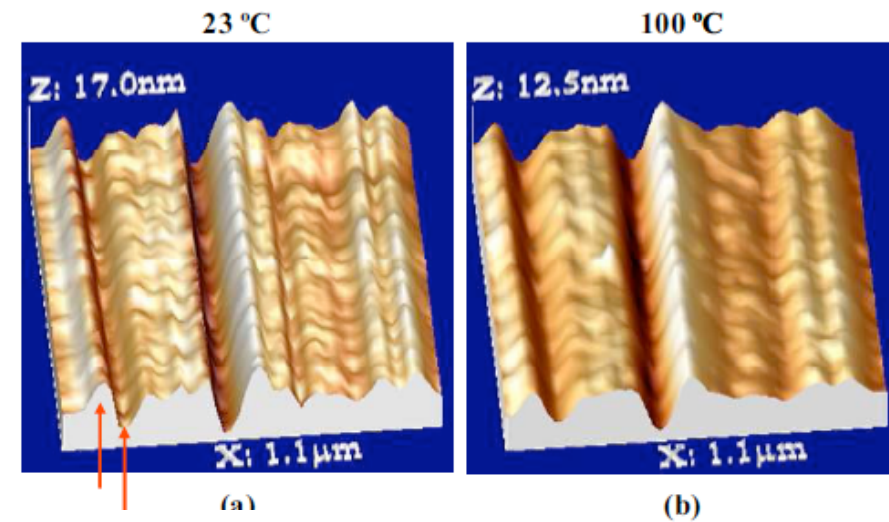
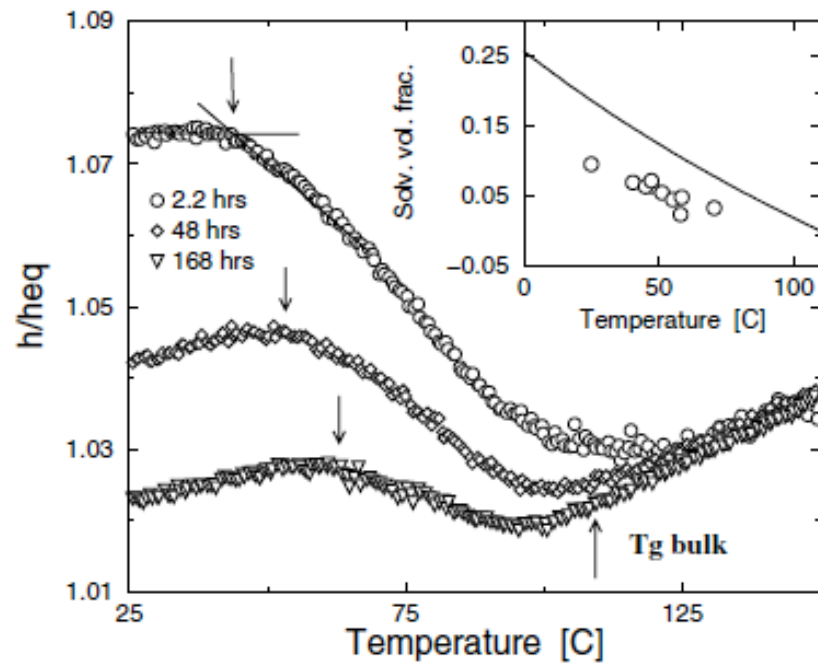
$$E = \frac{K}{2} (\phi_{\text{pol}} - \phi_g)^2.$$

Vitrification :
 $\phi_{\text{pol}} > \phi_g$

Eur. Phys. J. E 12, s01 (2003) 021
H. Richardson, M. Sferrazza, and J.L. Keddie

Recuit après spin coating: solvant résiduel, nano vides, relaxation de contraintes, ...

Relaxation en phase vitreuse



Relaxation volume et
de surface (rugosité)
Polymère adsorbé ?

Désenchevêtrement ?

PS solution diluée « freeze dried »

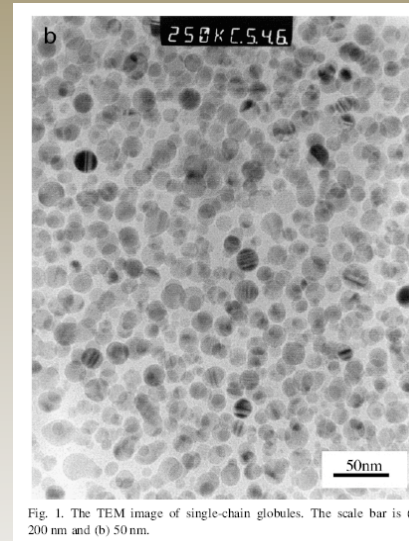
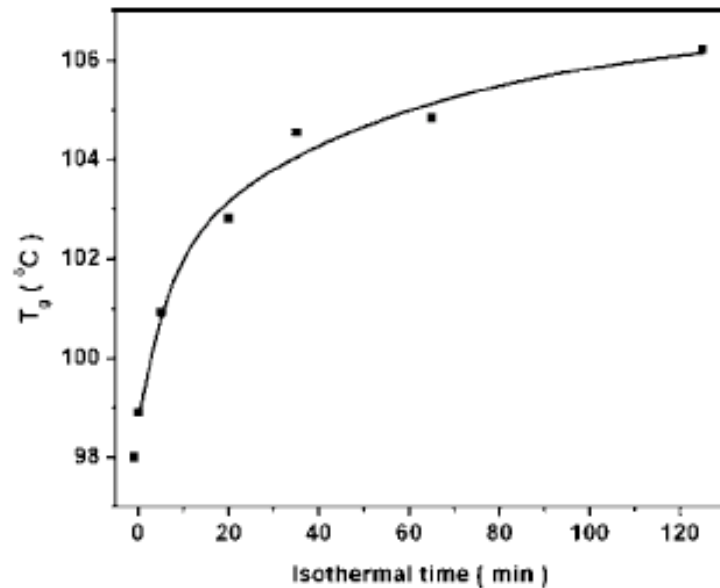


Fig. 1. The TEM image of single-chain globules. The scale bar is (a) 200 nm and (b) 50 nm.



