

Caractérisation mécanique et chimique des surfaces et interfaces polymères par microscopies de force atomique

Stéphane Cuenot, Anne-Sophie Duwez*, Philippe Martin et Bernard Nysten

POLY - Unité de chimie et de physique des hauts polymères et CeRMiN - Centre de recherche sur les matériaux et les dispositifs électroniques micro- et nanoscopiques

Université catholique de Louvain ; Croix du Sud, 1 ; B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Tél : +32 (0)10 47 37 65, Fax : +32 (0)10 45 15 93, E-mail : nysten@poly.ucl.ac.be

*Max-Planck-Institut fuer Polymerforschung; Ackermannweg, 10; D-55128 Mainz, Germany

I. Introduction

Depuis le développement du microscope à effet tunnel (STM) en 1981¹ et du microscope de force atomique (AFM) en 1986², les microscopies à sonde locale (SPM's) se sont développées de manière remarquable en un peu plus d'une décennie et sont devenues des techniques incontournables en science des matériaux et spécialement en science des polymères.³ Ce développement extraordinaire est bien entendu lié à la très haute résolution de ces techniques qui permettent de visualiser la morphologie et la microstructure des surfaces des matériaux depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanoscopique (moléculaire ou atomique).^{4,5,6,7,8,9,10} Mais, il est essentiellement lié aux capacités de ces techniques à mesurer et à cartographier à l'échelle nanoscopique des propriétés physiques, physico-chimiques et chimiques qui ne sont pas accessibles par d'autres techniques spectroscopiques. Ainsi, la spectroscopie à effet tunnel (STS) permet de mesurer localement la structure électronique de surface des matériaux.^{xi,xii} Les microscopies de force atomique permettent pour leur part de mesurer et d'imager de nombreuses propriétés locales telles que les modules élastiques et viscoélastiques des surfaces polymères ou de nanomatériaux (microscopies de modulation de force, FMM, et microscopie en de force atomique en contact intermittent avec détection de phase, IC-AFM & PDM),^{3,13,14,15,16,17} les propriétés de friction et d'adhésion (microscopie de force latérale, LFM),¹⁸ la composition chimique (microscopie de force chimique, CFM),^{19,20,21,22} les charges électrostatiques (microscopie de force électrostatique, EFM),¹¹ les propriétés magnétiques (microscopie de force magnétique, MFM),¹¹ etc....

Outre la caractérisation de la morphologie et de la microstructure des matériaux polymères,^{23,7,8,9,10} les travaux réalisés dans le domaine des SPM's au sein de notre laboratoire se sont essentiellement axés, d'une part, vers l'étude de la nanomécanique des surfaces,^{15,24,25,26,27,28} des interfaces¹³ et des nanomatériaux polymères¹⁷ et, d'autre part, vers l'étude de la composition chimique des surfaces polymères à l'échelle sub-micrométrique au moyen de la CFM.^{22,29,30} Dans cet article, nous présenterons plus en détails deux applications illustrant ces deux axes de recherche : la caractérisation mécanique par AFM en mode contact résonant des interfaces dans des alliages de poly(butylène téréphtalate) et d'élastomères (PBT/E-MA-GMA) et la caractérisation par CFM de la distribution et de la migration en surface du polypropylène (PP) des additifs anti-oxydants et stabilisants UV.

II. Techniques expérimentales

Microscopie de force atomique en mode contact résonant (Resonant C-AFM)

Depuis le développement de l'AFM, de nombreuses méthodes ont été développées pour mesurer et cartographier les propriétés élastiques des surfaces: mesure de courbes de force, FMM, PDM couplée à l'IC-AFM. Cependant, ces différentes méthodes présentent de multiples désavantages comme le couplage de force de cisaillement et de frottement du contact en courbes de force et en FMM, des pics de résonance déformés et la présence de pics de résonance parasites dus au couplage mécanique en FMM et en IC-AFM, la non-linéarité de la relation entre déphasage et propriétés mécaniques en PDM.

