



HAL
open science

Surfaces PDMS structurées et/ou décorées par des nanoparticules : vers des propriétés optiques et de mouillage modulables

Emeline Feltrin

► **To cite this version:**

Emeline Feltrin. Surfaces PDMS structurées et/ou décorées par des nanoparticules : vers des propriétés optiques et de mouillage modulables. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR15207 . tel-01424148

HAL Id: tel-01424148

<https://theses.hal.science/tel-01424148>

Submitted on 2 Jan 2017

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

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

Par

Emeline FELTRIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Surfaces PDMS structurées et/ou décorées par des
Nanoparticules**
*Vers des propriétés optiques et de mouillage
modulables*

Date de soutenance : 18 Décembre 2013

Après avis de :

M. Pascal Damman
M. Yannick De Wilde

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jean-Paul Chapel
M. Renaud Vallée
M. Pascal Damman
M. Yannick De Wilde
M. Philippe Richetti
M. Laurent Billon

Chargé de recherche
Chargé de recherche
Professeur, Belgique
Directeur de recherche, CNRS
Directeur de recherche, CNRS
Professeur, France

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement Jean-Paul Chapel, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance et pour tout le temps que tu m'as accordé tout au long de ces trois années. Travailler au quotidien avec toi a été un réel plaisir. Tes conseils, tes idées (toujours plus nombreuses !) et ton dynamisme m'ont beaucoup apporté. Dans la même foulée, je tiens également à remercier chaleureusement Renaud Vallée, mon co-directeur de thèse. Merci pour ta présence, tes encouragements toujours là aux bons moments, ta patience et tes conseils ! Vous vous complétez bien dans ce travail et j'ai beaucoup appris à vos côtés. Je vous souhaite à tous les deux une bonne continuation et beaucoup de réussite pour la suite.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'accord de mes rapporteurs, Pascal Damman et Yannick De Wilde et de mon examinateur, Laurent Billon, que je remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Philippe Richetti, directeur du laboratoire, qui m'a permis de mener à son terme ce travail de thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie l'ensemble de l'équipe « SFA » pour sa bonne humeur et pour l'aide toujours présente en cas de besoin ! Bharani, ton sourire, ta bonne humeur, et ta motivation à progresser ont été un vrai plus dans le laboratoire, merci d'avoir été là. Je ne te souhaite que du bonheur et beaucoup de chance pour la suite, tu le mérites amplement ! Hassan : merci ! Merci de m'avoir formée à l'AFM, d'avoir bien voulu me le « prêter » et d'avoir toujours été là pour m'aider quand rien ne voulait fonctionner, merci d'avoir fait avancer les choses lors des nombreuses et diverses lonnnnnnngues pannes qui ont pu nous faire râler lors de cette thèse... Sans toi, j'y serais encore ! Et oui mon cheval va bien ! Il attend encore et toujours ta visite... Joanna, merci de m'avoir aidé au début à me familiariser avec les différentes techniques, merci pour ta disponibilité et ton écoute, toujours là quand on en a besoin ! Merci également à Jeanne-Marie avec qui j'ai passé de très bons moments même si nous avons appris à nous connaître que trop tard ! Puis à Igor, avec qui j'ai souvent « bataillé » l'AFM, et qui m'a appris maintes de petites astuces ! Merci à tous et bonne continuation à vous !

Wonhwi, Jonathan, Naïm, Maxime, si ce travail a abouti c'est aussi un peu grâce à vous, je vous remercie de votre sympathie et de votre travail. J'ai passé d'agréables moments avec chacun d'entre vous. Et je vous souhaite à tous une bonne continuation dans vos projets respectifs. Si besoin, vous avez toujours mon email !

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont pu rendre ce passage au CRPP agréable et qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse, merci à Serge Ravaine pour sa disponibilité et pour nous avoir fourni les NPs métalliques dont nous avons besoin ! Merci à Ahmed, pour sa bonne humeur à toute épreuve et pour son aide lorsque les différents outils n'avaient pas décidé de travailler, à Philippe, Manu et Jean-Yves de l'atelier qui se sont toujours

montrés très disponibles et qui ont pu nous permettre d'avancer plus vite avec la mise en place d'un « super-étireur », à Béatrice, pour son aide en spectroscopie infrarouge et ses mots qui nous font sourire, à Maryse pour sa bonne humeur et sa contribution pour toutes les mesures de traction, à Nathalie, la gardienne du CRPP, à Anne, Sandrine, Jean-Luc, Philippe pour leur aide informatique. Merci à vous tous !

Je remercie également le personnel du Laboratoire Interfaces & Fluides Complexes de Mons en Belgique et en particulier Branko Kolaric, Hugues Vandeparre et Pascal Damman qui m'ont accueillie à deux reprises au sein de leur labo et qui m'ont permis de réaliser des expériences et de comprendre différentes choses. Ces séjours en Belgique ont toujours été très sympathiques même si je me suis perdue plus d'une fois ! Merci à vous !

Un grand merci également à Michel Lahaye et Christine Labrugère de l'ICMCB qui nous ont permis de réaliser des mesures XPS au sein de leur laboratoire. Merci à vous pour votre disponibilité, votre sympathie et de votre aide pour l'exploitation des résultats.

Ces trois années de thèse ne se résument pas à ce manuscrit, elles ont été bien plus riches notamment sur le plan personnel et je souhaite remercier les gens que j'ai côtoyés, qui m'ont permis d'avancer et qui sont devenus des amis. Simona, ça a été un vrai plaisir de travailler un peu avec toi. J'espère que l'on continuera à se voir, de toute façon, nous devons encore manger ensemble, nous y arriverons ! Merci pour ton soutien, je te souhaite beaucoup de belles choses par la suite. Hugo, Léa, c'est avec vous que tout a commencé ici, merci pour les bons moments partagés ! Et puis il y a aussi les collègues de tous les jours, ceux qui m'ont accompagnée pendant ces trois années : Romain, Laurent, Céline, Martin, Kevin, Tatiana, Ludivine, Julien, Damien... J'en oublie sûrement et vous demande de m'en excuser, à tous plein de bonnes choses pour la suite.

Mes derniers remerciements iront vers ma famille, et surtout mes parents, qui m'ont permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui et qui m'ont toujours soutenue pendant ces années et vers mes amis MyMy, Lisa, Célia, Katia, Nono, Florent, Carole, Jeff, Clo, qui ont, eux aussi, suivi de près cette aventure et qui m'ont épaulée dès que j'en ai eu besoin. La thèse c'est une grande aventure pas toujours facile, merci de m'avoir soutenue dans les périodes de doute ! Merci à vous d'avoir été là dans les bons et aussi les moins bons moments... Un grand merci à vous !

Je vous souhaite à tous une très bonne continuation.

Le jour où je n'aurai que des certitudes, je cesserai de progresser.

Sommaire

Introduction générale	8
Partie 1 : Surfaces ridées et organisation de nano-objets	11
Chapitre 1 : Le polydiméthylsiloxane (PDMS), substrat de base	17
I. Généralités sur le PDMS	17
II. Modification de la surface de PDMS par traitement plasma	20
Chapitre 2 : Structuration de surface par flambage	32
I. Le flambage	32
II. Sur PDMS	35
III. Sur PS	59
Chapitre 3 : Organisation de nano-objets	70
I. Etat de l'art	70
II. Par dip-coating	76
III. Par spin-coating	81
IV. Par roll-coating	90
V. Par la méthode Langmuir Blodgett	92
VI. Conclusion	100
Partie 2 : Génération de NPs métalliques sur verre et sur PDMS	101
Chapitre 4 : Formation de plots métalliques nanométriques	105
I. Etat de l'art	105
II. Dépôt sur verre et sur PDMS : comparaison	108
Chapitre 5 : Contrôle de la morphologie des plots formés	114
I. Sur verre	114
II. Sur PDMS	121
III. Sur PS	132
Conclusion	134

Partie 3 : Vers des propriétés optiques et de mouillage	135
Chapitre 6 : Propriétés optiques	140
I. Structures formées sur PS	140
II. Propriétés optiques de nanoparticules d'or de morphologie déterminée	146
III. Plots métalliques sur verre	161
IV. Plots métalliques sur PDMS	174
V. Conclusion	185
Chapitre 7 : Propriétés de mouillage	188
I. Effet de la structuration	188
II. Structures métalliques « patchy »	192
Conclusions générales et Perspectives	198
Annexes	203

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'année, grâce aux avancées dans les nanosciences et nanotechnologies, le domaine de la nano-photonique et en particulier de la plasmonique connaît un essor sans précédent. Cet engouement est notamment porté par leur potentiel dans de nombreux secteurs de pointe. Nous pouvons mentionner les technologies de l'information et de la communication, avec la fabrication de systèmes compacts ou miniaturisés : grâce aux plasmons de surface, l'énergie d'un faisceau lumineux peut être confinée sur une surface métallique dans un espace largement inférieur à la longueur d'onde du faisceau et ainsi servir de guide d'onde. Dans le domaine du photovoltaïque, le confinement des ondes électromagnétiques (EM) peut permettre d'améliorer le rendement des cellules, notamment leur absorption dans toute la gamme du visible, du fait de la grande section efficace d'absorption de NPs métalliques insérées dans le système. Dans le secteur de la santé, la photonique favorise l'ouverture de nouvelles voies permettant de progresser dans le diagnostic, la thérapie, l'imagerie et les biomatériaux.

Les travaux de recherche en photonique tirent généralement parti de propriétés originales liées à la localisation et aux effets de confinement quantique et EM à des échelles sub-longueurs d'onde. Des stratégies de contrôle de la lumière, depuis sa génération, son transport puis sa détection, par interaction avec la matière sont mises en œuvre en développant des dispositifs dont les dimensions sont souvent de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les nanoparticules (NPs) de métaux nobles sont ainsi utilisées pour confiner et exalter la lumière incidente dans un volume extrêmement réduit. Elles se comportent comme des nano-antennes. La composition des nanoparticules, leur taille et leur géométrie sont des éléments sur lesquels les chercheurs peuvent jouer, puisqu'il est désormais possible de structurer de manière précise les métaux à l'échelle de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

La disposition relative de ces NPs, de forme et de taille contrôlées, permet alors de réaliser certaines fonctions. Ainsi, un groupement de 3 NPs disposées en ligne, de la plus grosse à la plus petite avec des interdistances contrôlées, amène une fonction de concentrateur de lumière ; une ligne de ces mêmes NPs avec une interdistance contrôlée permet alors de constituer un guide d'onde plasmonique ; l'association de quelques (2, 3, ...) monomères en oligomères de formes contrôlées permet l'exaltation de points chauds, utiles pour la détection de signaux émetteurs qui y sont localisés, ...

D'un autre côté, les surfaces structurées, périodiques ou non, permettent d'altérer les propriétés de propagation de la lumière. Des structures ridées, obtenues par flambage, permettent ainsi de modifier les propriétés d'absorption, avec un intérêt certain pour l'amélioration des cellules photovoltaïques, et d'émission, utiles pour les diodes électroluminescentes des affichages.

La combinaison des deux, structuration de surface et disposition précise de NPs métalliques en surface, promet donc des applications intéressantes en nano-photonique.

Les propriétés de surface sont à la fois dépendantes de la physique de la surface (structuration, rugosité, géométrie...) et de la chimie de la surface (groupement, énergie de surface, chimie des matériaux...). La structuration de la surface alliée à une chimie ciblée peut conduire à

diverses autres fonctionnalités étonnantes, comme par exemple, le contrôle du mouillage avec des propriétés superhydrophile ou superhydrophobe, l'adhésion réversible, l'auto-nettoyage, la réduction de la friction, ... Elle permet d'envisager des futures applications dans des domaines aussi variés que la photonique, la biologie (médecine, antibactérienne, anti-corrosion), l'électronique ou la microfluidique.

Les différentes structurations de surface peuvent être réalisées à l'aide de méthodes conventionnelles de micro-fabrication telles que la lithographie optique ou par faisceau électron par exemple. Cependant, ces méthodes, encore très utilisées pour créer ce type de surface, sont onéreuses, coûteuses en énergie, et compliquées à mettre en œuvre lorsque l'on souhaite créer une structure submicronique 3D sur une grande échelle. Une approche alternative pour générer des surfaces texturées est d'utiliser les instabilités de flambage qui se développent sur un substrat élastomère avec une couche supérieure rigide soumise à une compression. Ce processus spontané permet au matériau de s'auto-organiser pour générer la texture recherchée sans devoir recourir à des techniques sophistiquées.

Dans ce contexte, le PDMS, élastomère transparent et déformable en temps réel, a été utilisé dans ce travail de thèse comme substrat modèle. La réalisation de différentes texturations de surface, l'organisation ciblée de NPs au sein de ces structures, ainsi que son utilisation comme milieu de « synthèse » de NPs métalliques a été mis en avant. Nos travaux de thèse nous ont permis de poser les bases solides et nécessaires à la compréhension et au développement de surfaces fonctionnelles pour l'optique. Cette thématique, nouvelle au CRPP, nous a permis d'explorer longuement différents systèmes que nous allons maintenant détailler.

Dans ce manuscrit, nous abordons trois grandes parties. La première partie (chapitre 1, 2 et 3) porte sur le développement de surfaces ridées et l'organisation de nano-objets au sein de cette structure. La génération de NPs métalliques sur verre et sur PDMS est présentée dans la seconde partie (chapitre 4 et 5). La dernière partie (chapitre 6 et 7) s'intéresse aux propriétés optiques et de mouillage générées par ce type de substrat fonctionnel.