Diminution enchevêtrements intermoléculaire

S Gabriele, S Slavovs, G Reiter, and P Damman, PRL **96**, 156105 (2006)

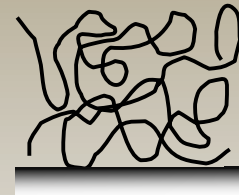
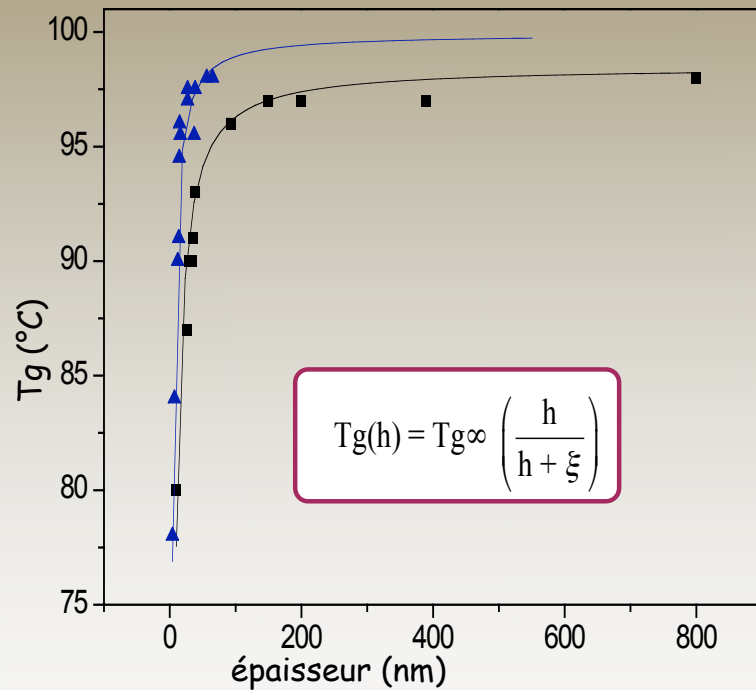
L. Si et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 127801 (2005).

H. Meyer, T. Kreer, A. Cavallo, J. P. Wittmer and J. Baschnagel, J. Phys. IV France **1** (2008)

Désenchevêtrement ?

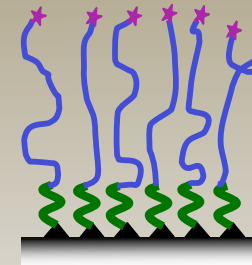


T_g - mesures ellipsométriques



Spin coating

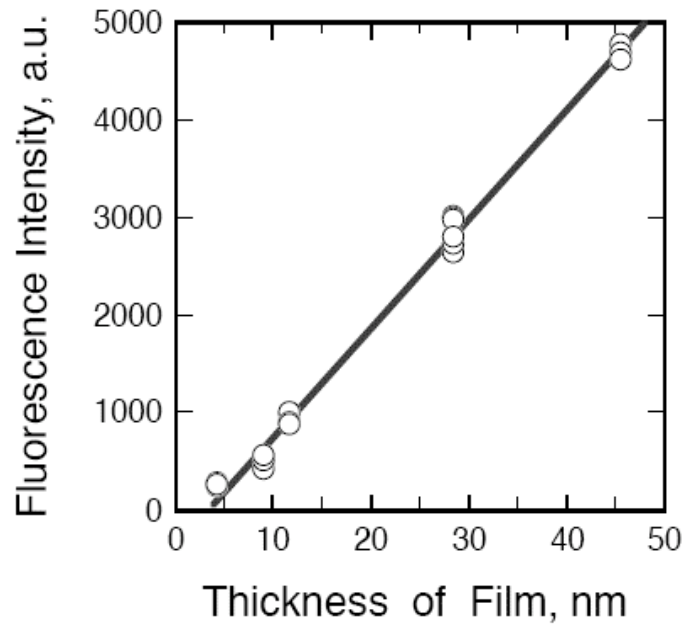
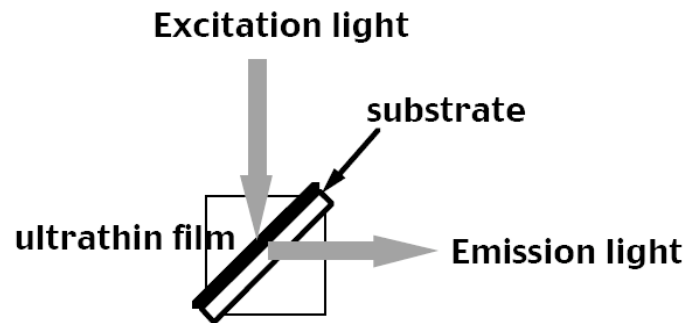
Enchevêtrements
différents



Brosses de PS

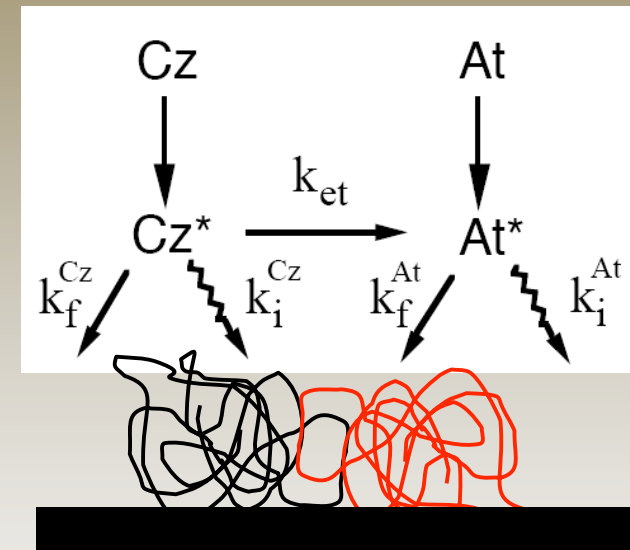
Enchevêtrements intermoléculaire différents
: Déviation $T_g(h)$ identique

Pas désenchevêtrement ?