Une nouvelle méthode ne présentant pas les limitations des techniques précédentes a été développée. L'application d'un champ électrique oscillant entre le support de l'échantillon et le support du microlevier permet d'exciter la vibration de ce dernier.³¹ En faisant varier l'intensité et la fréquence du champ électrique, il est possible de caractériser complètement le spectre de résonance du levier alors que la pointe est en contact ou non avec la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe est en contact avec la surface, la fréquence de résonance du levier augmente et différents travaux ont montré que ces déplacements de fréquence dépendent de la rigidité du contact pointe-surface, elle-même fonction de l'aire de contact et surtout de la rigidité locale de la surface (Fig. 1).^{32,33,34,35}

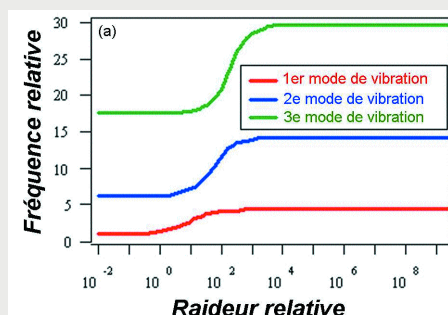


figure 1a

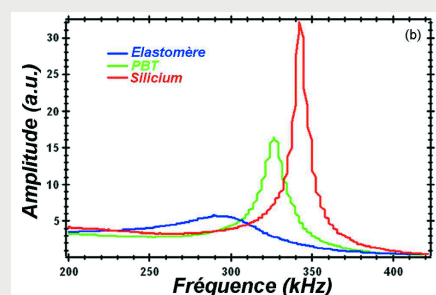


figure 1b

Figure 1 : (a) Simulation numérique de la variation de la fréquence de résonance des trois premiers modes de vibration d'un microlevier triangulaire reposant sur un ressort en fonction du rapport de la raideur du levier et du ressort. (b) Pics de résonance d'un microlevier triangulaire mesurés en plaçant la pointe respectivement sur une surface « molle » (élastomère), élastique (PBT) et infiniment rigide (silicium).

Dans des travaux réalisés sur des nanomatériaux (nanofils métalliques et nanotubes polymères), nous avons démontré que cette technique permet la mesure quantitative du module élastique, E , de ces nanostructures. Dans le cas des surfaces polymères la nécessité de passer par la mécanique du contact pour déterminer complètement les conditions aux limites du système au niveau du contact pointe-surface ne permet généralement pas une mesure quantitative du module local.^{36,37} Cependant la mesure des variations des fréquences de résonance permet de caractériser qualitativement l'évolution des propriétés élastiques à l'échelle nanoscopique.

Microscopie de force chimique (CFM)

L'arrangement spatial des groupements fonctionnels à la surface des polymères, et leurs interactions, sont des paramètres capitaux dans des domaines tels que l'électronique et la photonique moléculaires, l'adhésion, ... Avec le développement de la miniaturisation et des nanotechnologies, l'optimisation et le contrôle des propriétés de ces surfaces nécessitent la mise au point de nouvelles méthodes de caractérisation et d'élaboration à l'échelle nanométrique et moléculaire. Un meilleur contrôle de l'hétérogénéité chimique et de la réactivité de ces matériaux passe par l'étude et la gestion de l'arrangement des groupements chimiques et de leurs interactions à l'échelle moléculaire. Les spectroscopies de photoémission (XPS) ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sont des techniques puissantes pour la caractérisation de la composition chimique des surfaces polymères, mais leur résolution latérale est limitée à une dizaine de microns, en particulier dans le cas des polymères, à cause d'effets de charge importants.

Le contraste d'imagerie en AFM peut être affecté par les interactions spécifiques entre la pointe et la surface. Si la chimie de la pointe est tout à fait contrôlée, des informations supplémentaires peuvent alors être obtenues. En exploitant des pointes modifiées de façon spécifique, il est possible de différencier les groupements chimiques présents en surface via la mesure de forces d'adhésion ou de frottement.^{19,20,21} Ce concept de microscopie à force chimique (CFM) offre la possibilité d'atteindre une résolution latérale d'une dizaine de nanomètres (Figure 2).

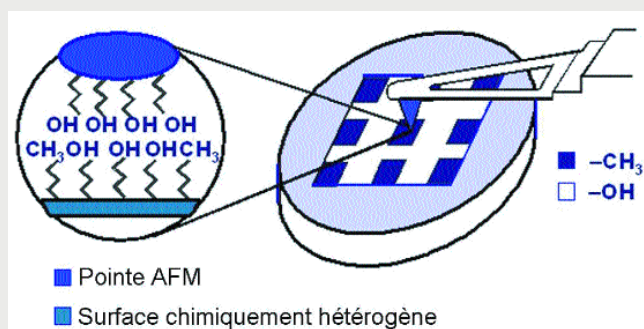


Figure 2 : Représentation schématique du principe de la microscopie à force chimique (CFM).