Dans le **chapitre 1**, nous avons introduit le polydiméthylsiloxane (PDMS), élastomère transparent, généralement considéré comme inerte et non toxique, facilement manipulable, et peu coûteux. Des mesures XPS, de mouillage et de « pic force » ont également été réalisées afin de mieux comprendre le comportement d'une surface PDMS soumise à un traitement plasma O₂.

Nous avons ensuite présenté, dans le **chapitre 2**, le phénomène de flambage permettant d'obtenir des surfaces structurées de PDMS et de PS. Nous avons développé par la suite des surfaces ridées, de longueurs d'onde (λ) et d'amplitudes (A) variables et contrôlées. Différentes morphologies ont été obtenues (linéaire, aléatoire, radiale...) dont les dimensions caractéristiques varient de la dizaine de nanomètres à la centaine de micromètres.

Dans le **chapitre 3**, nous avons modifié de manière ciblée la chimie de surface par l'organisation sélective de nano-objets au sein de la texture préalablement formée (chapitre 2). Plusieurs méthodes ont été développées : le dip-coating, le spin-coating, le roll coating et la technique Langmuir-Blodgett. L'étude des différents paramètres permettant de modifier et

d'optimiser l'organisation des NPs au sein de la structure en fonction des différentes techniques de dépôt a été réalisée.

Dans le **chapitre 4**, le dépôt par évaporation thermique d'une couche métallique sur PDMS et sur verre a été réalisé afin d'obtenir la réponse optique. Un film continu a été créé sur verre alors qu'une structure discrète, sous forme de nanoplots, a été générée sur PDMS à température ambiante. Ce phénomène très intéressant sera étudié plus profondément dans le chapitre suivant car il présente des avantages certains pour développer des applications dans le domaine de la plasmonique.

Dans le **chapitre 5**, nous nous sommes alors intéressés à la génération, in situ, de nanoplots/nanoparticules d'or et d'argent au sein même du substrat PDMS « mou » par évaporation thermique. Afin de bien comprendre et de pouvoir contrôler la morphologie et la taille des structures formées, la génération préalable de NPs d'or par démoillage solide d'un substrat de verre rigide a été étudiée. Différents paramètres (temps et température du recuit, vitesse d'évaporation, épaisseur du film déposé, physico-chimie de la surface...) ont alors permis d'obtenir des NPs de taille et de morphologie contrôlées sur verre puis sur PDMS.

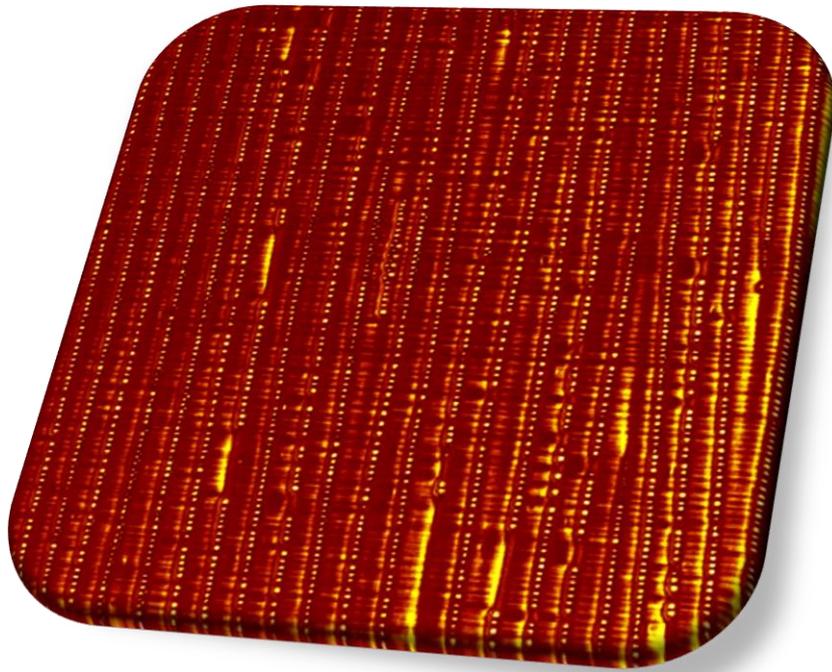
Après un bref état de l'art sur la résonance plasmon et son contrôle dans le contexte d'applications optiques, différentes surfaces ont été caractérisées d'un point de vue optique dans le **chapitre 6**. Les structurations obtenues sur du PS ont été observées en transmission ainsi que les NPs métalliques générées sur verre et sur PDMS (dont la forme et la taille dépendent de différents paramètres présentés dans le chapitre 5). Afin de mieux comprendre les spectres de transmission obtenus, des NPs d'or de morphologie déterminée ont été également étudiées.

Finalement, dans le **chapitre 7**, certaines caractérisations en mouillage ont été réalisées en particulier sur les surfaces hétérogènes à petite échelles (« patchy »).

Dans les légendes, g, m, d, h et b font référence respectivement à gauche, milieu, droite, haut et bas.

Partie 1 :

***Surfaces ridées et organisation
de nano-objets***



Sommaire

Introduction	16
Chapitre 1 : Le polydiméthylsiloxane (PDMS), substrat de base	17
I. Généralités sur le PDMS	17
i. Introduction	17
a. Chimie	17
b. Propriétés mécaniques	17
c. Propriétés de mouillage	18
ii. Pourquoi utiliser le PDMS ?	19
a. Utilisé dans de nombreux domaines	19
b. Utilisé dans notre étude	19
iii. Protocole de synthèse du PDMS	20
II. Modification de la surface de PDMS par traitement plasma	20
i. Modification de la surface	20
a. Les procédés phase/gaz	20
b. Les méthodes chimiques	21
ii. Mouillage	22
a. Mesure du mouillage	22
b. Influence du traitement plasma	24
c. Retour à l'hydrophobie naturelle	24
d. Retour à l'hydrophobie par traitement thermique	26
iii. Mesures de Pic Force	27
a. Principe du Pic Force	27
b. Influence du traitement plasma	27
c. Influence du retour à l'hydrophobie	28
iv. Mesures XPS	29
a. Principe XPS	29
b. Influence du traitement plasma	30
c. Conclusion	31
Chapitre 2 : Structuration de surface par flambage	32
I. Le flambage	32

i. Qu'est-ce que c'est ?	32
ii. Intérêt/applications	33
a. Applications en micro-fluidique	33
b. Applications en optique	34
c. Mesure des propriétés mécaniques des matériaux	34
d. Amélioration de l'adhésion	34
e. Autres	35
II. Sur PDMS	35
i. Application d'une contrainte : formation des rides	35
a. Structures linéaires	36
b. Structures aléatoires	39
c. Autres structures	40
d. Résumé	41
ii. Contrôle de la morphologie des structures formées	41
a. Protocoles expérimentaux	41
<i>Transformation de la couche supérieure par UVO sous étirement</i>	
<i>Transformation de la couche supérieure par plasma sous étirement</i>	
<i>Transformation de la couche supérieure par plasma sous gonflement par solvant</i>	
<i>Transformation de la couche supérieure par plasma micro-onde sous gonflement par échauffement</i>	
<i>Dépôt d'une couche rigide polystyrène (PS) sous étirement</i>	
b. Structures linéaires	47
<i>Contrôle de λ et A par traitement UVO</i>	
<i>Contrôle de λ et A par traitement plasma O₂</i>	
<i>Conclusion</i>	
c. Structures aléatoires	52
d. Réalisation de structures bi-périodiques	57
<i>Combinaison d'une double structure linéaire</i>	
<i>Combinaison de structures linéaire et aléatoire</i>	
e. Conclusion	58
III. Sur PS	59
i. Modification de la surface	59
ii. Application d'une contrainte : formation des rides	59
a. Structures linéaires et aléatoires	59
b. Structures radiales	61
c. Contrôle de la longueur d'onde et de l'amplitude	62
d. Résumé	63
iii. Contrôle de la morphologie des structures formées	64

a. Protocole expérimental	64
<i>Dépôt du polystyrène(PS)</i>	
<i>Formation des rides</i>	
b. Structures radiales	65
<i>Influence du temps d'exposition aux UVO</i>	
<i>Influence de l'épaisseur de PS</i>	
c. Conclusion	69
Chapitre 3 : Organisation de nano-objets	70
I. Etat de l'art	70
i. Les nano-objets	70
ii. Organisation des nano-objets par dip-coating	71
iii. Organisation des nano-objets par spin-coating	72
a. Caractéristiques du fluide et du substrat	72
b. Caractéristiques des particules	73
c. La vitesse de rotation	73
iv. Organisation selon les tailles caractéristiques	73
v. Conclusion	75
II. Le dip-coating	76
i. Protocole expérimental	76
ii. Influence des divers paramètres	76
a. Nanoparticules de silice	76
<i>Influence de la concentration en nanoparticules</i>	
<i>Influence du diamètre des nanoparticules</i>	
b. Nanoparticules Au@Si	79
iii. Conclusion	80
III. Le spin-coating	81
i. Protocole expérimental	81
ii. Dépôt de particules modèles	82
a. Structures aléatoires	82
b. Structures radiales	85
c. Structures linéaires	86
d. Conclusion	89
iii. Dépôts de NPs métalliques	89
IV. Le roll-coating	90
V. Langmuir Blodgett	90
i. Principe	92
ii. Protocole expérimental	93
iii. Dépôts de nanoparticules modèles	94

a. Abaissement de l'interface eau/air	94
b. Dipping	95
c. Conclusion	97
iv. Dépôt de NPs métalliques	97
vi. Conclusion	97
Conclusion	100

Introduction

Cette partie est consacrée à la formation de surfaces ridées et à l'organisation de nano-objets sur celles-ci.

Dans une première partie, nous nous attacherons à présenter le substrat qui a été le plus utilisé pendant cette thèse : le polydiméthylsiloxane (PDMS), élastomère transparent et déformable réversiblement en temps réel. Cette étude va nous permettre par la suite de mieux comprendre le comportement de ce polymère et de pouvoir expliquer les phénomènes observés.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au développement de surfaces PDMS ridées à l'aide d'instabilité de flambage, de longueurs d'onde et d'amplitudes variables. Pour cela un état de l'art est tout d'abord établi afin de pouvoir réaliser facilement des structurations de surface avec une morphologie donnée et des longueurs caractéristiques contrôlées. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux structures linéaires et aléatoires formées sur PDMS mais également aux structures concentriques formées sur PS. L'idée est ici de créer des surfaces présentant des morphologies modulables afin de les adapter aux tailles caractéristiques des nanoparticules (NPs) utilisées pour une « décoration » ciblée de la texture.

Dans la dernière partie, nous étudierons le dépôt de nanoparticules à la surface de différentes structurations. L'organisation de nanoparticules a une importance fondamentale pour le développement de la photonique, la plasmonique, l'électronique flexible et de bien d'autres technologies de pointe. Nous allons montrer l'influence des différentes techniques de dépôt de leurs paramètres associés sur l'arrangement des NPs à la surface des différentes structurations. Ceci nous permettra de dégager des tendances et de définir l'approche la mieux adaptée dans chaque cas.

Chapitre 1 : Le polydiméthylsiloxane (PDMS), substrat de base

Dans la plus grande partie de mon travail, le substrat de base qui a été utilisé est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Nous avons donc dans un premier temps étudié ce substrat en profondeur en réalisant un état de l'art et différentes caractérisations.

I. Généralités sur le PDMS

i. Introduction

a. Chimie

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS), aussi appelé diméthicone est un polymère organo-minéral appartenant aux siloxanes (R_2SiO), mot dérivé de : **Silicium**, **Oxygène** et **Alkane**. Les siloxanes ont été découverts au début du vingtième siècle par F. S. Kipping. Le PDMS fait donc partie de la famille des silicones qui sont des siloxanes polymérisés. La formule brute du PDMS est $(C_2H_6OSi)_n$ et sa formule éclatée est $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, n étant le nombre de répétition du monomère. Son unité de répétition possède donc une masse molaire de 74 g. Sa structure est simple et basée sur l'alternance entre atomes de silicium et d'oxygène (figure 1) :

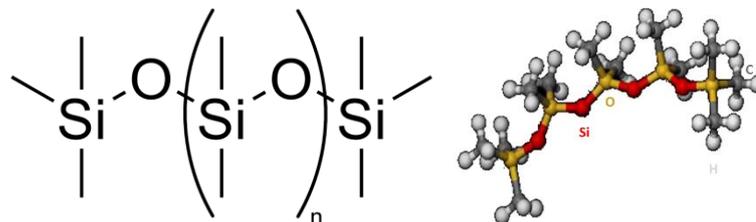


Figure 1 : Structure chimique du PDMS

Sa conformation la plus stable est la conformation dans laquelle tous les groupements méthyles sont en position trans (figure 1 à droite).

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont très stables. Ceci permet au PDMS d'avoir des bonnes propriétés de résistance à haute température (sa stabilité thermique couvre un domaine de température assez large entre -50 et 200 °C), aux rayons UV et IR, et à de nombreuses agressions extérieures.

b. Propriétés mécaniques

En fonction de la taille de la chaîne de monomères, le PDMS peut être presque « liquide » (n faible) ou « solide » (n grand). Au niveau macromoléculaire, nous constatons que la molécule est très flexible. Trois raisons expliquent ce comportement, d'une part la liaison Si-O est plus longue que la liaison C-C, d'autre part l'angle de valence Si-O-Si (140°) est plus ouvert que l'angle C-C-C (110°) et

finalement la chaîne présente un faible encombrement stérique¹. Cette mobilité théorique est confirmée expérimentalement par la température de transition vitreuse (T_g) particulièrement faible du PDMS (T_g ~ -123°C)².