H. Itagaki, Y. Nishimura, E. Sagisaka, Y. Grohens, *Langmuir*, 22, 2, 742, 2006

PMMA-Cz



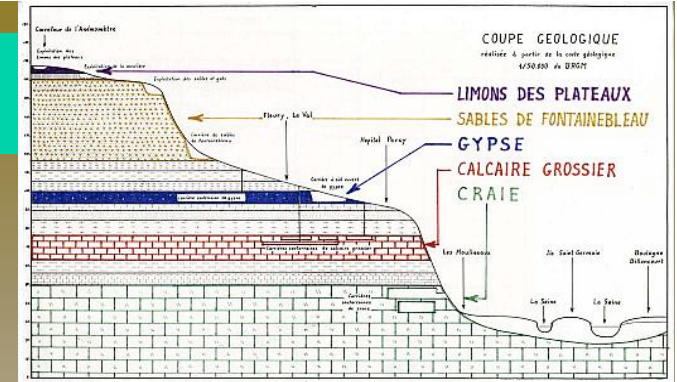
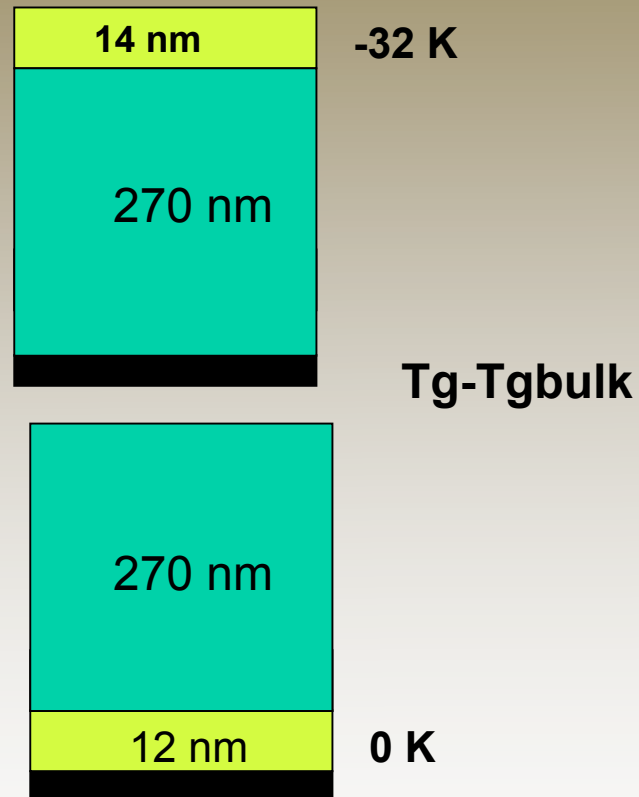
Désenchevêtrement ou
interpénétration plus faible

Influence sur la relaxation
structurale ?

Effets de surface et interfaces: stratification des films

Existence d'un gradient de Tg

Sonder la dynamique de films minces de PS à partir de mesures d'intensité de fluorescence en fonction de la température (Couches contenant des chromophores)



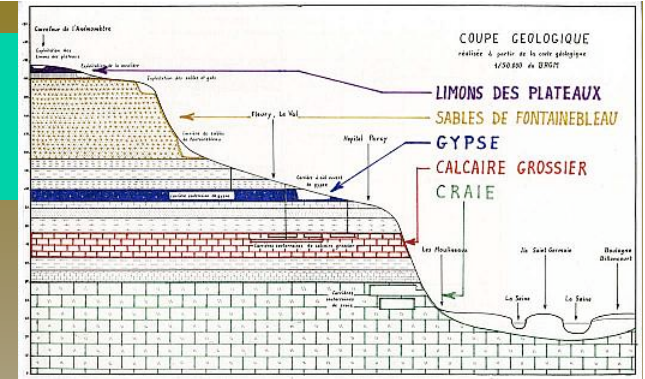
Tg-Tgbulk



La modification de mobilité qui dépend de la zone du film considérée et de la proximité d'une interface

Plusieurs Tg dans des films supportés ?

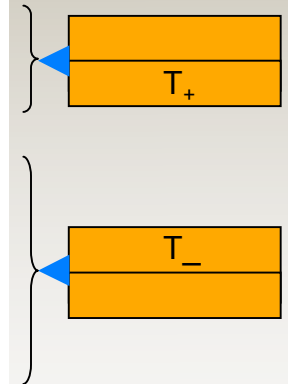
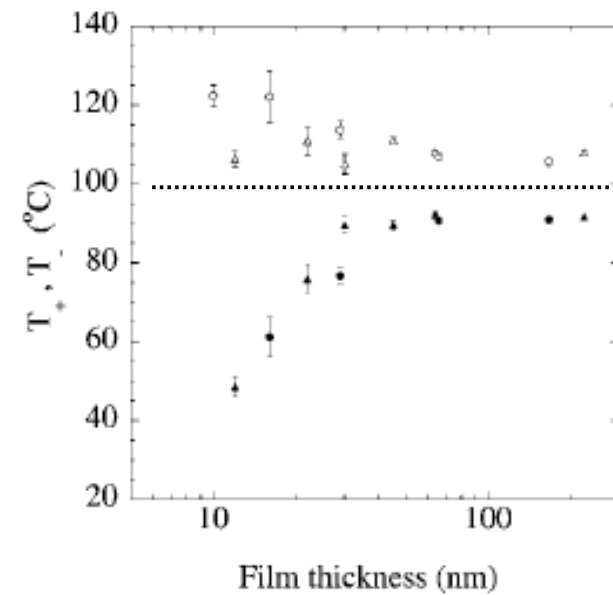
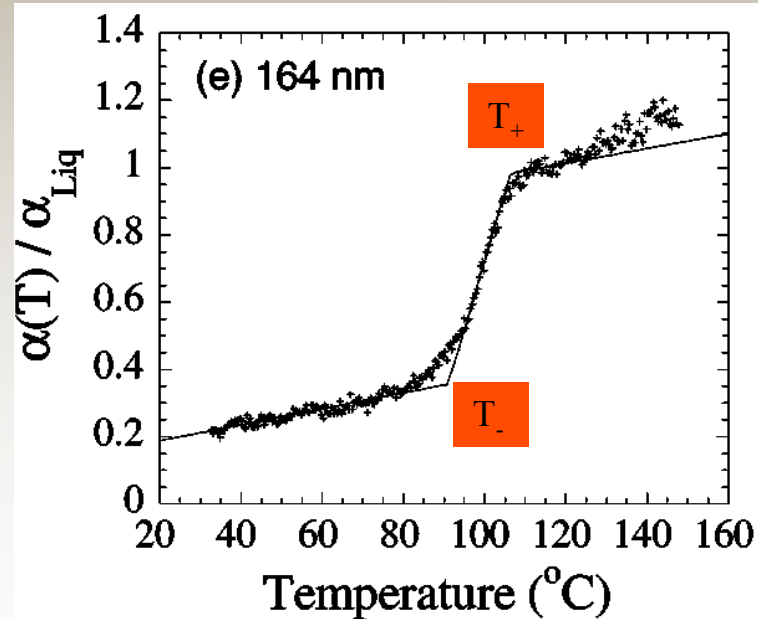
Deux Tg mesurées par ellipsometrie