Cette approche a été appliquée à des monocouches auto-assemblées portant une large gamme de fonctionnalités,^{20,21} et elle a été largement utilisée par les biologistes pour l'étude d'interactions moléculaires, et en particulier les interactions entre brins complémentaires d'ADN, entre antigènes et anticorps,^{38,39} ... La technique

n'a par contre été que très peu utilisée jusqu'à présent pour l'étude de surfaces polymères.^{40,41}

III. Applications

Caractérisation mécanique des interfaces dans les alliages PBT/E-MA-GMA

L'AFM en mode contact résonant a été utilisé pour étudier les propriétés mécaniques aux interfaces dans des alliages réactifs de polymères renforcés aux chocs composés, d'une part, d'une matrice de poly(butylène téréphtalate) (PBT) et, d'autre part, d'une phase dispersée d'un élastomère contenant des fonctions époxydes, c.à d. un terpolymère d'éthylène, de méthacrylate et de méthacrylate de glycidyle (E-MA-GMA).^{42,43} Trois élastomères de compositions différentes ont été étudiés : un E-MA-GMA « vierge » contenant uniquement des fonctions époxydes, un E-MA-GMA « modifié » contenant des fonctions époxydes et des fonctions hydroxyles, et un copolymère E-MA ne contenant pas de fonctions époxydes. Lors de la mise en œuvre des mélanges de PBT et d'élastomère, les deux premiers élastomères contenant des fonctions époxydes pourront réticuler d'autant plus que le temps de mise en œuvre sera long et leur rigidité devrait augmenter. Le troisième élastomère lui ne formera pas de réseau caoutchoutique et devrait garder un module élastique constant quel que soit le temps de mise en œuvre.

L'initiation de la réaction de réticulation nécessite la présence de fonctions hydroxyles. Dans le cas du deuxième élastomère, E-MA-GMA « modifié », ces fonctions sont présentes dans la phase élastomère elle-même et on s'attend donc à une réticulation homogène des nodules caoutchoutiques. Cela devrait donner des propriétés élastiques homogènes dans les nodules et peu de variation des propriétés à l'interface PBT/E-MA-GMA. Par contre, dans le cas de l'élastomère non-modifié, les seules fonctions hydroxyles disponibles sont les fins de chaîne $-OH$ du PBT. On s'attend donc à ce que la réticulation soit initiée à l'interface PBT/E-MA-GMA et progresse vers l'intérieur des nodules en fonction du temps de mise en œuvre. Dans ce cas, les propriétés élastiques devraient être hétérogènes à l'intérieur des nodules caoutchoutiques et devraient varier à l'interface PBT/E-MA-GMA.

Afin de vérifier ces hypothèses, des mesures en AFM de contact résonant ont été réalisées sur des coupes minces, obtenues par microtomie à froid, d'alliages réalisés avec les trois élastomères et mis en œuvre durant différents temps. L'imagerie en mode contact permet de visualiser aisément les nodules caoutchoutiques dans la matrice de PBT (Fig. 3(a)). Une fois ce type d'image obtenue, il est possible de positionner la pointe de l'AFM en différents endroits sur la matrice en PBT ou sur les nodules caoutchoutiques et de mesurer en ces différents points la fréquence de résonance du microlevier avec la méthode d'excitation électrique afin d'évaluer la rigidité locale du matériau. A la figure 3(b), des spectres de résonance mesurés au centre et en bordure de deux nodules sont comparés au spectre mesuré sur le PBT et au spectre mesuré sur de l'élastomère non-réticulé. Ces mesures locales démontrent tout d'abord la reproductibilité de la méthode puisque les spectres mesurés respectivement au centre et en bordure de nodules différents sont identiques. Ensuite, elles démontrent l'existence d'un gradient de propriétés élastiques dans les nodules puisque les spectres mesurés au centre sont comparables à celui mesuré sur l'élastomère non-réticulé tandis que ceux mesurés en bordures des nodules révèlent une fréquence de résonance et donc une rigidité plus élevée qu'au centre.