Cette flexibilité l'amène à faire partie de la famille des polymères viscoélastiques. Cela signifie qu'aux temps d'écoulement longs (ou aux températures élevées), il agit comme un liquide visqueux, semblable au miel, et qu'aux temps d'écoulement courts (ou aux basses températures) il agit comme un élastique rigide, semblable au caoutchouc. En d'autres termes, si vous laissez un morceau de PDMS sur une surface non plane durant quelques jours (temps d'écoulement long), il coulera pour épouser les formes de la surface et pour se mouler à toutes les imperfections extérieures. A l'inverse, si vous enroulez le même PDMS sur lui-même pour former une sphère et que vous le jetez sur la même surface (temps d'écoulement court), il rebondira comme une boule en caoutchouc.

Le module d'élasticité (module d'Young) E du PDMS change en fonction de son état de réticulation, mais il est typiquement autour de 3 MPa. Le module d'Young du PDMS que nous utilisons a été mesuré à plusieurs reprises au laboratoire. Il a été évalué à 2,75 ± 0,2 MPa (figure 2).

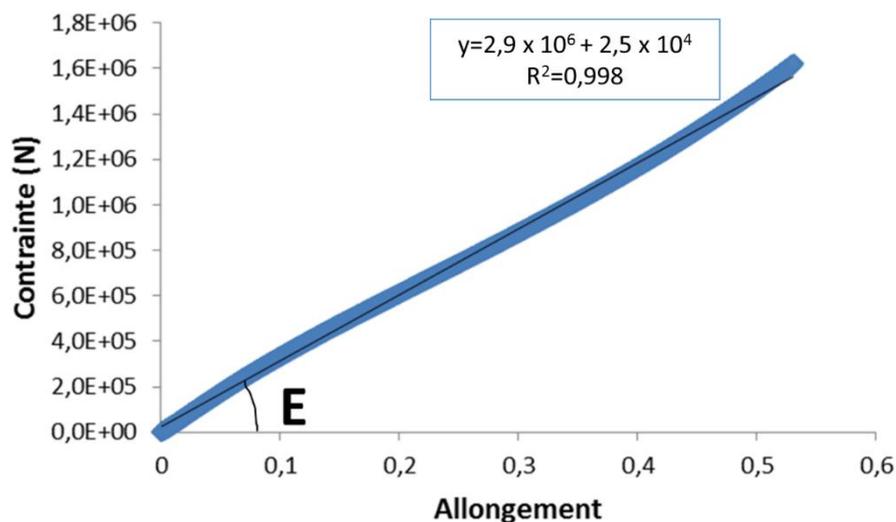


Figure 2 : Evaluation du module d'Young

L'allongement relatif est défini comme étant $\varepsilon = \frac{L_0 - L}{L_0}$ avec L , la longueur étirée et L_0 , la longueur initiale. La contrainte σ est définie comme étant la force appliquée sur la surface (épaisseur x largeur éprouvette). Nous pouvons alors facilement en déduire le module avec l'équation $\sigma = E \times \varepsilon$.

c. Propriétés de mouillage

Après réticulation, le PDMS est un élastomère hydrophobe à cause des groupes méthyls présents en surface. Ainsi les solvants polaires comme l'eau ont du mal à mouiller le PDMS (l'eau forme des gouttes et ne s'étale pas) alors que des contaminants hydrophobes peuvent facilement

¹ Silicones, H. Guivier et al., Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, 2001, A3475, 1-18.

² Développement de nouveaux substrats compliants pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs, D. Bordel, Thèse de docteur de l'Ecole Doctorale de Lyon, 2007, France N° 2007-45

s'adsorber à la surface. Son angle de contact est de 110° et l'hystérèse est de 15° en moyenne (figure 3). Le mouillage et sa caractérisation seront décrits plus en détail dans le chapitre 1. II.i.

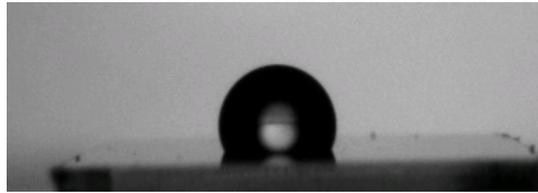


Figure 3 : Angle de contact naturel du PDMS

ii. Pourquoi utiliser le PDMS ?

a. Utilisé dans de nombreux domaines

Le PDMS est le silicone le plus largement utilisé. Il est actuellement utilisé :

- En cosmétique jusqu'à 15%v notamment dans les shampoings, il y est ajouté pour augmenter le volume des cheveux ou pour aller boucher les pores du cuir chevelu afin de rendre les cheveux plus brillants et doux (lubrifiant) ou encore dans les lotions hydratantes pour la peau ;
- Dans les additifs alimentaires où il est utilisé comme anti-moussant, antiagglomérant et émulsifiant par exemple pour éviter que les huiles de fritures ne moussent trop ou dans les boissons ;
- Dans l'industrie des textiles où il est utilisé comme agent hydrophobe ;
- Dans les adhésifs comme par exemple pour la résine de timbre-poste ;
- En micro-fluidique³ pour de nombreuses raisons, en particulier pour son caractère biocompatible, facile à déposer/déformer/mouler sur différentes structures et perméable au gaz ce qui permet d'effectuer des cultures cellulaires en contrôlant la quantité de gaz à travers le PDMS ;
- Et dans une multitude d'applications dans la micro-optique, l'électronique, la bio-ingénierie, la chimie des capteurs⁴, la nanofabrication¹...

b. Utilisé dans cette étude

L'idée est ici de former des surfaces structurées modulables pour des applications optiques et/ou de mouillage.

Le PDMS étant un matériau caoutchouteux, sa surface est très facilement structurable par flambage. De plus sa structuration peut être réversible. La formation de diverses textures de surface sera détaillée dans le chapitre suivant.

³ Fabrication des systèmes microfluidiques dans poly (dimethylsiloxane), J.C. McDonald et al., Électrophorèse, 2000, 21 (1), 27-40

⁴ Les propriétés mécaniques du polydiméthylsiloxane élastique en caoutchouc de polymère pour des applications de sonde, J.C. Lotters et al., J Micromech Microeng, 1997, 7 (3), 145-147

Afin d'envisager des propriétés optiques et/ou de mouillage, il est alors important d'avoir un substrat optiquement transparent, inerte, peu coûteux et non toxique. Le PDMS répond à ces critères : il est transparent aux fréquences optiques entre 240nm et 1100nm, inerte, peu coûteux et non toxique.

iii. Protocole de synthèse du PDMS

Cet élastomère polymérise par polyaddition à l'aide d'un agent de réticulation (base/agent réticulant = 10/1 en masse). La réaction entre les deux entités se fait sous l'action d'un catalyseur (déjà contenu dans l'agent réticulant). Celui utilisé au laboratoire est le Sylgard 184 de Dow Corning.

La synthèse se fait en plusieurs étapes :

- Mélange de la base et de l'agent réticulant 10/1w,
- Dégazage des bulles formées par mise sous vide à température ambiante,
- Transfert du mélange dans une boîte à Pétri,
- Mise au four à 40°C sous vide pendant environ 30 minutes pour éliminer les dernières bulles restantes,
- Réticulation à 70°C à pression atmosphérique pendant environ deux heures.

Une fois la réticulation terminée, le PDMS refroidit à température ambiante et est conservé jusqu'à son utilisation.

II. Modification de la surface de PDMS par traitement plasma

Dans de nombreux domaines où est utilisé le PDMS, celui-ci est modifié en surface afin de le rigidifier et/ou de le rendre hydrophile et réactif. Cette modification de surface a été très utilisée lors de cette thèse.

i. Modification de la surface

Il existe principalement deux façons de modifier la surface du PDMS : les procédés phase gaz et les méthodes chimiques. Le procédé phase gaz inclut l'oxydation par plasma, les irradiations ultraviolets (UV), les dépôts chimiques par phase vapeur (CVD), les sprays de composés métalliques... Les méthodes chimiques incluent les dépôts layer by layer (LbL), la méthode sol-gel, les silanisations, les modifications dynamiques avec des surfactants, l'adsorption de protéines... La surface peut également être modifiée en utilisant une combinaison de procédés phase/gaz et de méthodes chimiques, en utilisant par exemple la silanisation ou les méthodes LbL sur un PDMS prétraité par une oxydation plasma.

a. Les procédés phase gaz

La méthode la plus utilisée actuellement pour modifier la surface du PDMS est la méthode d'oxydation par plasma. C'est également la méthode que nous utiliserons tout au long de cette thèse. Un plasma est un gaz partiellement ionisé dans lequel se trouve une certaine proportion d'électrons et d'ions qui sont libres de venir se lier à un atome ou à une molécule de la surface et

dans lequel les espèces radicales abondent. La modification de surface par plasma emploie des gaz comme l'oxygène, l'azote et l'hydrogène qui viennent réagir sur la surface du substrat créant des groupes chimiques fonctionnels. Le plasma oxygène est le plus utilisé. Il permet la création d'une couche de silice (figure 4) d'épaisseur variable (de l'ordre de la centaine de nanomètres), dépendant de la puissance et de la durée du traitement plasma^{5,6,7}.

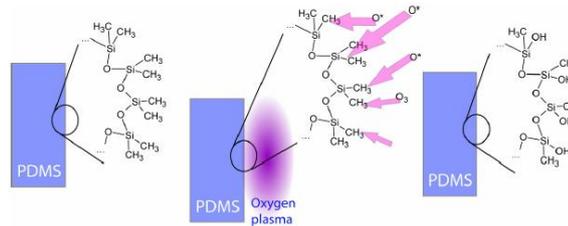


Figure 4 : Mécanisme de formation de silice par traitement plasma

Une autre technique largement utilisée est le traitement UVO (UltraViolet/Ozone). Un oxyde de silice (SiO_x) est également produit, mais sur une épaisseur plus importante. Le traitement UVO est un procédé d'oxydation photosensible dans lequel les molécules du matériau traité sont excitées et/ou dissociées par l'absorption d'une radiation UV de faible longueur d'onde. Des atomes d'oxygène sont simultanément générés quand les molécules d'oxygène et d'ozone sont dissociées. Les produits organiques réagissent avec les atomes d'oxygène pour former des molécules volatiles qui vont se désorber de la surface⁸. M. Ouyang et al.⁹ ont montré que le traitement UVO transformait une partie organique du polymère en produits volatiles et permettait la formation d'une fine couche d'oxyde de silice en surface. Par XPS, ils montrent qu'environ 89% de carbone à la surface est « détruit » : la chimie de la surface se rapproche donc de la stœchiométrie de la silice (SiO_2). L'épaisseur de la couche est évaluée entre 20 et 30nm selon le traitement.

Ces deux techniques ; plasma oxygène et UVO, permettent la formation d'une « croute » par un processus diffusif : il est donc très probable que cette couche présente un gradient de propriétés mécaniques.

Si nous voulons éviter cela, nous pouvons réaliser une bicouche en déposant directement une couche métallique sur le PDMS comme cela a été fait dans de nombreuses publications¹⁰.

b. Les méthodes chimiques

Celles-ci sont un peu moins utilisées parce que plus difficiles à mettre en place et moins rapides. Cependant nous pouvons citer par exemple A.R. Abate et al. qui utilisent la voie sol gel pour

⁵ Oxidative damage and recovery of silicone rubber surfaces. I. X-Ray photoelectron spectroscopy study., A. Tóth et al., Journal of Applied Polymer Science, 1994, 152 (9), 1293-1307

⁶ Plasma treatment of polydimethylsiloxane, M. J. Owen et P.J. Smith, Journal of Adhesion Science and Technology, 1994, 8 (10), 1063-1075

⁷ Herringbone Buckling patterns of compressed thin films on compliant substrates, X. Chen et al., Journal of applied mechanics, 2004, 71, 597

⁸ Surface modification of Sylgard-184 poly(dimethylsiloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment, K. Efi menko et al., Colloid Interface Sci., 2002, 254, 306–315

⁹ Conversion of some siloxane polymers to silicon oxide by UV/ozone photochemical processes, M. Ouyang et al., Chem. Mater., 2000, 12, 1591–1596

¹⁰ In situ tuning the optical properties of a cavity by wrinkling, B. Kolaric et al., Applied Physics Letters, 2010, 96, 043119

former la couche de silice sur le PDMS¹¹ ou T. R. Hendricks et I. Lee¹² qui étudient la formation d'une multicouche de poly-électrolytes LbL PAH/PAA ou PDAC/SPS à 0,1M en sel. Cependant ils utilisent le plasma avant de déposer la multicouche afin de rendre la surface hydrophile et donc permettre la formation de la couche.

Par la suite, nous nous intéresserons principalement à la modification de surface par traitement plasma oxygène.

ii. Le mouillage

Un liquide peut mouiller un support, c'est-à-dire s'étaler pour former un film, ou ne pas mouiller et rester sous forme de gouttes.

Le mouillage d'un liquide sur un solide désigne d'une part la forme que prend le liquide à la surface du solide (mouillage statique) et la façon dont il se comporte lorsque nous essayons de le faire couler (hystérèse, mouillage dynamique). Ces comportements découlent des interactions intermoléculaires entre les molécules de liquide, solide et de gaz à l'interface entre les trois milieux. Elles sont modélisées à l'échelle macroscopique via la tension superficielle.

a. Mesure du mouillage

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces sur lesquelles nous avons travaillées est déterminé par la méthode de l'angle de contact, technique utilisée depuis plusieurs années et permettant de mesurer l'angle θ formé entre la surface et une goutte d'eau. C'est une méthode des plus faciles et des plus rapides pour examiner les propriétés de surface. Cet angle de contact est directement relié à l'énergie de surface du substrat. Il correspond à l'angle qui minimise les énergies interfaciales liquide/vapeur γ_{LV} , solide/vapeur γ_{SV} et liquide/solide γ_{SL} . Il est dicté par la relation d'Young : $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ (figure 5).