Dérivé de l'expansion

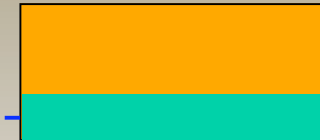
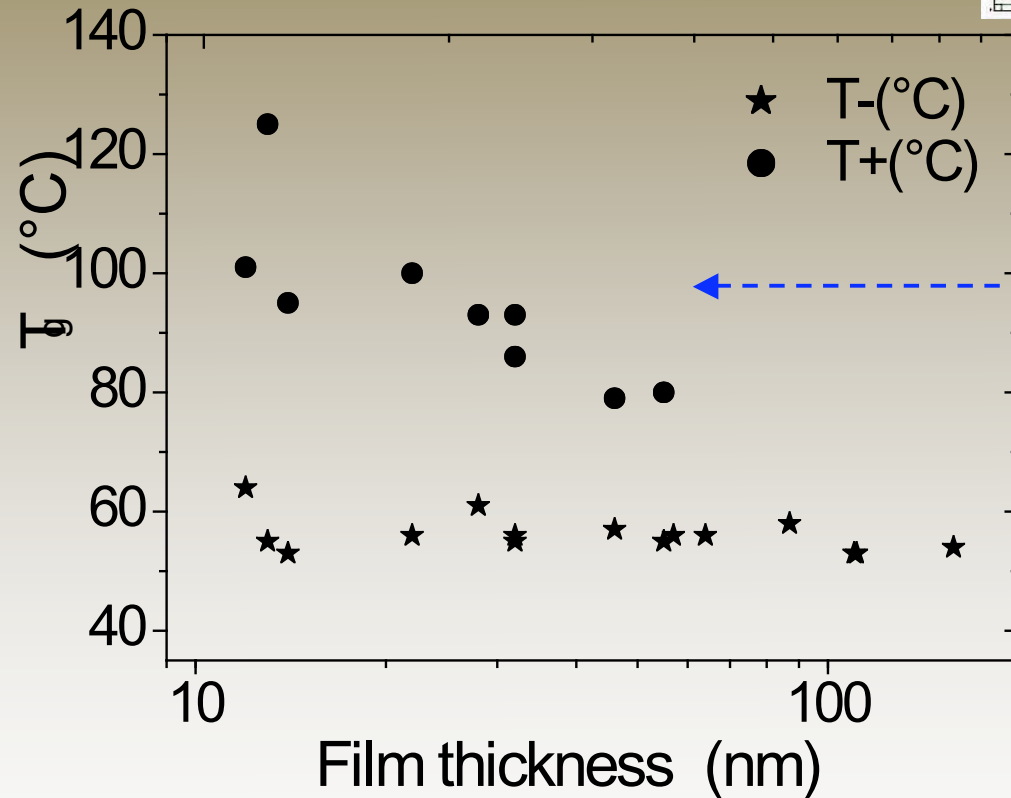
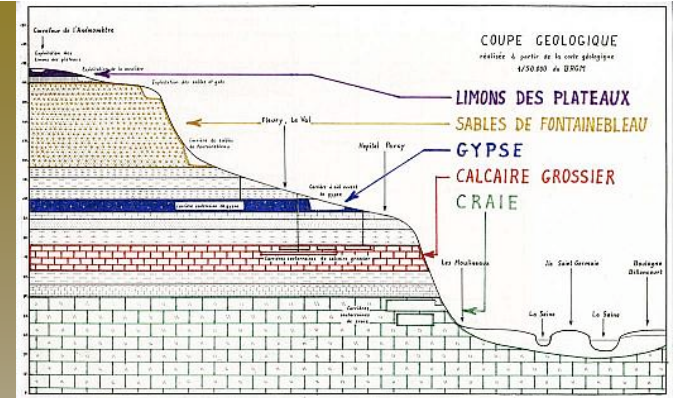
$$\alpha(T) = \frac{h \left(T + \frac{\Delta T}{2} \right) - h \left(T - \frac{\Delta T}{2} \right)}{h_0 \Delta T}$$

h est l'épaisseur du film, h_0 est l'épaisseur référence à 30 °C et $\Delta T = 4.2$ °C



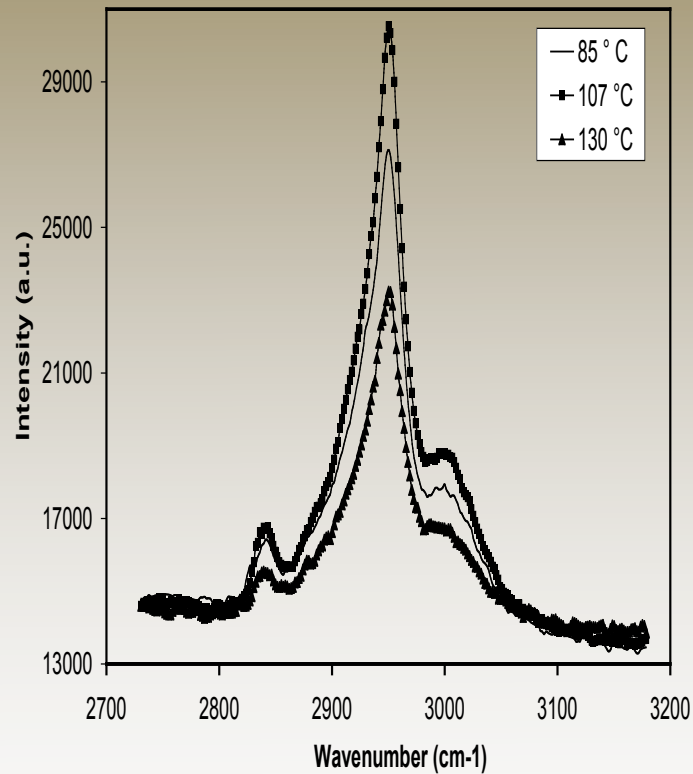
Stratification bien observable au travers de divergences de T_g