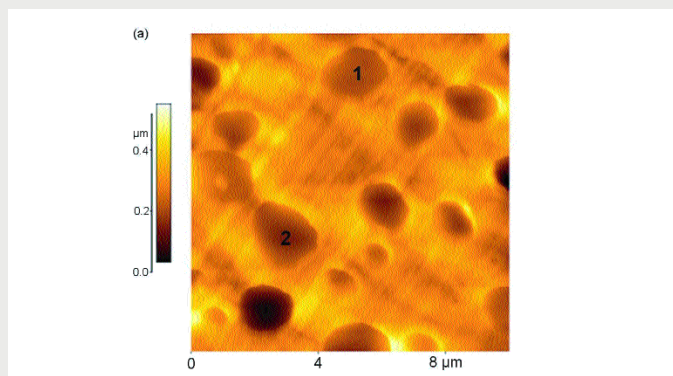


figure 3a

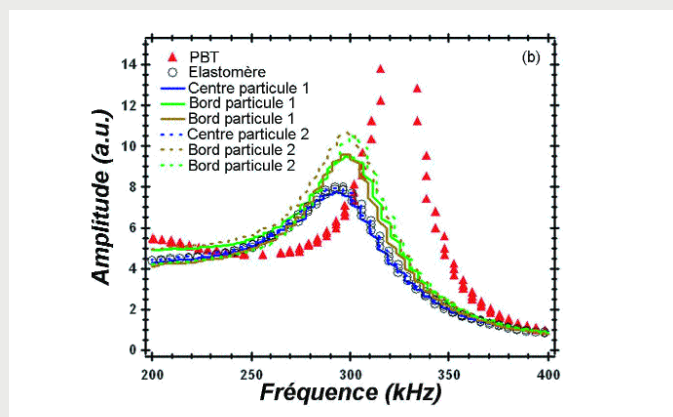


figure 3b

Figure 3 : (a) Image obtenue par AFM en mode contact sur une coupe d'un alliage de PBT/E-MA-GMA. (b) Pics de résonance mesurés au centre et au bord de deux nodules caoutchoutiques et comparés aux pics de résonance mesurés sur le PBT et sur l'élastomère non-réticulé.

Afin de caractériser plus précisément ces gradients de propriétés élastiques, des séries de spectres de résonance ont été mesurés à intervalle régulier (10 à 40 nm) au travers de nodules de taille similaire pour les trois systèmes d'élastomères et pour différents temps de mise en œuvre. Toutes ces mesures ont été réalisées avec le même microlevier. Les fréquences de résonance ont été reportées en fonction de la distance de la pointe par rapport au centre des nodules. Les résultats de ces analyses sont présentés à la figure 4.

Pour le mélange contenant l'élastomère non-réactifs (E-MA), quel que soit le temps de mise en œuvre, le même comportement est toujours observé (Fig. 4(a)) : au « cœur » du nodule, la fréquence de résonance, et donc la rigidité, est constante en fonction de la position (région 1) et reste en fonction du temps de mise en œuvre égale à celle mesurée sur un élastomère non-réticulé, et une zone d'interface d'une largeur de l'ordre de 150 nm dans laquelle la fréquence de résonance augmente progressivement jusqu'à celle mesurée sur le PBT est observée (région 2). Cette zone d'interface reflète en partie la diffusion partielle des deux polymères (zone d'interphase) mais est essentiellement due à la taille finie du contact pointe-surface qui induit une influence de la rigidité du PBT sur la mesure de la fréquence de résonance au fur et à mesure que l'on s'approche de l'interface. De ce fait la largeur d'interphase apparente mesurée est supérieure à la largeur réelle.

Pour les alliages contenant l'élastomère « modifié » (Fig. 4(b)), la fréquence de résonance est aussi constante dans tout le « cœur » des nodules caoutchoutiques (région 1) mais sa valeur augmente avec le temps de mise en œuvre. La largeur de la zone d'interphase (région 2)

est sensiblement égale à celle observée dans le cas de l'élastomère non-réactif et ne varie pas avec le temps de mise en œuvre. Ces observations sont compatibles avec l'hypothèse d'une réticulation « en masse » de l'élastomère modifié donnant lieu à une augmentation homogène du module élastique de la phase caoutchoutique sans modification de la taille de la zone d'interphase PBT/E-MA-GMA.

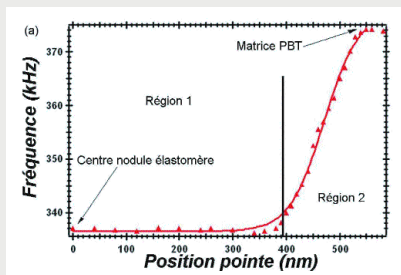


figure 4a

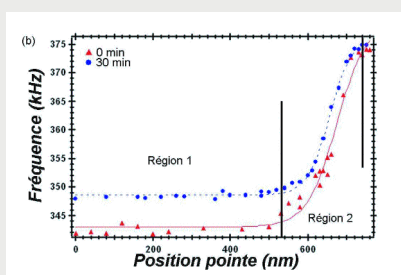


figure 4b

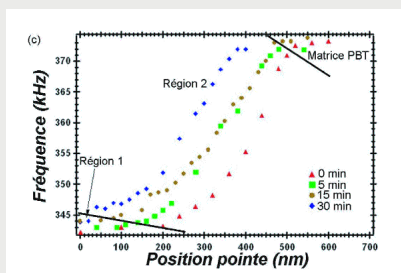


figure 4c

Figure 4 : Variations de la fréquence de résonance en fonction de la position de la pointe par rapport au centre des nodules mesurées (a) : sur un mélange PBT/E-MA non-réactif ; (b) : sur deux alliages PBT/E-MA-GMA « modifié » mis en œuvre un temps court et 30 min ; (c) : sur des alliages PBT/E-MA-GMA « vierge » mis en œuvre durant différents temps.