Lorsqu'une goutte est déposée sur une surface, elle s'étale plus ou moins en fonction des trois forces qui s'appliquent sur la goutte. Plus l'énergie de surface γ_{SV} est importante, plus la goutte s'étalera sur la surface et plus l'angle de contact mesuré sera petit. Différents cas sont distingués : le mouillage total où l'angle de contact est égal à 0°, le mouillage partiel où l'angle prend une valeur finie entre 0 et 180° et le mouillage nul où l'angle est égal à 180°. Si nous considérons le cas de l'eau : pour $\theta < 90^\circ$ nous avons une surface hydrophile (métal, oxyde métallique, verre) et pour $\theta > 90^\circ$ nous sommes en présence d'une surface hydrophobe (téflon, PDMS) (figure 5).

¹¹ Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods, A.R. Abate et al., Lab Chip, 2008, 8, 516–518

¹² Wrinkle-Free Nanomechanical Film: Control and Prevention of Polymer Film Buckling, T. R. Hendricks et I. Lee, Nano Letters, 2007, 7 (2), 372-379

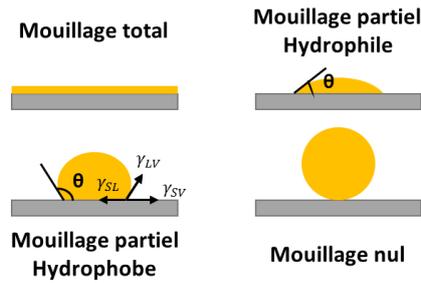


Figure 5 : Phénomène de mouillage et angle de contact

La mesure de l'angle de contact nous permet également, lors du démouillage, de mesurer l'hystérèse du matériau. Lorsque la goutte s'évapore, la ligne de contact entre la surface et le liquide peut se déplacer ou non. Si celle-ci ne se déplace pas, il y a alors ancrage de la ligne de contact. Lorsque la surface solide n'est pas homogène, l'effet d'ancrage peut avoir lieu partout. Il en résulte que l'angle de contact peut varier à tout endroit de la surface. L'angle d'avancée θ_a est la valeur la plus grande de l'angle de contact et, l'angle de reculée θ_r , la plus petite. La différence entre ces deux angles limites est appelée hystérèse de l'angle de contact et est notée $\Delta\theta$ (figure 6).

L'hystérèse est directement liée à l'homogénéité physique et chimique de la surface. Une hystérèse grande est le signe d'une hétérogénéité chimique et/ou physique du matériau tandis que faible, elle sera le témoin d'une bonne homogénéité. Pour avoir une surface autonettoyante par exemple, un grand θ avec un très faible $\Delta\theta$ est recherché.

Pour réaliser ces mesures, une goutte d'eau calibrée ($\sim 3\mu\text{L}$) est déposée à la surface du substrat à l'aide d'une seringue. Par un système de caméra et de traitement informatique, l'évaporation de la goutte est observée. Elle est souvent décomposée en deux phases distinctes comme nous le voyons sur la figure 6 représentant le mouillage d'un PDMS brut.

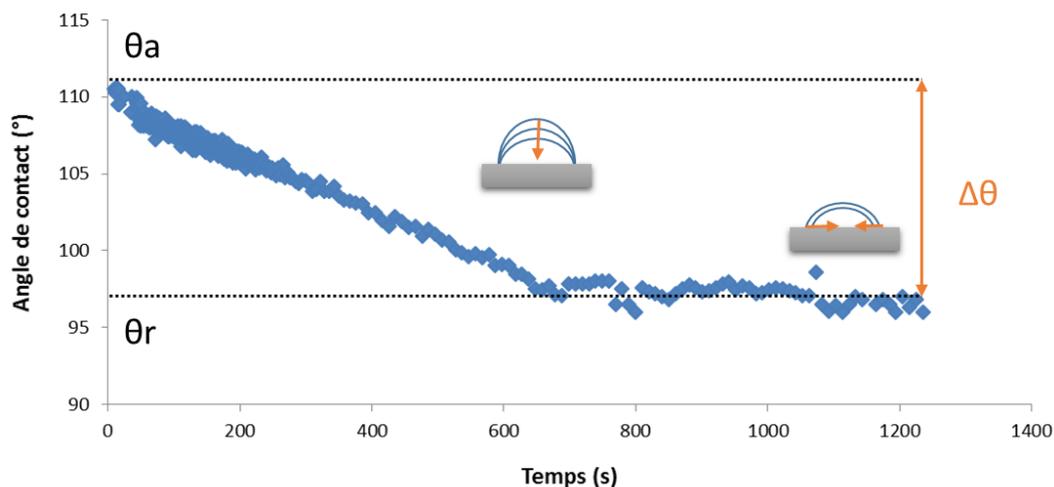


Figure 6 : Mesure de l'angle de contact et de l'hystérèse

Lors de la première phase, l'angle de contact θ_a diminue de façon linéaire (évaporation à aire constante). Lors de la seconde phase, la goutte dé-mouille (l'aire de la goutte diminue) mais l'angle de contact reste constant (plateau) : c'est ce qui est appelé l'angle de démouillage naturel du

substrat (θ_r). L'hystérèse est la différence entre l'angle d'avancée (mesuré lors du dépôt de la goutte) et l'angle de reculée.

Le PDMS polymérisé au laboratoire a un angle de contact autour de 110° et une hystérèse non négligeable autour de 15° liée à la nature caoutchouteuse du PDMS qui accentue cette hystérèse au travers des déformations de surface.

b. Influence du plasma

Lorsque l'échantillon est soumis à un traitement plasma oxygène (décrit dans le [chapitre 2.II.i.a.](#)), la chimie de surface du PDMS est modifiée par la formation de groupements fonctionnels oxygénés et notamment des terminaisons silanol (SiOH). Ces groupements hydrophiles permettent la formation d'une couche proche de la silice SiO_x à la surface du matériau et sont à l'origine du caractère hydrophile du PDMS après traitement plasma. Sur un échantillon de PDMS plat non étiré, un traitement plasma va rendre le matériau complètement hydrophile, avec $\theta < 10^\circ$ (PDMS brut $\theta = 110^\circ$) comme nous pouvons le voir sur la [figure 7](#).



Figure 7 : Angle de contact du PDMS après traitement plasma de 5min (18W)

Ce procédé forme une surface de haute énergie et chargée négativement (en solution aqueuse et en fonction du pH la surface se charge en présence de groupements SiO^-).

c. Retour à l'hydrophobie naturelle

Après traitement plasma, la littérature mentionne abondamment que le PDMS retourne à son état hydrophobe à cause des bas poids moléculaires ($-\text{CH}_3$ non réticulés) qui remontent à la surface et du réarrangement des chaînes pour minimiser l'énergie (réorientation des groupes polaires de la surface vers le volume ou des groupes non polaires du volume vers la surface)^{13,14,15}. B. Kim et al.¹⁶ ont montré qu'une des meilleures façons de maintenir le PDMS hydrophile était de le stocker dans de l'eau. Dans l'air, le retour à l'hydrophobie est beaucoup plus rapide. La même observation a été faite par X. Ren et al.¹⁷. De plus, peu d'effet du temps ou de la puissance de plasma ont été observés sur le retour à l'hydrophobie quel que soit le lieu de stockage.

¹³ Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of Polydimethylsiloxane, D. T. Eddington et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 114, 170-172

¹⁴ Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation, D. Bodas et C. Khan-Malek, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123, 368-373

¹⁵ Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices, J. Zhou et al., *Electrophoresis*, 2010, 31, 2–16

¹⁶ Long-Term Stability of Plasma Oxidized PDMS Surfaces, B. Kim et al., *Engineering in Medicine and Biology Society*, 2004, 5013-5016

¹⁷ Electroosmotic properties of microfluidic channels composed of poly(dimethylsiloxane), X. Ren et al., *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl.*, 2001, 762 (2), 117-125

Une autre solution pour ralentir ce retour à l'hydrophobie est d'extraire les bas poids moléculaires grâce à un solvant comme l'éther (bon paramètre de solubilité avec le PDMS¹⁸ : 7,5 cal^{1/2}.cm^{-3/2}). Cependant la différence d'hydrophobie entre du PDMS extrait ou non a été évalué à moins de 10% par B. Kim et al. (contre environ 15% pour un stockage dans l'eau). C'est également à peu près ce que nous avons observé lors d'une extraction réalisée au laboratoire. Un autre groupe a observé une différence beaucoup plus importante d'environ 30%¹⁸.

Nous avons voulu évaluer le temps nécessaire pour un retour à l'état hydrophobe pour différents temps d'exposition au plasma afin de mieux connaître notre système. Les résultats sont exposés sur la **figure 8**. Il est à noter que, comme nous le verrons plus en détail dans le **chapitre 1. II. iii.**, plus le traitement plasma est puissant et long, plus l'épaisseur de la couche SiOx créée est grande.

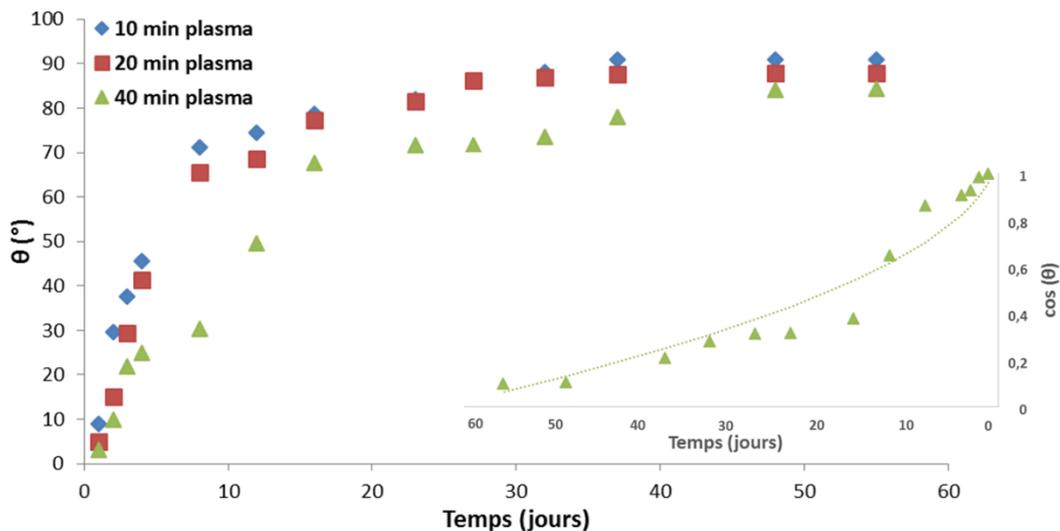


Figure 8 : Evolution de l'angle de contact sur du PDMS plasma en fonction du temps après traitement

Nous constatons que le retour à l'hydrophobie est un processus essentiellement diffusif (évolution du paramètre physique de l'équation d'Young $\cos \theta$ en \sqrt{t}). De plus, nous remarquons que plus le traitement plasma est long (donc plus la couche de SiO₂ est épaisse), plus le retour hydrophobe est lent. Il nous faut par exemple 20 jours pour qu'un échantillon ayant subi 40min de plasma ait un angle de contact à 65° alors qu'il ne faut même pas 10 jours pour un traitement de 10 minutes. Nous constatons également qu'au bout d'environ 50 jours tous les échantillons semblent atteindre un plateau juste au-dessus de 85°.

Afin de s'assurer que le plateau était bien atteint, nous avons mesuré ces échantillons après 150 jours : nous avons alors obtenu un angle de 94,8°, 92,3° et 91,5° pour les échantillons ayant subi respectivement 10, 20 et 40 minutes de traitement. Une très légère évolution se produit donc aux temps longs avec un retour à l'hydrophobie plus marqué lorsque le temps de traitement plasma est court. L'angle de contact d'un échantillon ayant subi 20min de plasma a également été mesuré après un très long temps d'attente de 550 jours et est présenté sur la **figure 9**.

Nous constatons que l'angle de contact a encore légèrement évolué mais reste toujours proche de 90°. L'hystérèse très faible nous indique également une très bonne homogénéité de

¹⁸ Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, J.N. Lee et al., Anal. Chem., 2003, 75, 6544-6554

l'échantillon. Celle-ci est même plus faible que celle d'un PDMS non traité. Nous pouvons expliquer cela par une nature moins caoutchouteuse (plus rigide) de la surface du PDMS traitée.