Film de iPMMA sur des substrats traités piranha

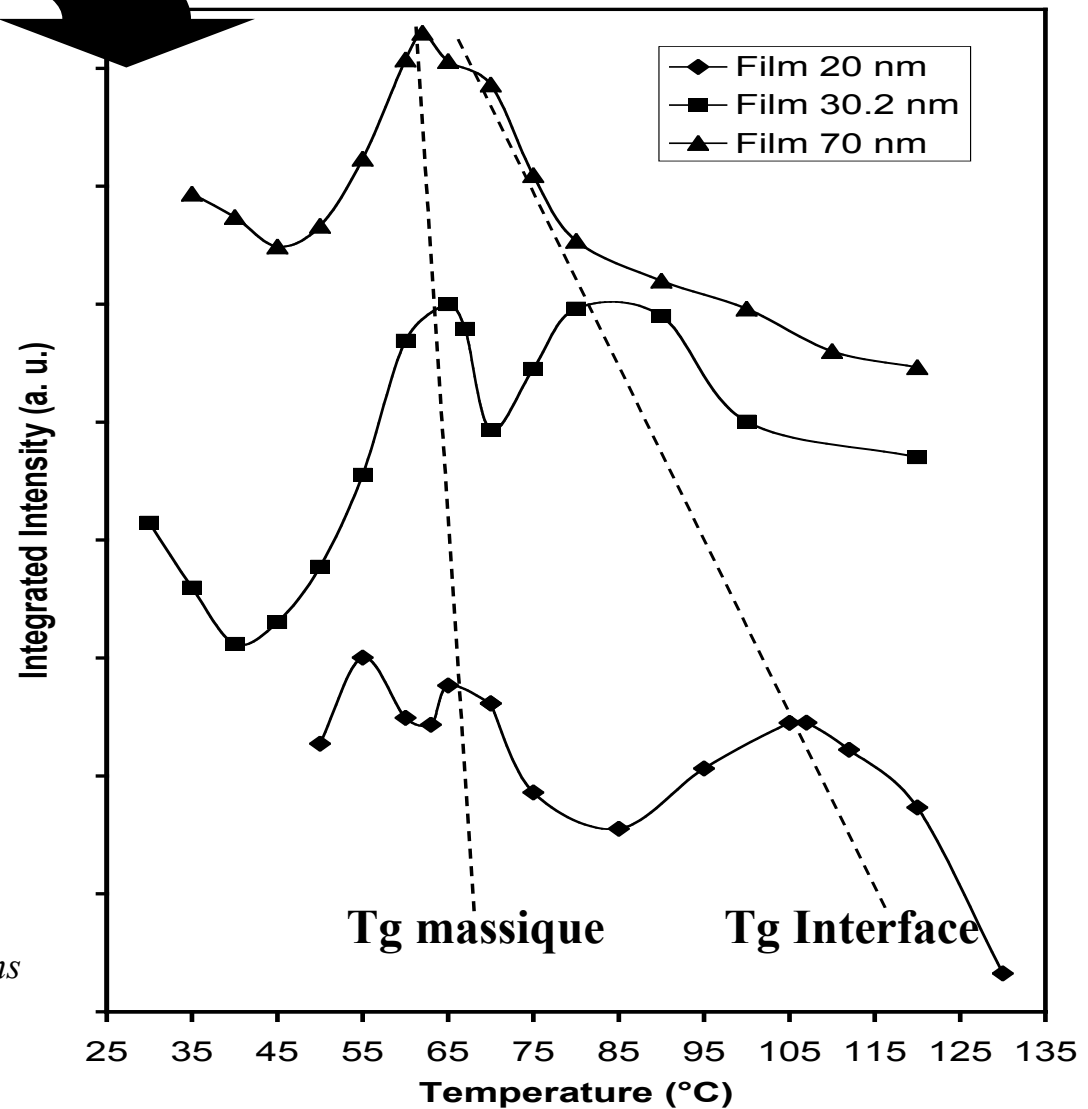


- ✓ Une seule $T_g = T_- = T$ (bulk) pour des films d'épaisseur supérieure à 60 nm.
- ✓ Deux T_g pour des épaisseurs inférieures à 60 nm.

Tg multiples mise en évidence par SERS pour i-PMMA sur silicium



*G. Vignaud, J-F Bardeau, A. Gibaud, Y. Grohens
Langmuir; 21, 19, 8601, 2005*

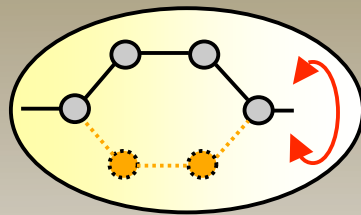


Conformation, coopérativité et confinement ?

Dynamique locale et coopérativité

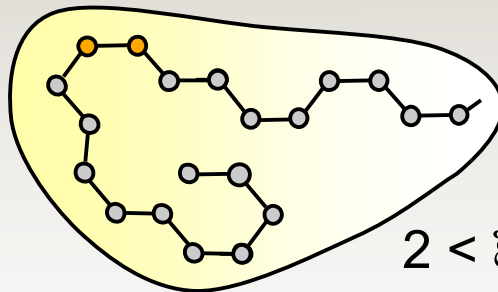
(DMA, spectro-diélectrique, RMN)