Enfin, pour les alliages contenant l'élastomère non-modifié (E-MA-GMA « vierge »), le comportement observé est plus complexe (Fig. 4(c)). Pour de faible temps de mise en œuvre (0 et 5 min), la fréquence de résonance au centre des nodules reste égale à celle mesurée sur l'élastomère non-réticulé. Pour des temps de mise en œuvre plus long, la fréquence de résonance augmente. La largeur de la zone d'interphase (région 2) augmente aussi avec le temps de mise en œuvre des alliages. Ces observations confirment l'hypothèse d'une réticulation de l'élastomère initiée à l'interface PBT/E-MA-GMA par les fins de chaîne -OH du PBT et se propageant vers le « cœur » des nodules au fur et à mesure de la mise en œuvre. Cela se traduit par une large zone d'interphase dans les nodules caoutchoutiques dans laquelle le module élastique augmente progressivement depuis celui de l'élastomère jusqu'à celui du PBT. La largeur de cette zone augmente avec le temps de mise en œuvre et, finalement, la réticulation atteint le centre des nodules où le module élastique augmente.

Caractérisation des additifs en surface du polypropylène

Un exemple d'application de la technique de CFM à un cas assez

complexe, l'étude des effets du vieillissement à la surface de polymères, est présentée. Les modifications locales des propriétés d'adhésion du polypropylène, suite à la migration d'additifs vers la surface du matériau, ont été étudiées avec une résolution latérale inférieure à une centaine de nanomètres. Des pointes AFM, recouvertes d'or et modifiées par des monocouches d'alcane thiols fonctionnalisés ont été utilisées pour mesurer les forces d'adhésion locales sur du polypropylène pur et stabilisé. Des cartographies d'adhésion ont permis de mettre en évidence la distribution des additifs à la surface et la modification de cette distribution en fonction du vieillissement du matériau.^{22,29,30}

Les forces d'interaction entre pointe et échantillon sont déterminées à partir de courbes force-distance. Afin de cartographier la distribution des forces d'adhésion, nous utilisons une méthode qui consiste à enregistrer une matrice de courbes force-distance sur toute la surface sondée. Chaque courbe est mesurée à une position x-y définie. Nous avons utilisé deux types de pointes, hydrophobes et hydrophiles, obtenues à partir du greffage d'alcane thiols terminés soit par des groupements $-CH_3$, soit par des groupements $-OH$. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec ou dans l'eau pour minimiser ou éliminer les forces de capillarité. Etant donné que l'eau ne mouille pas les surfaces terminées par des groupements méthyles, une force importante est nécessaire pour rompre le contact pointe-surface lorsque la mesure est effectuée dans l'eau (effet d'exclusion du solvant). Une interaction entre pointe et surface hydrophobes donne donc lieu à une force d'adhésion importante dans l'eau. Au contraire, des forces très faibles sont mesurées dans le cas de surfaces hydrophiles, comme celles terminées par des groupements $-OH$, dans l'eau. Si les mesures sont effectuées sous azote, les surfaces terminées par des groupements méthyles interagissent très peu, alors que des surfaces terminées par des groupements hydroxyles interagiront de façon plus importante.

Nous avons réalisé des mesures de forces d'adhésion sur différents échantillons de polypropylène stabilisé ou non. Un film de polypropylène, contenant à la fois des anti-oxydants et un stabilisant UV en quantité inférieure au pourcent, montre un comportement très hydrophile, semblable à celui obtenu sur un film de stabilisant UV pur. Ce résultat suggère que le stabilisant UV est présent à la surface du polymère. Sa présence a été confirmée par ToF-SIMS. Mais ces dernières mesures ont également confirmé la présence des deux anti-oxydants. Or, les valeurs de forces d'adhésion obtenues semblent indiquer que seul le stabilisant UV est présent en surface. Les résultats obtenus par les deux techniques ne sont cependant pas contradictoires si l'on analyse les cartographies d'adhésion. L'image présentée à la figure 5 a été obtenue à l'aide d'une pointe $-CH_3$ dans l'eau. La grande majorité des forces d'adhésion mesurées sont faibles (~ 1 nN) et sont très proches de celles correspondant au stabilisant UV pur (1.8 nN). Les flèches indiquent de petites zones présentant des forces plus élevées (10 à 20 nN). Ces zones correspondent à des endroits de la surface où le polypropylène ou les anti-oxydants sont apparents. Le diamètre de ces zones varie de 300 nm à 1.5 μ m. La majeure partie de la surface est donc recouverte d'une couche externe de stabilisant UV. Les forces d'adhésion moyennes mesurées sont donc très proches de celles obtenues pour l'additif pur. Au contraire, les mesures ToF-SIMS n'étant pas quantitatives montrent seulement que les trois additifs sont présents à la surface du matériau. Lorsque la surface du polymère est rincée avec un bon solvant des additifs, les forces d'adhésion obtenues sont très différentes de celles obtenues sur la surface initiale (Fig. 6). Le comportement observé correspond à celui attendu pour une surface de polypropylène hydrophobe. Après vieillissement de cette surface à l'air, les forces d'adhésion ont à nouveau été mesurées après 24 h, 5 jours et 2 mois (Fig. 6).