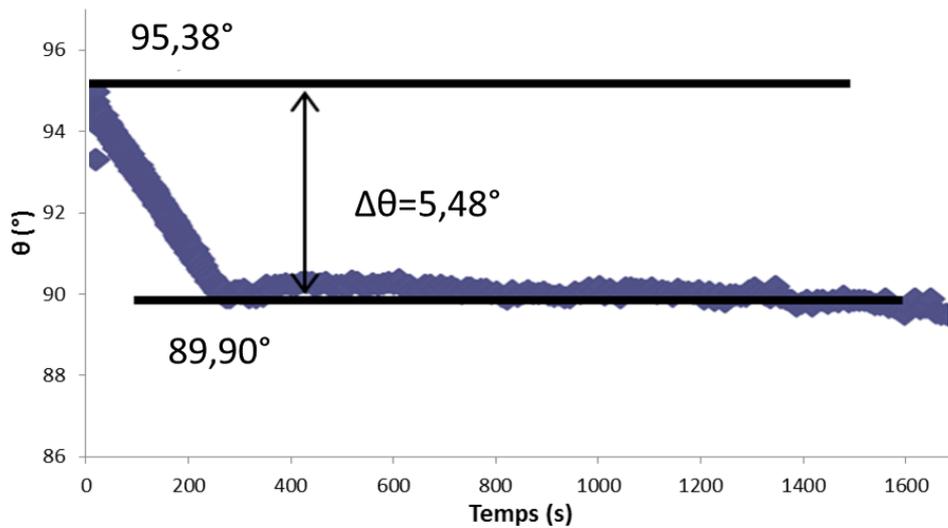


Figure 9 : Mouillage d'un échantillon ayant subi 20min de plasma après 550jours

d. Retour à l'hydrophobie par traitement thermique

Il est possible d'accélérer cette remontée des bas poids moléculaires grâce à un traitement thermique. Nous avons réalisé 3 échantillons de PDMS plats traités respectivement par 10, 20 et 30 minutes de plasma. Ils sont ensuite mis au four pendant environ 48h à 130°C. Le mouillage est alors mesuré et est présenté sur la figure 10.

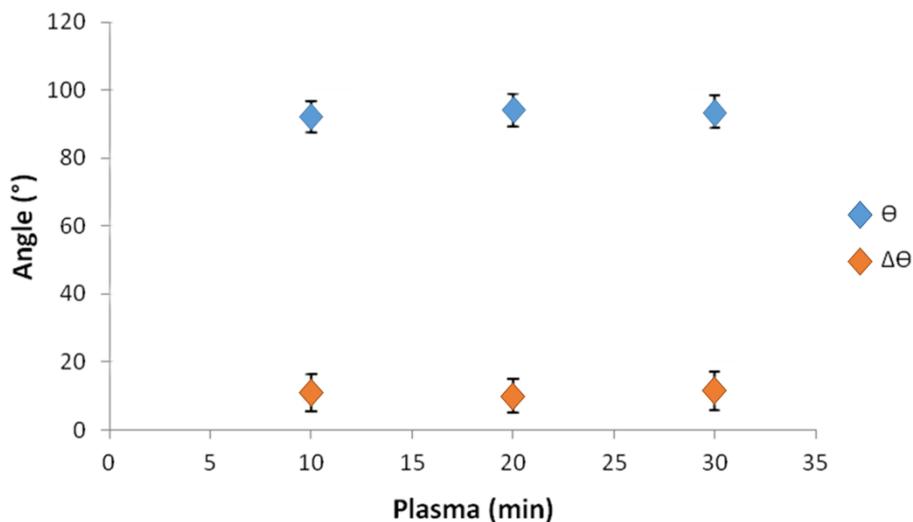


Figure 10 : Retour à l'hydrophobie après un traitement thermique de 48h à 130°C

Nous constatons que les angles de contact pour tous les échantillons traités sont similaires ; autour de 95°. Il en est de même pour l'hystérèse qui est d'environ 10°. Ce traitement a donc bien permis d'accélérer le retour à l'hydrophobie. L'hystérèse est un peu plus grande que celle observée

sur la **figure 9** où l'échantillon redevient naturellement hydrophobe. Ceci est sans doute causé par l'environnement nettement moins propre du four par rapport à une hotte à flux laminaire.

iii. Mesures de Pic Force

a. Principe du Pic Force

Le Pic Force est une technique de mesure de forces par AFM à l'échelle nanométrique. Lorsque la pointe vient interagir avec la surface, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu comme nous le voyons sur la **figure 11**. La pointe a alors un comportement différent mesurable¹⁹.

Cette technique peut permettre de mesurer des forces physico-chimiques (hydrogènes, Van der Waals, électrostatiques), l'élasticité de surfaces, des interactions spécifiques (ligand/récepteur entre protéines et/ou lipides)...

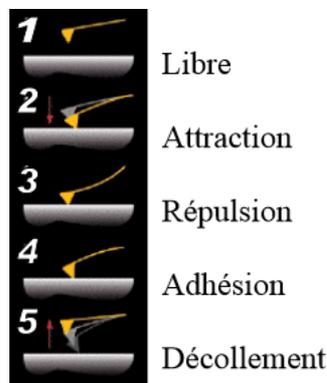


Figure 11 : Origines de différentes forces entre la surface et la pointe

b. Influence du traitement plasma

Pour chaque expérience, plusieurs échantillons ont été réalisés et les mesures sont faites sur une dizaine de points. La même pointe est utilisée afin de garder constants la raideur et le rayon de courbure tout au long des différentes caractérisations.

Toutes les mesures sont réalisées dans l'eau afin d'éviter les interactions capillaires et de minimiser ainsi le bruit.

La **figure 12** suivante montre l'influence du traitement plasma.

La différence (déflexion ΔF) entre la courbe aller et la courbe retour nous indique que nous avons une adhésion plus ou moins prononcée entre la pointe et la surface du matériau. Nous remarquons que sur le PDMS brut, hydrophobe et « mou », la force d'adhésion ($\Delta F \sim 0,18V$) est plus importante que dans le cas d'un PDMS traité plasma hydrophile et rigide ($\Delta F \sim 0,13V$).

¹⁹ Introduction to Bruker's Scan Asyst and Peak force, Tapping AFM Technology, Application note #133, www.bruker.com

De plus, la largeur du creux (plus importante sur un échantillon non traité) nous indique qu'il est plus difficile de décoller la pointe de la surface et donc que celui-ci colle plus lorsqu'il est non traité.

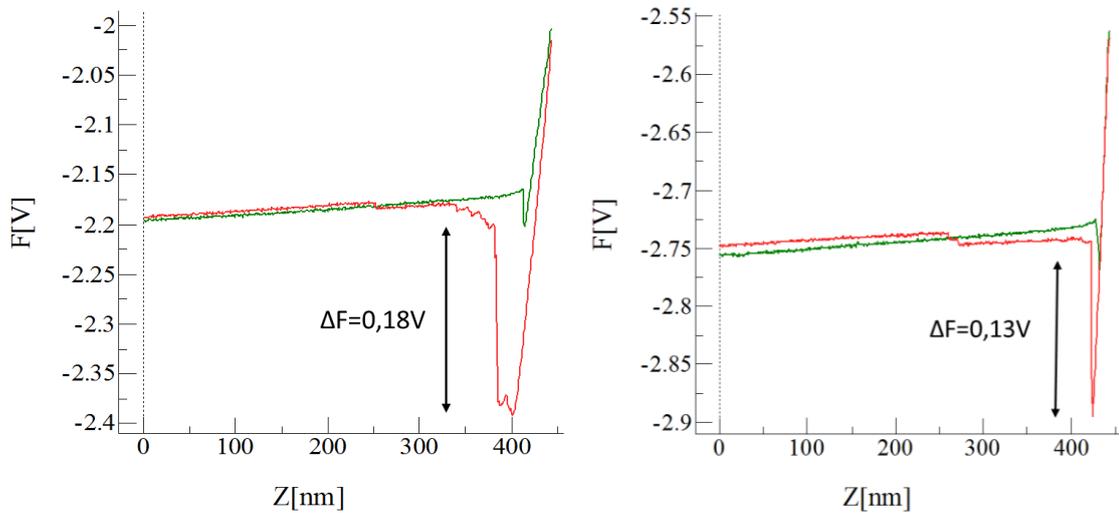


Figure 12 : Courbes de force d'un échantillon de PDMS non traité (g) et ayant subi 30min de plasma (d) dans l'eau (verte courbe aller, rouge courbe retour)

c. Influence du retour à l'hydrophobie

Un échantillon a ensuite été vieilli de façon accélérée par un traitement thermique de 24h à 95°C. Les résultats sont exposés sur la [figure 13](#).

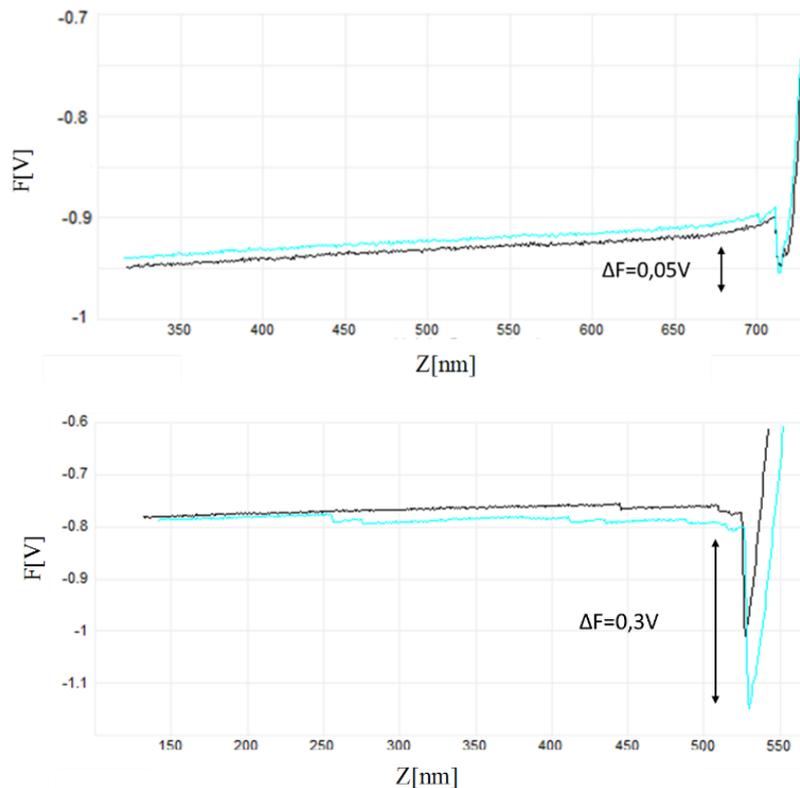


Figure 13 : Courbes "charge décharge" de force d'un échantillon ayant subi 40min de plasma non étiré (h) et suivi d'un vieillissement au four 24h à 95°C (b) (noire aller, bleu retour)

Nous remarquons qu'avant recuit, les courbes présentent une zone répulsive (croissance exponentielle) sans doute causée par la présence de forces répulsives électrostatiques entre la pointe (chargée négativement) et la silice (chargée négativement); la force d'adhésion étant relativement faible ($\Delta F \sim 0,05V$). Après le recuit, la courbe de force redevient « plane » (absence d'interaction à longue portée), la surface de PDMS est redevenue hydrophobe et « molle », engendrant du même coup une force d'adhésion (retrait) nettement plus importante ($\Delta F \sim 0,3V$).

iv. Mesures XPS

L'épaisseur de la couche de SiO_2 créée ayant une importance fondamentale sur la structuration, nous avons essayé de l'évaluer. Différentes techniques ont été essayées sans succès comme la spectroscopie Auger ou l'imagerie TEM en incluant la couche de PDMS dans une résine. A cause d'un indice de réfraction similaire entre le PDMS et la silice (1,44 et 1,46 respectivement), il est également impossible de mesurer cette couche par ellipsométrie. Finalement, les mesures XPS²⁰ sont celles qui nous ont donné les meilleurs résultats et seront exposées dans ce chapitre.

a. Principe XPS

La spectrométrie photoélectronique X, est une méthode physique d'analyse chimique, mise au point dans les années 1960. Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique E_C des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$. Tout électron de coeur ou de valence ayant une énergie de liaison E_L inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Le reste de l'énergie est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique $E_C = h\nu - E_L$. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et nous pouvons déterminer l'énergie de liaison E_L correspondant à chaque pic.

L'émission des photons donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. Nous avons alors accès à la composition chimique de la surface du matériau par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

L'intensité d'une raie de photoélectrons est liée à la concentration atomique de l'élément considéré. Cette intensité décroît exponentiellement avec la profondeur de l'atome excité. Nous ne déterminons pas une concentration absolue, mais une concentration relative entre éléments (rapports atomiques).

Un décapage ionique, le plus souvent avec des ions Ar d'énergie de 0.5 à 5 keV, peut être utilisé pour réaliser des profils de concentration des éléments dans les premières couches atomiques du matériau. Cette méthode est destructive pour l'échantillon et sera employée lors des mesures réalisées à l'ICMCB par Christine Labrugère (décapage à $0,2A.s^{-1}$).

²⁰ UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry, B. Schnyder et al., Surface Science, 2003, 532–535, 1067–1071

b. Influence du traitement plasma

Les mesures sont réalisées 38h après traitement pour tous les échantillons. Les taux de silicium, d'oxygène et de carbone sont mesurés en profondeur afin d'avoir une idée de l'évolution de l'épaisseur de la couche formée avec le temps de traitement plasma. Le taux de silicium reste constant quel que soit le traitement.

Pour un échantillon non traité, nous n'observons aucune évolution du pourcentage atomique des différents éléments en profondeur sauf une légère diminution du taux de carbone sur les deux premiers nanomètres, sans doute causé par une légère contamination de surface de l'échantillon (figure 14).