Mouvements localisés

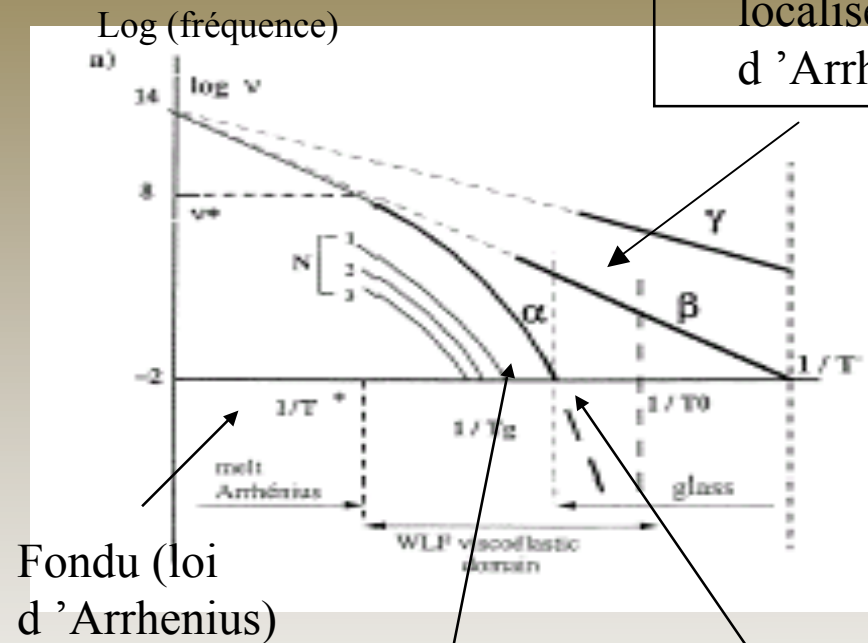


$< 1 \text{ nm}$

Coopérativité



$2 < \xi < 5 \text{ nm}$



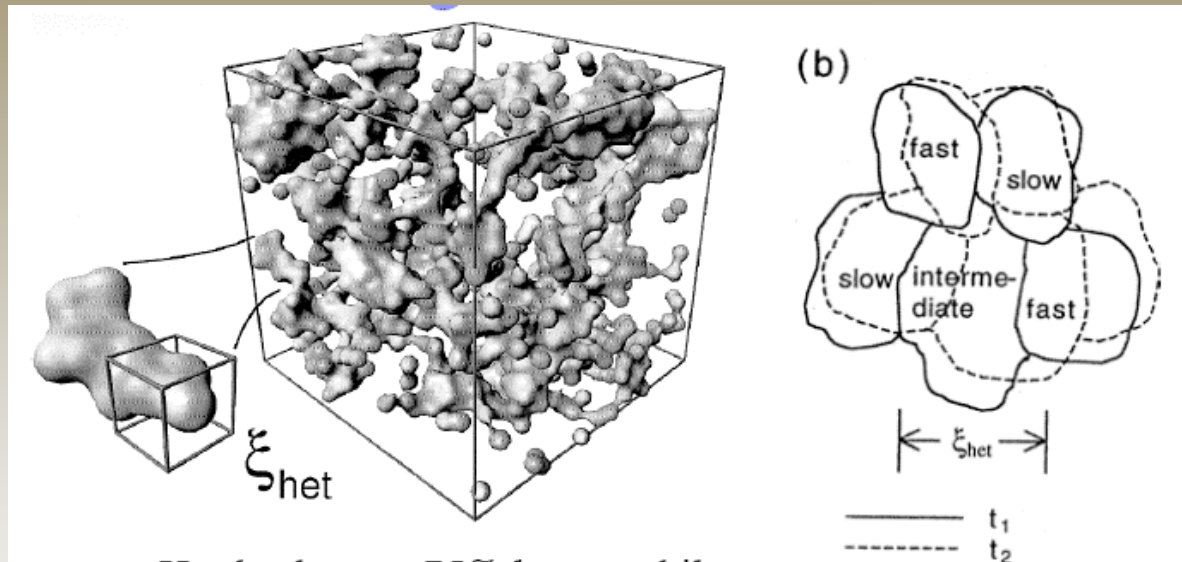
Mouvements localisés (loi d'Arrhenius)

$T_\alpha = T_g$
 10^{-2} hertz

Tg et coopérativité (Adam et Gibbs, Donth) : notion de domaines de réarrangements coopératifs (CRR)

Hétérogénéité dynamique T proche Tg

Région de
forte mobilité



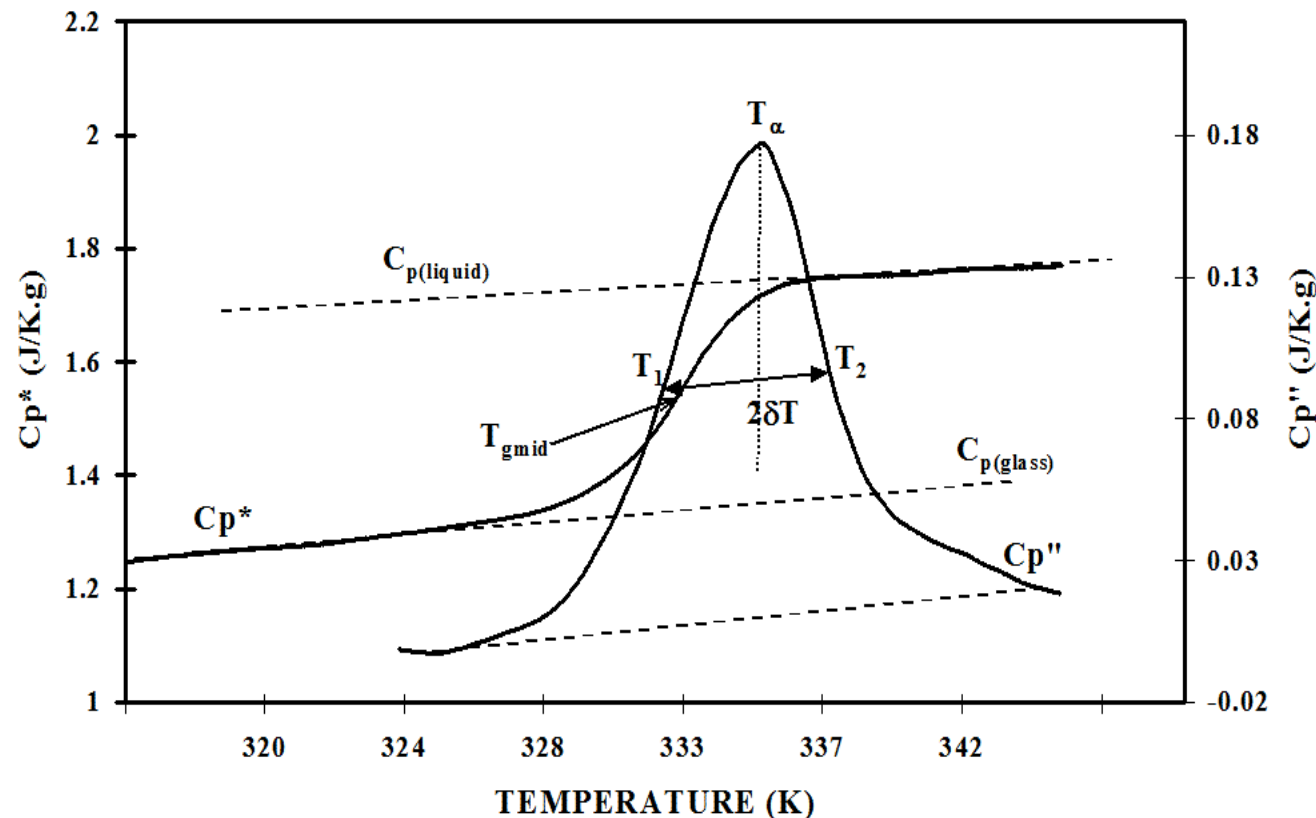
Régions de
mobilité réduite =
coopérativité
obligatoire

La taille des domaines de CRR est maximale à $T = T_g$
 ξ (Adam and Gibbs) = 1 à 3 nm

Que se passe-t-il au voisinage d'une interface ? Système stratifié ?