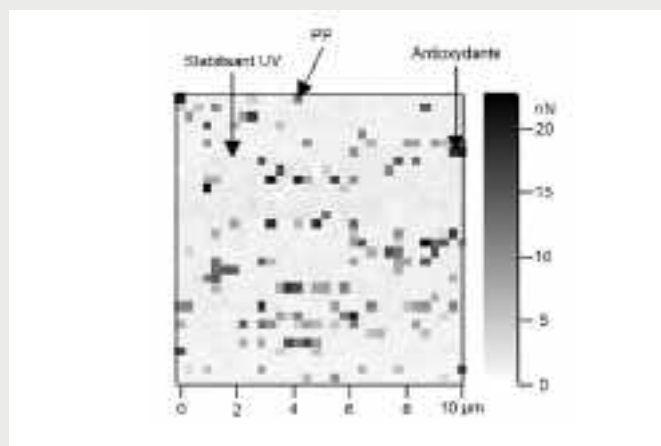


Figure 5: Cartographie de forces d'adhésion obtenue sur du polypropylène stabilisé (0.05 wt% d'Irganox 1010, 0.1 wt% d'Irgafos 168 et 0.5 wt% de Tinuvin 770) avec une pointe $-CH_3$ dans l'eau.

Elles varient considérablement en fonction du temps. Les forces mesurées dans l'eau avec une pointe $-CH_3$ diminuent en fonction du vieillissement du matériau, alors que les forces mesurées sous azote avec une pointe $-OH$ augmentent. Cela signifie que la surface devient de plus en plus hydrophile au cours du temps. Le comportement observé après deux mois est très proche du comportement de la surface initiale. Ceci peut être expliqué par la réapparition d'une couche de stabilisant UV en surface. Cet additif contenu dans la matrice du polymère a migré vers la surface du matériau. Les cartographies d'adhésion correspondant aux différents temps de vieillissement sont présentées à la figure 6. La surface obtenue après 2 mois montre une distribution homogène de forces d'adhésion faibles, attribuables à la présence d'un film de stabilisant UV à la surface du matériau. Cependant, à plus petite échelle (1×1 μ m²) (Fig. 6(d)), la surface semble plus hétérogène, laissant apparaître des îlots de forces d'adhésion très faibles, la résolution des forces étant de l'ordre de 0.2 nN. Ces faibles variations peuvent provenir d'un arrangement différent des molécules de stabilisant UV en surface, ou d'irrégularités dans l'épaisseur de cette couche de stabilisant.