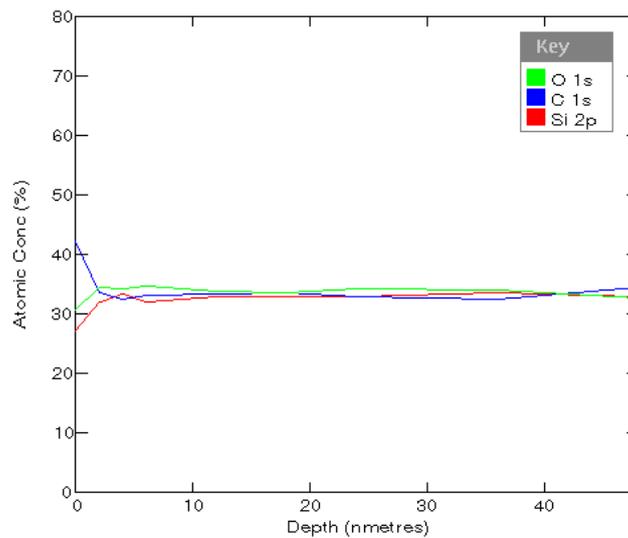


Figure 14 : Spectre XPS d'un échantillon de PDMS brut de traitement

Lorsque les échantillons ont été exposés au traitement plasma O_2 , nous constatons une augmentation du taux d'oxygène et une diminution du taux de carbone causées par la création d'une couche rigide SiO_x en surface quel que soit le temps de traitement (figure 15).

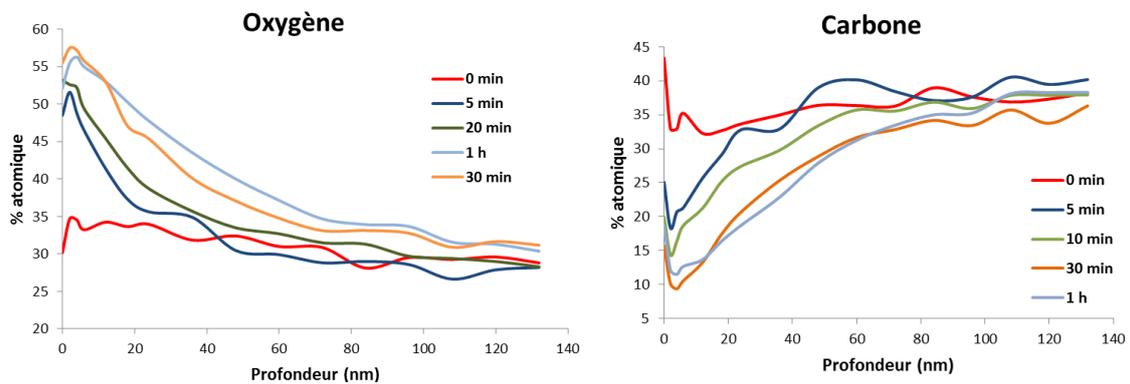


Figure 15 : Evolution du taux d'oxygène et de carbone en fonction du temps d'exposition au plasma O_2

Nous constatons qu'en surface, la couche formée est proche d'une couche de SiO_2 . Puis, lorsque nous pénétrons dans l'échantillon, nous avons une augmentation du taux de carbone et une

diminution du taux d'oxygène, correspondant à une transformation graduelle de la couche de SiO₂ en PDMS.

Nous constatons également que plus le traitement plasma est long, plus cette couche formée est épaisse (figure 16). L'évolution de l'épaisseur n'est néanmoins pas linéaire avec le temps mais en \sqrt{t} : le processus est donc essentiellement diffusif. Au bout d'environ 30min de plasma, il n'y a plus vraiment d'évolution en épaisseur. Cependant, nous constatons une évolution du % atomique en oxygène et en carbone en profondeur (figure 15). Au bout d'un certain temps, le traitement plasma ne modifierait donc plus l'épaisseur de la couche mais sa composition (qui tend à se rapprocher de la stœchiométrie de SiO₂).

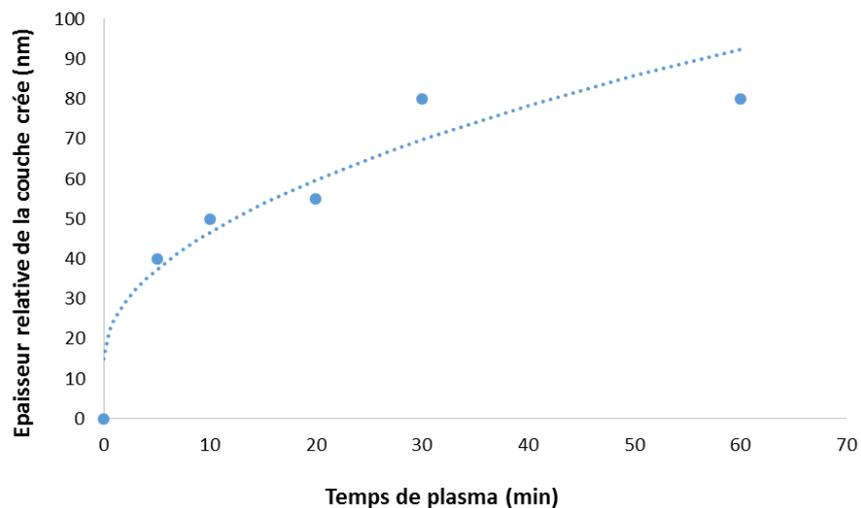


Figure 16 : Evolution de l'épaisseur relative de la couche créée par traitement plasma

Cette étude a également été réalisée sur des échantillons étirés. Les résultats sont présentés en annexe 1.1. Nous remarquons que plus l'étirement est augmenté, plus le taux d'oxygène présent dans la couche augmente et plus le taux de carbone diminue. Cette augmentation « relative » provient du fait que sous étirement, une plus grande surface est soumise au plasma. Une surface plus importante est donc modifiée.

c. Conclusion

Ces expériences nous ont permis de mieux comprendre le comportement du PDMS traité par plasma. Nous avons vu que plus le temps de plasma augmentait, plus l'épaisseur relative de la couche créée augmentait. Il n'est pas possible de connaître l'épaisseur exacte de la couche par manque de référence. Nous avons cependant pu voir son comportement en profondeur et son évolution en fonction du temps de traitement et de l'étirement. De la surface au volume, nous avons une évolution continue d'une couche très proche de la silice SiO₂ au PDMS quel que soit le temps de plasma. Au bout de 30 min de traitement, il n'y a quasi plus d'évolution. La puissance plasma ne semble pas permettre d'aller plus en profondeur. L'étirement quant à lui permet de traiter une surface plus importante.

Chapitre 2 : Structuration de surface par flambage

Maintenant que nous connaissons mieux le comportement du PDMS et ses propriétés, nous allons l'utiliser comme substrat modèle pour réaliser des structurations de surface par flambage.

Dans un premier temps, nous présenterons un rapide état de l'art sur le flambage puis nous étudierons plus particulièrement la formation de structures sur le PDMS et sur le PS.

I. Le flambage

i. Qu'est-ce que c'est ?

Dans le monde vivant, nous observons de nombreux exemples de structuration à petite échelle comme les rides formées sur la peau humaine ou sur la peau de fruits qui sèchent (figure 17).



Figure 17 : Observation de rides naturelles formées sur un abricot séché (g) et sur la peau humaine (d)

La plupart des tissus vivants ont la particularité d'avoir une structure par couche qui leur donne leur fonction physique et physiologique. Par exemple, notre peau, qui compte pour 16% de notre poids, est un système composé de trois couches élastiques. En commençant par l'extérieur nous avons : un épiderme assez fin suivi du derme qui est beaucoup plus épais et de l'hypoderme. Pour protéger les couches internes d'éventuelles contraintes physiques, biologiques et chimiques causées par l'environnement, l'épiderme est beaucoup plus dur que les couches internes. Pour plus de simplicité, la peau peut être modélisée comme un film dur sur un substrat mou. Quand la peau vieillit, chaque couche subit des changements biologiques induisant une contrainte compressive sur l'épiderme. Si cette contrainte est assez importante, elle induit des rides sur la peau.

Pour résumer, l'apparition des rides est essentiellement due à la compression d'une couche supérieure rigide modérée par un substrat mou. Lorsque la peau vieillit, celle-ci s'assèche et provoque une contraction du derme (qui joue ici le rôle du substrat mou). La couche supérieure, l'épiderme, plus rigide, subit cette compression et se déforme, entraînant la formation de rides. Le même phénomène est observé sur les fruits (raisins/abricots/poires ...) : lorsqu'ils sèchent, le volume de la chair diminue et la peau, fine et plus rigide, se contracte, entraînant une structuration.

L'origine de la compression de la couche mince peut avoir plusieurs causes : soit le rétrécissement du substrat mou comme nous venons de le voir précédemment avec les fruits ou la peau, soit la dilatation de la couche mince due par exemple à un échauffement ou au gonflement par un solvant, ou encore soit une compression globale du substrat et de la couche mince par une action mécanique externe.

Ce phénomène d'instabilité élastique est appelé le flambage. Il est défini comme étant la tendance qu'a un matériau à fléchir lorsqu'il est soumis à une compression longitudinale. Le flambage est connu depuis très longtemps notamment avec Leonhard Euler qui, en 1750, l'étudia initialement avec une tige rigide. Cependant ce n'est que très récemment que l'idée est venue d'utiliser ce processus pour structurer les surfaces. Auparavant, de nombreux dépôts de films minces sur substrat ont été réalisés mais la déformation de ces couches minces était vue comme un inconvénient. Puis, peu à peu, la variété des rides formées a attiré l'attention des chercheurs et en a fait un sujet très actif depuis plusieurs années. L'idée est de transposer ce phénomène à des systèmes « artificiels » pour contrôler les rides afin de pouvoir en tirer parti pour diverses applications, notamment en tant qu'alternative aux techniques de lithographie, très coûteuses, pour la préparation de microstructures utilisables en optique ou en micro-fluidique, par exemple. Nous allons maintenant voir plus en détails l'intérêt de la formation de telles structures.

ii. Intérêt/applications

A cause de leurs propriétés intrinsèques : faible module élastique et sensibilité importante aux stimuli extérieurs, les matériaux caoutchouteux sont susceptibles de rider sous l'effet d'instabilités de surface.

Comme nous l'avons vu précédemment, ce phénomène a longtemps été non souhaité et l'est toujours dans certains domaines comme, notamment, l'industrie cosmétique, où de nombreux chercheurs tentent d'éviter la formation des rides en incorporant des nanoparticules dans les films²¹. D'un autre côté, la formation de rides de surface sur ce type de matériaux suscite un intérêt croissant dans la communauté scientifique. Comme ceux-ci peuvent facilement subir de fortes déformations et revêtir différentes morphologies en réponse à divers stimuli environnementaux comme une contrainte mécanique et/ou osmotique, mais aussi la température, l'humidité, le pH, le champ électrique. Ce sont des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications en tant que matériaux intelligents. Même si nous ne pouvons pas faire le tour de toutes les applications pour lesquelles ces matériaux peuvent être utiles, nous allons en voir quelques-unes.

a. Applications en micro-fluidique

Le flambage permettant de créer des canaux à différentes échelles allant de la dizaine de nanomètres à la centaine de micromètres et le PDMS étant un matériau de choix à cause de ses propriétés élastomères, sa biocompatibilité, son prix raisonnable, sa facilité de fabrication, sa perméabilité à l'oxygène (et aux autres gaz) et sa transparence, il est compréhensible qu'une des principales applications soit la micro-fluidique. Ceci est confirmé par de nombreuses publications sur le sujet^{22,23}.

²¹ Wrinkle-Free Nanomechanical Film : Control and Prevention of Polymer Film Buckling, R. Troy et al., 2007, 7 (2), 372-379

²² Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices, J. Zhou et al., Electrophoresis, 2010, 31, 2–16

²³ Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods, A.R. Abate et al., Lab Chip, 2008, 8, 516–518

b. Applications en optique

Les instabilités élastiques permettant la formation de structures ordonnées sont également intéressantes dans de nombreuses applications optiques²⁴. Par exemple, C.V. Brown les a étudiées pour des applications photoniques²⁵. Nous pouvons également citer S. F. Ahmed²⁶ qui a observé un changement de spectre optique en créant des rides avec une amplitude plus importante que celle qui est le plus souvent fabriquée. En effet, le rapport d'aspect entre la taille des amplitudes formées et des longueurs d'onde est souvent de l'ordre du dixième et n'est pas suffisant pour voir un changement au niveau du spectre optique. Ici, en créant les rides en deux étapes (1- création des rides par faisceau ion Ar et 2- décomposition d'un film de carbone amorphe sur la surface de PDMS permettant de faire varier l'amplitude en fonction de l'angle de dépôt et de sa durée), S. F. Ahmed obtient un rapport autour de $A/\lambda=2,5$ permettant de moduler le spectre optique.

c. Mesure des propriétés mécaniques des matériaux

En 2004, C. M. Stafford et al.²⁷ ont montré, qu'en déposant un film sur du PDMS étiré et en lui faisant subir une compression, les propriétés mécaniques du film pouvaient être très rapidement déterminées. Le flambage étant un compromis entre l'énergie requise pour déformer la couche sur le polymère et l'énergie requise pour déformer le substrat mou, ils ont montré qu'il existait une longueur d'onde pour laquelle l'énergie totale du système était minimisée et que cette longueur d'onde était dépendante des propriétés du film (épaisseur, coefficient de poisson, module d'Young) et du substrat (coefficient de poisson, module d'Young). Le coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est défini comme $\nu = \frac{\text{Contraction transversale unitaire}}{\text{Allongement axial unitaire}} = \frac{(l-l_0)/l}{(L_0-L)/L}$ avec L, la longueur étirée, L_0 , la longueur contractée et l, la largeur sous étirement et l_0 , la largeur sous contraction. En déterminant la longueur d'onde de déformation, nous pouvons alors facilement déterminer les propriétés mécaniques du film déposé dans certaines limites (étirement inférieur à 10%, module d'Young du film très supérieur à celui du substrat, substrat beaucoup plus épais que le film et amplitude des rides beaucoup plus faible que sa longueur d'onde). De façon similaire, J. Y. Chung et al.²⁸, utilisent également le phénomène de formation de rides comme outil pour caractériser les matériaux.

d. Amélioration de l'adhésion

C. S. Davis et al.²⁹ ont montré que les propriétés adhésives d'un matériau pouvaient être améliorées rien qu'en ridant sa surface. Si un PDMS faiblement réticulé est utilisé (avec un

²⁴ Micro-strain sensing using wrinkled stiff thin films on soft substrates as tunable optical grating, T. Ma et al., Optical Society of America, 2013, 1-8

²⁵ Voltage-Programmable liquid optical interface, C.V. Brown et al., Nature Photonics, 2009, 3, 403-405

²⁶ High aspect ratio wrinkles on a soft polymer, S. F. Ahmed, Soft Matter, 2010, 6, 5709-5714

²⁷ A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films, C. M. Stafford et al., Nature materials, 2004, 3, 545-550

²⁸ Surface Wrinkling: A Versatile Platform for Measuring Thin-Film Properties, J. Y. Chung et al., Adv. Mater. 2011, 23, 349-368

²⁹ Enhanced Adhesion of Elastic Materials to Small-Scale Wrinkles, C. S. Davis et al., Langmuir, 2012, 28, 14899-14908

pourcentage massique de réticulant très inférieur à 10%), les forces d'adhésion dominent le comportement de l'interface et les rides n'ont pas ou très peu d'effet sur l'adhésion. Par contre, un PDMS fortement réticulé est utilisé, les forces adhésives ont un effet sur des distances plus courtes que l'amplitude des rides et donc un impact des rides sur l'adhésion est observé.

e. Autres applications

Nous pouvons également citer de nombreuses autres applications. Ces matériaux peuvent être utilisés pour créer des morphologies réversibles et/ou pour fabriquer des surfaces fonctionnelles flexibles dans de nombreux domaines comme la biologie³⁰, l'électronique flexible³¹ et notamment les cellules solaires organiques³², ... Ils offrent alors de nouvelles perspectives de recherches dans les micros et les nanotechnologies et suscitent donc un intérêt grandissant de la communauté scientifique³³.