Calcul taille des domaines de réarrangements coopératifs (CRR) à T_g

Analyse par DSC à modulation de température (TMDSC)



from E. Donth

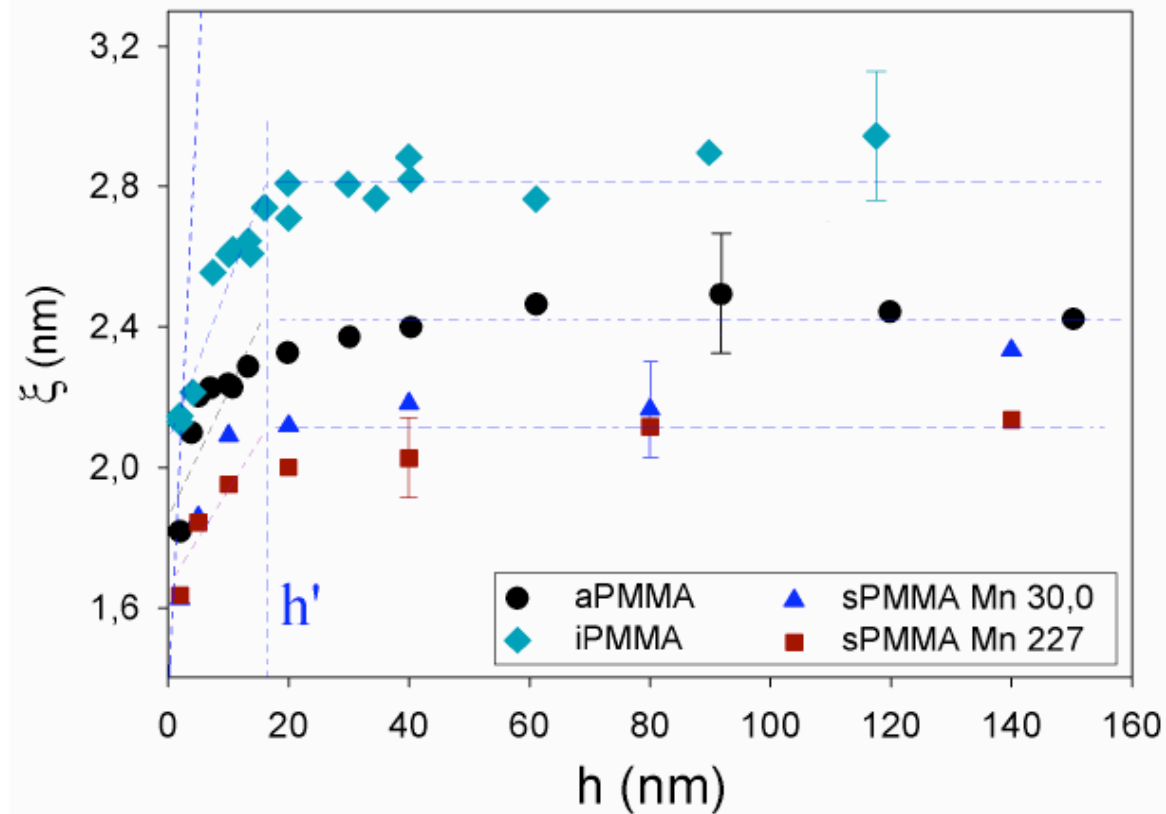
Quantité de matière

$$\xi = \sqrt[3]{k_b T^2 \frac{\Delta(1/C_v)}{\rho \delta T^2}}$$

Distribution de temps

Evaluation de la taille des CRR (à T_g)

DSC sur nanocomposites PMMA/MMT



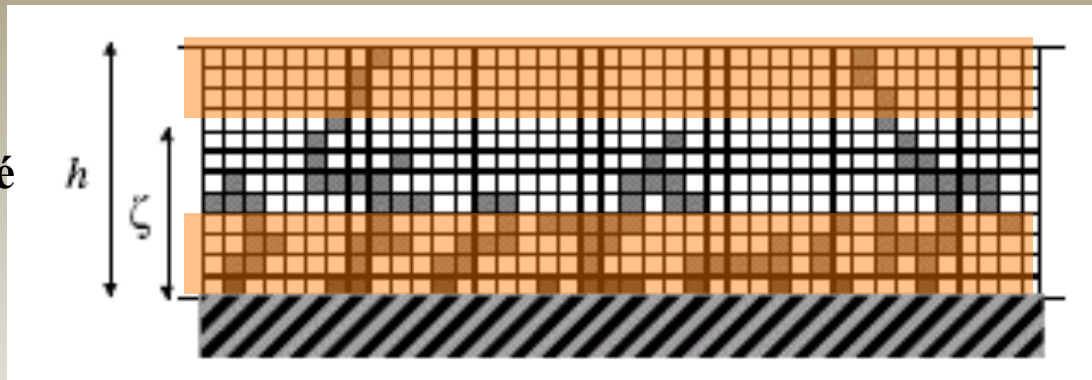
h' , distance interparticulaire estimée à 20 nm : taille des CRR diminue : baisse de coopérativité

Tuan Anh Tran, Sylvère Saïd, Yves Grohens
Macromolecules, 38, 9, 3867; **2005**

A. Saiter, H. Couderc and J. Grenet, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 88 (**2007**) 2, 483

Stratification, hétérogénéités dynamiques, confinement, percolation

Film Stratifié



$$T_g < T_g^b$$

$$T_g = T_g^b$$

$$T_g > T_g^b$$

Confinement et percolation différents dans l'épaisseur h du film
Confinement dans les différentes strates ?

D. Long and F. Lequeux Eur. Phys. J. E **4**, 371–387 (2001)

P. Sotta and D. Long, Eur. Phys. J. E **11**, 375 (2003).

Conclusions et perspectives

Conclusions et résumé

- Films minces présentent une déviation de T_g pour $h < 100$ nm
- **Importances interactions avec le substrat** ou air (augmentation ou baisse de la $T_g(h)$)