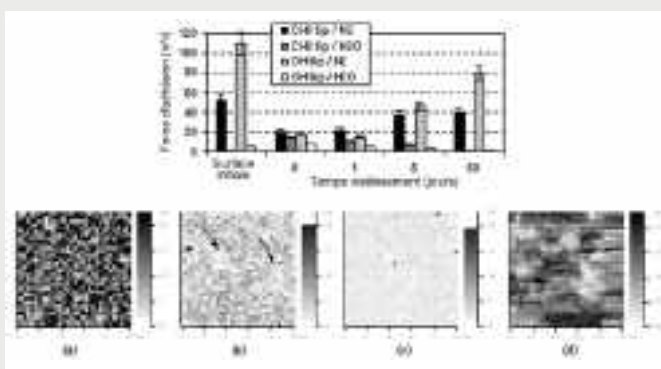


Figure 6 : Haut : Forces d'adhésion moyennes obtenues sur du polypropylène stabilisé (0.05 wt% d'Irganox 1010, 0.1 wt% d'Irgafos 168 et 0.5 wt% de Tinuvin 770) avec des pointes $-CH_3$ ou $-OH$, dans l'eau et sous atmosphère d'azote, en fonction du temps de vieillissement du matériau. Les mesures ont été effectuées sur la surface initiale, après rinçage au chloroforme et au dichlorométhane (0), puis 24 h, 5 jours et 2 mois après le rinçage. Bas : Cartographies de forces d'adhésion correspondantes obtenues avec une pointe $-CH_3$ dans l'eau après le rinçage (a), 5 jours (b) et 2 mois après le rinçage (c,d). Les flèches indiquent l'apparition d'îlots de faible adhésion. La cartographie (d) a été obtenue avec une plus grande résolution (1×1 μ m², 32×32 pixels, chaque pixel correspondant à 30 nm), l'échelle des forces a également été réduite.

IV. Conclusions et perspectives

Ces deux exemples montrent comment les microscopies de force atomique permettent de caractériser les propriétés mécaniques et chimiques des surfaces et interfaces polymères.

La microscopie de force atomique en mode contact résonant électrostatique permet de caractériser les propriétés élastiques des surfaces ou des interfaces polymères à l'échelle nanoscopique. Dans le cas présenté, elle a permis de mettre en évidence « in situ » des gradients de propriétés élastiques dont la présence pouvait être supposée sur base de la chimie de ces alliages réactifs mais qu'aucune autre technique ne permettait de mettre en évidence. Si, dans le cas de nanostructures, l'AFM en mode contact résonant permet la mesure quantitative du module élastique,^{36,37} sur les surfaces polymères, elle ne permet qu'une évaluation qualitative du module élastique. Une meilleure connaissance de la mécanique du contact pointe-surface devra être développée afin de pouvoir mieux caractériser les conditions aux limites du microlevier oscillant au contact. Ce développement devrait aussi permettre de mieux évaluer les effets dus à la taille finie du contact pointe surface et de mesurer ainsi de manière plus précise des largeurs d'interphase dans les alliages de polymères. Pour sa part, la microscopie à force chimique résolue latéralement permet d'analyser la distribution des espèces chimiques à la surface de polymères. Elle fournit dès-lors des informations complémentaires à celles qui peuvent être

obtenues par XPS ou ToF-SIMS, ces techniques donnant une information moyenne sur la présence de groupements fonctionnels, mais ne permettant pas leur imagerie à l'échelle sub-micrométrique. Si l'habileté de la CFM à imager et discriminer des surfaces exposant différents groupements fonctionnels n'est plus à prouver, l'état de la surface peut, dans certains cas, limiter sévèrement l'utilisation de la technique et compromettre les potentialités de reconnaissance chimique. En effet, les forces d'adhésion mesurées sont non seulement liées aux modifications chimiques, mais aussi à des propriétés physiques (rugosité, morphologies complexes, propriétés mécaniques, ...). La plupart des expériences décrites dans la littérature se rapportent à l'étude de surfaces modèles ou à la reconnaissance moléculaire de composés présélectionnés, mais rarement à l'étude de surfaces usuelles complexes. Dans le cas de polymères, par exemple, de nombreux facteurs rendent difficile une interprétation correcte des mesures d'adhésion. Dans le cadre des recherches que nous menons actuellement, nous développons des systèmes permettant de modéliser et de comprendre la contribution des différents facteurs influençant les forces d'adhésion mesurées.

Remerciements

Les auteurs remercient le F.R.F.C., le F.S.R. de l'UCL et la société DSM pour leur support financier. ASD et BN sont respectivement Chargée de Recherche et Chercheur Qualifié du F.N.R.S.