Nous allons maintenant nous attacher à comprendre comment sont formées ces structures, d'abord sur PDMS, puis sur PS.

II. Sur PDMS

Différentes techniques ont été mises en place pour générer une structuration sur le PDMS. Il serait difficile d'être extensif ici. Nous nous contenterons de donner quelques exemples typiques décrits dans la littérature.

Comme nous venons de le voir dans le [chapitre 2.I.i.](#), pour induire un motif ridé sur la surface, il est nécessaire de créer un système bicouche composé d'une couche rigide déposée sur un substrat mou (le PDMS dans notre cas) et de soumettre ce système à une contrainte afin de permettre le flambage et donc la formation de rides. Nous avons vu dans le [chapitre 1.II.i.](#) comment créer un système bicouche. Nous allons maintenant voir comment faire pour créer une structure et comment appliquer une contrainte permettant la formation de différentes morphologies.

i. Application de la contrainte : formation des rides

Différentes techniques expérimentales sont utilisées pour former des rides sur un film mince. La formation de celles-ci dépend toujours de la minimisation d'énergie entre la couche rigide et le substrat mou³⁴. Selon la direction de la contrainte appliquée, les rides peuvent avoir différentes orientations. Nous étudierons principalement la formation de rides périodiques linéaires causées par une contrainte mécanique uni-axiale et de rides périodiques aléatoires causées par une contrainte osmotique isotrope.

³⁰ Microfabrication Meets Microbiology, D. B. Weibel et al., Nature Reviews Microbiology, 2007, 5, 209-218

³¹ Mechanical Buckling: Mechanics, Metrology, and Stretchable Electronics, Advanced Functional Materials, D.Y. Khang et al., 2009, 19, 1526-1536

³² Stretchable Organic Solar Cells, D. J. Lipomi et al., Adv. Mater., 2011, 23 (15), 1771-1775

³³ Principles and applications of micro and nanoscale wrinkles, Y. Mei et al., Materials Science and Engineering, 2010, 209-224

³⁴ Harnessing surface wrinkle patterns in soft matter, S. Yang et al., Advanced Functional Materials, 2010, 20, 2550-2564

a. Structures linéaires

La plupart du temps, ces structures sont formées en appliquant une contrainte mécanique uni-axiale selon le procédé présenté sur la **figure 18**.

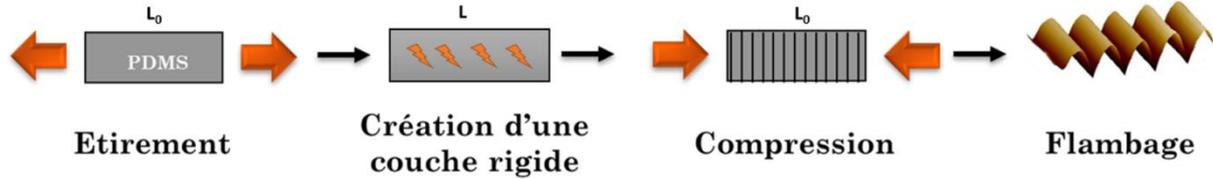


Figure 18 : Procédé de formation de structures linéaires

Pour qu'il y ait flambage, il faut que la compression, définie comme $\delta = \frac{L_0 - L}{L_0}$ avec L_0 la longueur initiale et L la longueur étirée, soit suffisante. En dessous d'un certain seuil, nous n'observons pas la formation de rides. Ce seuil critique diminue avec la rigidité du film mince. Il s'exprime de la manière suivante³⁵ $\delta_c \approx \left(\frac{E_p}{E_m}\right)^{2/3}$ avec E_m le module d'Young de la couche supérieure rigide et E_p le module d'Young du PDMS.

L'application d'une contrainte mécanique a été largement utilisée³⁶ et génère de bons résultats avec différents dépôts/créations de couches rigides. C. Lu et al.³⁷ l'utilisent par exemple en créant des multicouches avec un spray pour déposer alternativement du PDDAC et du PSS, P. Görrn et S. Wagner³⁸ l'utilisent simplement avec un traitement plasma sur le PDMS, C. Harrison et al.³⁹ l'utilisent avec une couche rigide créée par un traitement UVO (afin de rendre hydrophile la surface) suivi d'un dépôt de PS de 218nm par spin-coating.

Dans de nombreuses publications^{40,41,42,43,44}, l'importance du contrôle de la longueur d'onde λ et de l'amplitude A des rides formées est mise en avant. Tous s'accordent pour dire que ces deux paramètres sont dépendants de l'épaisseur de la couche rigide h , du module d'Young E , du coefficient de Poisson ν des deux couches (substrat et couche rigide) et de la compression appliquée δ .

³⁵ Des Instabilités Élastiques aux Surfaces Super-hydrophobes, A. Sabbah, Thèse Université de Mons, 2010

³⁶ Spontaneous formation of one-dimensional ripples in transit to highly ordered two-dimensional herringbone structures through sequential and unequal biaxial mechanical stretching, P.C. Lin et S. Yang, Applied Physics Letters, 2007, 90, 241903

³⁷ Large-Scale Regioselective Formation of Well-Defined Stable Wrinkles of Multilayered Films via Embossing, C. Lu et al., Chem. Mater., 2008, 20, 7052-7059

³⁸ Topographies of plasma-hardened surfaces of poly(dimethylsiloxane), P. Görrn et S. Wagner, Journal of Applied Physics, 2010, 108, 093522, 1-6

³⁹ Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface, C. Harrison et al., Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (18), 4016-4018

⁴⁰ Wrinkling of a bilayer membrane, A. Concha et al., Physical Review E, 2007, 75, 016609

⁴¹ Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), J.Y. Park et al., Soft Matter, 2010, 6, 677-684

⁴² Membrane wrinkling control using in situ stiffness changes induced by phase transformation, M.H. Seong et al., Smart Mater. Struct., 2010, 19, 094005

⁴³ Adhesion Selectivity Using Rippled Surfaces, S. Vajpayee et al., Advanced Functional Materials, 2011, 21, 547-555

⁴⁴ Nonlinear analyses of wrinkles in a film bonded to a compliant substrate, Z.Y. Huang et al., Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005, 53, 2101-2118

Les équations régissant ces paramètres sont déterminées par un compromis entre l'énergie de courbure du film rigide qui favorise les grandes longueurs d'onde et l'énergie de déformation élastique de la couche polymère caoutchouteuse qui, au contraire, favorise les petites déformations. Elles s'écrivent sous la forme $\lambda \sim h \left(\frac{E_m}{E_p}\right)^{1/3}$ et $A \sim \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\delta}$.

La longueur d'onde dépend donc principalement de l'épaisseur de la couche déposée. C. Lu et al.⁴⁵, utilisant comme couche rigide une multicouche (PAH-PSS)_n préparée par sprays sous étirement (50%), donnent un exemple de ce phénomène. Ils montrent que la longueur d'onde et l'amplitude augmentent avec le nombre de bicouches (l'épaisseur d'une bicouche étant de 3,2nm). La longueur d'onde passe par exemple de 1 à 3,5µm pour une multicouche composée de 20 à 65 bicouches. L'amplitude, elle, dépend principalement de la longueur d'onde mais aussi de la compression appliquée.

F. Brau et al.⁴⁶ ont étudié la mécanique de formation de rides linéaires créées par traitement UVO. Ils ont montré que le profil de flambage n'était pas le même lorsque l'échantillon subissait un faible traitement UVO et donc que $E_m \sim E_p$ (profil cycloïde) et lorsque celui-ci subissait un traitement plus long $E_m \gg E_p$ (profil sinusoïdal). Ils ont également montré l'émergence d'une nouvelle instabilité morphologique qui provoque une bifurcation avec un doublement de période comme nous pouvons le voir sur la **figure 19**. Lorsque la compression dépasse le seuil critique, la formation de rides est observée. Entre δ_C et un second seuil critique δ_2 , il y a formation de rides standards. Lorsque l'on dépasse δ_2 il y a l'apparition d'un mode sous harmonique avec doublement de la longueur d'onde.

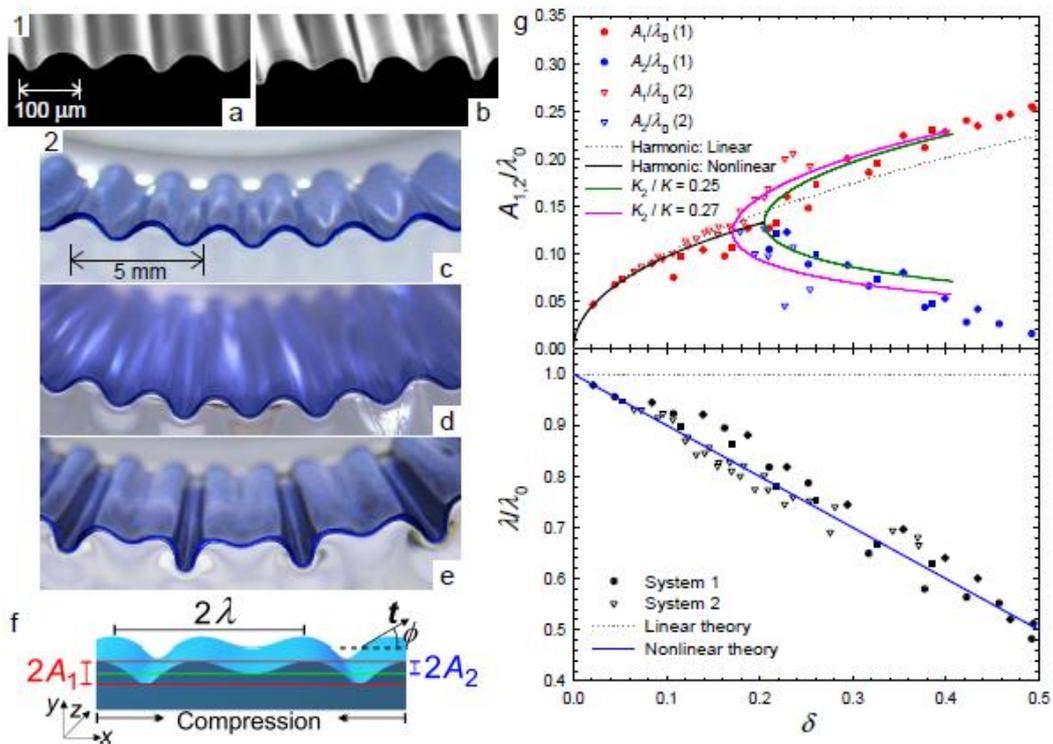


Figure 19 : Evolution de la morphologie, longueur d'onde et amplitude avec le taux de compression, d'après réf. 46

⁴⁵ A lithography-free method for directed colloidal crystal assembly based on wrinkling, C. Lu et al., 2007, Soft Matter, 3, 1530–1536

⁴⁶ Multiple-length-scale elastic instability mimics parametric resonance of nonlinear oscillators, F. Brau et al., 2010, Nature Physics, 7, 56–60

Un des avantages de ces structures linéaires formées sur PDMS est leur réversibilité. En effet si la structure formée est soumise à un étirement, elle disparaît. Lorsque la contrainte est relâchée, elle réapparaît (figure 20).



Figure 20 : Réversibilité de la structuration linéaire par images AFM avant et après étirement

Ces structures linéaires présentent très souvent des cracks/fractures perpendiculaires aux rides dus aux contraintes liées à l'effet Poisson. Toute couche dense et rigide soumise à une compression est encline à former ces cracks. Ceux-ci peuvent être incompatibles dans de nombreuses applications et notamment en optique.