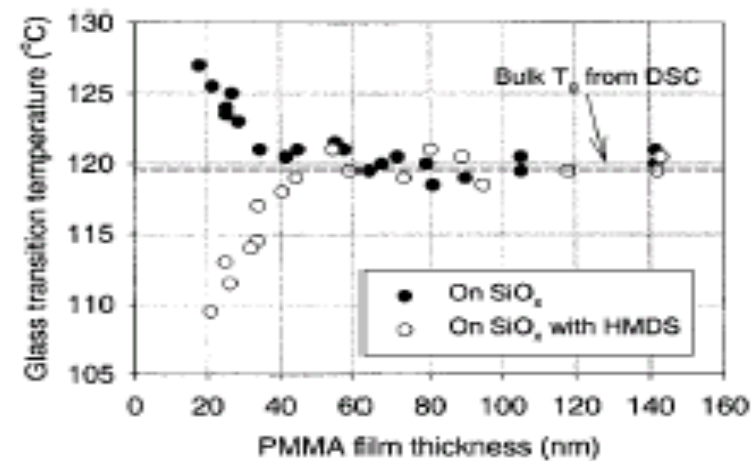
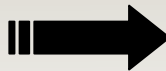
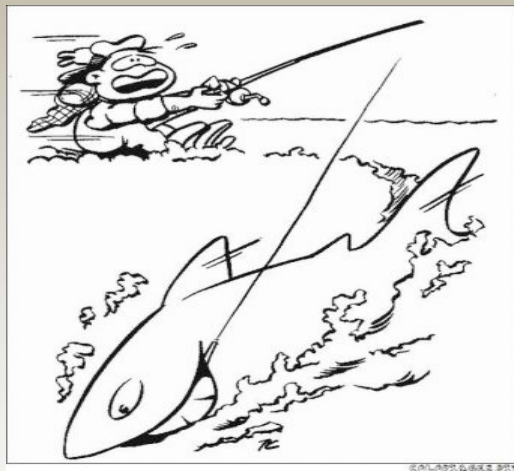
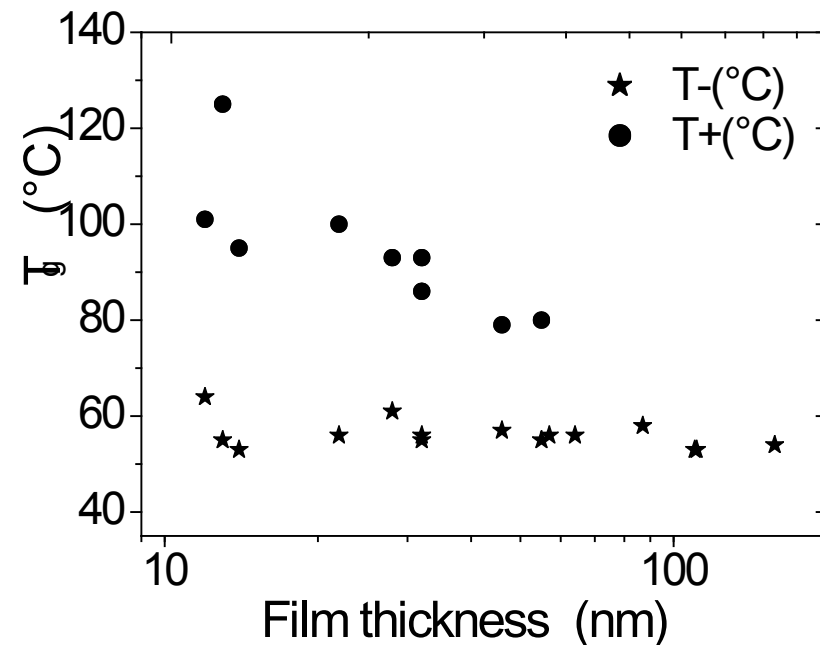
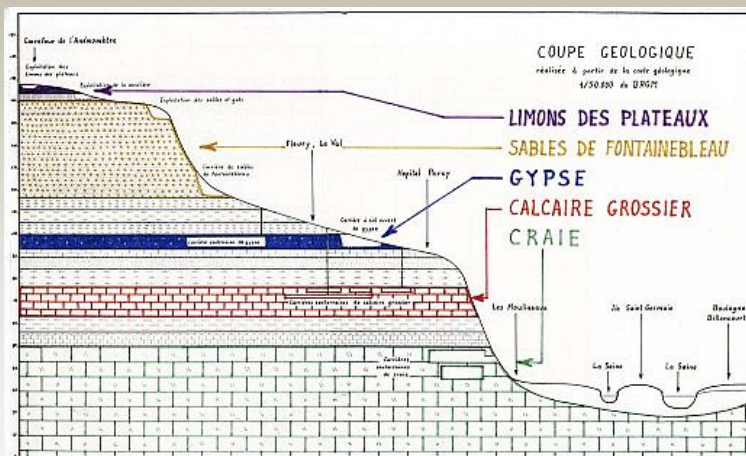


Figure 8. Plot of the results from local thermal analysis measurements of the T_g of poly(methyl methacrylate) films ($M_w = 100.3$ kg/mol) on substrates of SiO_2 and SiO_2 with HMDS.

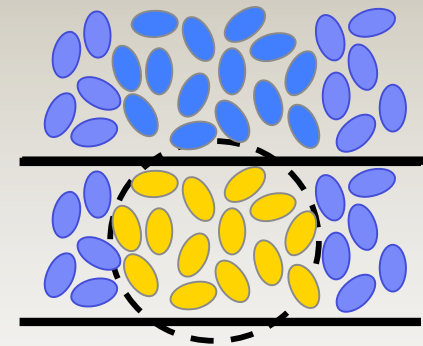
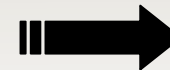
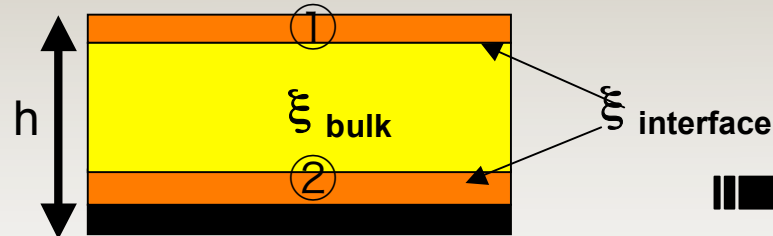
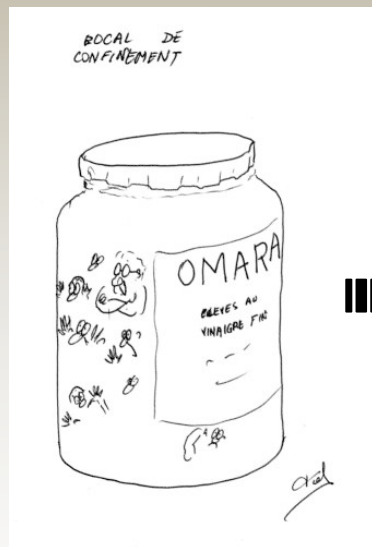
Conclusions et résumé

- Effet de **stratification très important** dans les films minces
- **Gradient de $T_g(h)$** dans un film (plusieurs T_g mesurée selon technique)



Conclusions et résumé

- **Conformation et Taille des CRR affectée par le confinement ou interfaces pour $h < 20$ nm**
- **Percolation des CRR varie selon les strates (effet Nano)**



Collaborateurs

Enseignants -chercheurs

Maîtres de conférences :

Sylvère Saïd
Guillaume Vignaud
Eric Balnois

DOCTORANTS

Loic Hamon
Tuan Anh Tran
Fabrizio Fordiani
Ashok Nardarlaskar
Viorela-Roxana Ostaci
Abder El Ouaki li