- 1 Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982)
- 2 Binnig G., Quate C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- 3 Magonov S.N. dans Encyclopedia of Analytical Chemistry, éd. Meyers R.A., (Wiley & Sons, Chichester, 2000), pp 7432-7491
- 4 McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Thomson D.J., Appl. Phys. Lett. 57, 28 (1990)
- 5 Wiesendanger R., J. Vac. Sci. Technol. B 12, 515 (1994)
- 6 Nysten B., Roux J.-C., Flandrois S., Daulan C., Saadaoui H., Phys. Rev. B 48, 12527 (1993)
- 7 Stone V.W., Jonas A.M., Nysten B., Legras R., Phys. Rev. B 60, 5883 (1999)
- 8 Ivanov D.A., Nysten B., Jonas A.M., Polymer 40, 5899 (1999)
- 9 Dupont O., Jonas A.M., Nysten B., Legras R., Adriaenssens P., Gelan J., Macromolecules 33, 562 (2000)
- 10 Dreezen G., Ivanov D.A., Nysten B., Groeninckx G., Polymer 41, 1395 (2000)
- 11 Feenstra R.M., Stroscio J.A., Fein A.P., Surf. Sci. 181, 295 (1987)
- 12 Scanning Tunneling Microscopy II, eds. Güntherodt H.-J., Wiesendanger R. (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
- 13 Nysten B., Legras R., Costa J.-L., J. Appl. Phys. 78, 5953 (1995)
- 14 Burnham N.A., Behrend O.P., Ouveley F., Gremaud G., Gallo P.-J., Gourdon D., Dupas E., Kulik A.J., Pollock H.M., Briggs G.A.D., Nanotechnology 8, 67 (1997)
- 15 Tomasetti E., Legras R., Nysten B., Nanotechnology 9, 305 (1998)
- 16 Salvétat J.-P., Briggs G.A.D., Bonard J.-M., Bacsar R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forro L., Phys. Rev. Lett. 82, 944 (1999)
- 17 Cuenot S., Demoustier-Champagne S., Nysten B., Phys. Rev. Lett. 85, 1690 (2000)
- 18 Nysten B., Verfaillie G., Ferain E., Legras R., Lhoest J.-B., Poleunis C., Bertrand P., Microsc. Microanal. Microstruct. 5, 373 (1994)
- 19 Noy A., Frisbie C.D., Rozsnyai L.F., Wrighton M.S., Lieber C.M., J. Am. Chem. Soc. 117, 7943 (1995)
- 20 Sinniah S.K., Steel A.B., Mille C.J., Ruett-Robey J.E., J. Am. Chem. Soc. 118, 8925 (1996)
- 21 Vezenov D.V., Noy A., Rozsnyai L.F., Lieber C.M., J. Am. Chem. Soc. 119, 2006 (1997)
- 22 Duwez A.-S., Poleunis C., Bertrand P., Nysten B., Langmuir 17, 6351 (2001)
- 23 Debier D., Jonas A.M., Legras R., J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 36, 2197 (1998)
- 24 Tomasetti E., Nysten B., Rouxhet P.G., Poleunis C., Bertrand P., Legras R., Surf. Interf. Anal. 27, 742 (1999)
- 25 Nysten B., Ghanem A., Costa J.-L., Legras R., Polym. Int. 48, 334 (1999)
- 26 Nysten B., Meerman C., Tomasetti E., dans Microstructure and Tribology of Polymer Surfaces, ACS Symposium Series No 741, eds. Tsukruk V. & Wahl K.J. (A.C.S., Washington, 2000), 304
- 27 Tomasetti E., Legras R., Henri-Mazeaud B., Nysten B., Polymer 41, 6597 (2000)
- 28 Viville P., Daoust D., Jonas A.M., Nysten B., Legras R., Dupire M., Michel J., Debras G., Polymer 42, 1953 (2001)
- 29 Duwez A.-S., Nysten B., Langmuir 17, 8287 (2001)
- 30 Duwez A.-S., Nysten B., dans Novel Methods to Study Interfacial Layers, Elsevier Series "Studies in Interface Science", eds. Möbius D. & Miller R. (Elsevier Science, Amsterdam, 2001), 137
- 31 Frétiigny C., to be published
- 32 Yamanaka K., Ogiso H., Kolosov O.V., Appl. Phys. Lett. 64, 178 (1994)
- 33 Rabe U., Janser K., Arnold W., Rev. Sci. Instrum. 67, 3281 (1996)
- 34 Yamanaka K., Nakano S., Appl. Phys. A 66, S313 (1998)
- 35 Dinelli F., Biswas S.K., Briggs G.A.D., Kolosov O.V., Phys. Rev. B. 61, 13995 (2000)
- 36 Cuenot S., Frétiigny C., Demoustier-Champagne S., Nysten B., soumis à J. Appl. Phys.
- 37 Cuenot S., Frétiigny C., Demoustier-Champagne S., Nysten B., soumis à Phys. Rev. Lett.
- 38 Florin E.L., Moy V.T., Gaub H.E., Science 264, 415 (1994)
- 39 Lee G.U., Chrissy L.A., Colton R.J., Science 266, 771 (1994)
- 40 Tsao Y.H., Evans D.F., Wennerstrom H., Science 262, 547 (1993)
- 41 Schönherr H., Vancso G.J., Macromolecules 30, 6391 (1997)
- 42 Martin P., Chemistry, Morphology and Properties of PBT/Epoxy-containing Rubber Blends, Thèse de Doctorat (Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2002)
- 43 Martin P., Cuenot S., Frétiigny C., Legras R., Nysten B., à paraître