A. Sabbah⁴⁷ a montré que les fractures étaient dépendantes de plusieurs paramètres dont la contraction et le temps d'irradiation. Plusieurs évolutions sont notables :

- La contraction critique à la formation de ces fractures diminue en fonction du temps d'irradiation.
- Un long temps d'exposition implique une plus grande densité de fractures.
- L'espacement entre les fractures diminue en fonction de la contrainte appliquée.

Il est à noter également que les fractures apparaissent beaucoup plus vite en réalisant un traitement plasma qu'un traitement UVO : 5% d'étirement suffit à voir apparaître des cracks avec un traitement plasma.

Une façon de les réduire et même de les éviter a également été étudiée par P. Görrn et S. Wagner⁴⁸ en 2010 où ils montrent qu'en utilisant un plasma à des pressions faibles (entre 30 et 50mTorr), la formation de cracks est évitée (figure 21). Il semblerait donc y avoir une valeur critique d'épaisseur de la couche en dessous de laquelle des cracks ne seraient pas formés. Le fait de créer un plasma à basse pression réduit l'épaisseur de la couche formée en augmentant le module d'Young de la couche supérieure E_m .

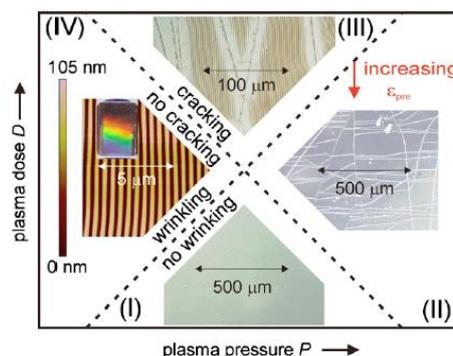


Figure 21 : Etude de la formation de cracks en fonction du temps et de la pression de plasma

⁴⁷ Des instabilités Élastiques aux Surfaces Super-hydrophobes, A. Sabbah, Thèse Université de Mons, 2010, Fractures, 83-64

⁴⁸ Topographies of plasma-hardened surfaces of poly(dimethylsiloxane), P. Görrn et S. Wagner, Journal of Applied Physics, 2010, 108, 093522, 1-6

Outre la formation de cracks, l'apparaître des défauts (imaginés sur la [figure 22](#)) peut être observée. K. Elfimenko et al.⁴⁹ ont montré que ceux-ci pouvaient très facilement être évités ou au contraire multipliés en contrôlant la vitesse de relâchement de la contrainte. Plus la contrainte est relâchée doucement, moins de défauts sont formés. La longueur d'onde finale est équivalente.

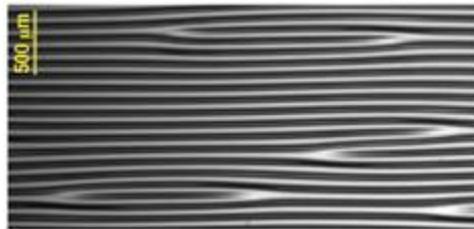


Figure 22 : Structures présentant de nombreux défauts

La formation de rides linéaires est donc un phénomène relativement bien connu et assez facile à mettre en œuvre. Les équations régissant la longueur d'onde et l'amplitude permettent de prévoir facilement l'évolution de ces deux grandeurs en fonction des paramètres de la couche rigide formée.

Nous allons maintenant nous intéresser aux rides périodiques aléatoires.

b. Structures aléatoires

La plupart du temps, ces structures sont formées en appliquant une contrainte isotrope (thermique ou osmotique) selon le procédé présenté sur la [figure 23](#).

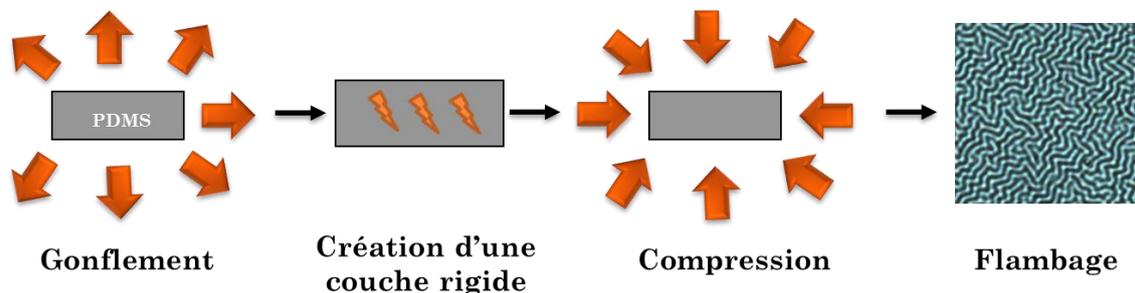


Figure 23 : Procédé de formation des rides aléatoires

Le gonflement du PDMS peut s'effectuer de différentes manières. Nous retrouvons principalement deux procédés.

Le premier consiste à chauffer le PDMS pour le forcer à se dilater et donc à gonfler. Après traitement plasma, lors du refroidissement, le PDMS dégonfle, la couche rigide est donc soumise à une compression qui est le résultat de la différence de coefficient d'expansion thermique existant entre la couche de PDMS et le film rigide qui le recouvre. La contrainte appliquée peut s'exprimer sous la forme $\tau = (\alpha_m - \alpha_p) \Delta T$ avec $\alpha_m - \alpha_p$ la différence des coefficients d'expansion thermique et ΔT la différence de température à laquelle est soumis le matériau⁵⁰. Il y a alors flambage.

Ce procédé est utilisé par N. Bowden et al.⁵¹ qui déposent un métal sur du PDMS expansé thermiquement recouvert d'une couche adhésive de Titane ou de Chrome. Ils forment alors des

⁴⁹ Nested self-similar wrinkling patterns in skins, K. Elfimenko et al., Nature Materials, 2005, 4, 293-297

⁵⁰ Ordering of spontaneously formed buckles on planar surfaces, W. Huck et al., Langmuir, 2000, 16, 3497-3501

⁵¹ Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer, N. Bowden et al., Nature, 1998, 393, 146-149

structures aléatoires ordonnées avec des longueurs d'onde de l'ordre de la dizaine de micromètres. Ils observent que plus ils chauffent fort et donc gonflent le PDMS, plus l'amplitude des rides augmente. Ils n'observent par contre aucun effet au niveau de la longueur d'onde. J.Y. Park et al.⁵² utilisent également le gonflement par la température afin de créer des rides aléatoires non pas en déposant une couche métallique mais en formant une couche SiO_x en surface du PDMS par une combinaison de plusieurs traitements UVO et plasma oxygène. Un autre procédé original utilisant la même technique est celui de T. R. Hendricks et I. Lee⁵³ qui utilisent un dépôt layer by layer de PAH/PAA précédé d'un traitement plasma afin de créer la couche rigide à laquelle ils font subir un recuit à 180°C. Celui-ci a pour effet de lier les couches PAH/PAA ensemble qui deviennent alors plus rigides et d'augmenter la surface développée du PDMS d'environ 20% (coefficient thermique d'expansion : $3 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Les rides aléatoires sont alors formées par refroidissement du système.

Le second procédé consiste à gonfler le PDMS grâce à un solvant pour lui faire subir une contrainte osmotique⁵⁴. Le solvant le plus utilisé est le toluène parce qu'il présente un bon rapport entre sa solubilité dans le PDMS et son coefficient d'expansion⁵⁵. Cependant d'autres solvants peuvent être utilisés. Nous pouvons citer le n-butyl acrylate utilisé notamment par E. P. Chan et J. Crosby⁵⁶ pour former des rides grâce à un traitement UVO ou l'éthanol utilisé par D. Breid et A. J. Crosby⁵⁷ pour former des rides sur des sphères grâce également à un traitement UVO. Dans tous les cas, lorsque le solvant s'évapore, le substrat se dégonfle, une contrainte compressive isotrope se crée et lorsqu'il dépasse une certaine limite, une instabilité élastique de surface se produit pour libérer cette contrainte en créant des rides à la surface⁵⁸. Il y a alors formation de rides aléatoires.

L'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude des rides est dépendante des mêmes paramètres vus précédemment pour des rides linéaires à savoir l'épaisseur de la couche rigide h , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν des deux couches (substrat et couche rigide) et la compression appliquée δ selon les équations suivantes : $\lambda \sim h \left(\frac{E_m}{E_p} \right)^{1/3}$ et $A \sim \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\delta}$.

c. Autres structures

Nous avons vu précédemment la formation de structures relativement simples créées par différentes techniques. Celles-ci laissent entrevoir la possibilité de créer des surfaces beaucoup plus complexes, toujours par flambage. Même si nous n'étudierons pas ces structures lors de cette thèse, nous pouvons donner quelques exemples de ces structures réalisées par différents groupes.

⁵² Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), J.Y. Park et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 677–684

⁵³ Wrinkle-Free Nanomechanical Film: Control and Prevention of Polymer Film Buckling, T. R. Hendricks et I. Lee, *Nano Letters*, 2007, 7 (2), 372-379

⁵⁴ Kinetic study of swelling-induced surface pattern formation and ordering in hydrogel films with depth-wise crosslinking gradient, M. Guvendiren et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 2044-2049

⁵⁵ Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, J. N. Lee et al., *Anal. Chem.* 2003, 75, 6544-6554

⁵⁶ Spontaneous formation of stable aligned wrinkling patterns, E. P. Chan et J. Crosby, *Soft Matter*, 2006, 2, 324-328

⁵⁷ Curvature-controlled wrinkle morphologies, D. Breid et A. J. Crosby, *Soft Matter*, 2013, 9, 3624-3630

⁵⁸ Kinetic study of swelling-induced surface pattern formation and ordering in hydrogel films with depth-wise crosslinking gradient, M. Guvendiren et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 2044-2049

En 1999, N. Bowden et al.⁵⁹ ont mis en évidence la formation d'une structure en étoiles en utilisant un PDMS recouvert d'une couche SiO_x et soumis à une contrainte thermique.

En 2007, P.C. Lin et S. Yang⁶⁰ utilisent une contrainte bi-axiale afin de former des structures en chevrons.

En 2010, D. C. Hyun et al.⁶¹ ont montré comment organiser différents polymères (couche rigide déposée par spin-coating et recuite) grâce à la formation de rides en utilisant plusieurs contraintes mécaniques dirigées dans des sens différents.

En 2011, H. Vandeparre et al.⁶² ont formé des motifs hexagonaux en formant des rides ayant une amplitude comparable à l'épaisseur de la couche rigide.

d. Résumé

Nous avons vu ici les différentes structures qu'il était possible d'obtenir par flambage à partir du substrat de base que nous avons le plus utilisé lors de cette thèse : le PDMS. Afin de modifier sa surface pour créer une fine couche rigide, une des méthodes les plus simples consiste à lui faire subir un traitement UVO ou plasma. En jouant sur différents paramètres dont le temps d'exposition au traitement et la contrainte appliquée, nous pouvons obtenir un large panel de morphologies à différentes échelles de la dizaine de nanomètres à la centaine de micromètres avec une amplitude et une longueur d'onde contrôlées. Nous allons maintenant nous intéresser à la création de ces surfaces et au contrôle de leur longueur d'onde et amplitude.

ii. Contrôle de la morphologie des structures formées

a. Protocoles expérimentaux

Comme nous l'avons vu précédemment, afin de créer des surfaces texturées par flambage, il est nécessaire d'avoir un système bicouche se composant d'une couche supérieure fine et rigide sur un substrat mou auquel une compression peut être applicable. Nous allons voir ici les différents protocoles que nous avons employés afin de réaliser ce système.

Transformation de la couche supérieure par UVO sous étirement

Les premières structures réalisées ont été faite grâce à un traitement UVO. Une fois le PDMS polymérisé, celui est découpé sous forme d'éprouvette de traction (**figure 24**), de façon à mieux répartir la contrainte et obtenir des rides plus homogènes sur toute la surface centrale.

⁵⁹ The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer, N. Bowden et al., Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 2557-2559

⁶⁰ Spontaneous formation of one-dimensional ripples in transit to highly ordered two-dimensional herringbone structures through sequential and unequal biaxial mechanical stretching, P.C. Lin et S. Yang, Applied Physics Letters, 2007, 90, 241903

⁶¹ Buckling-Assisted Patterning of Multiple Polymers, D. C. Hyun et al., Adv. Mater, 2010, 22, 2642–2646

⁶² Confined wrinkling: impact on pattern morphology and periodicity, H. Vandeparre et al., Soft Matter, 2011, 7, 6878–6882

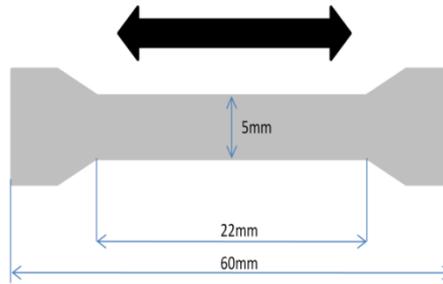


Figure 24 : Schéma de l'éprouvette permettant la découpe du PDMS

Une fois découpée, l'éprouvette est placée dans un étireur présenté sur la figure 25. Deux étireurs différents ont été développés lors de cette thèse. Le premier permettait d'étirer un seul échantillon tandis que le second pouvait étirer trois échantillons à la fois. Celui-ci a été très utile afin de créer les surfaces tests pour Saint-Gobain où 9 échantillons similaires devaient être réalisés.



Figure 25 : Systèmes permettant d'étirer un échantillon (g) ou trois échantillons à la fois (d)

Les surfaces sont alors étirées à la longueur voulue et l'ensemble est placé à l'intérieur de l'enceinte UVO, surélevé de 1cm pour être plus près de la lampe. La lampe a été mise en route 10min avant la manipulation afin qu'elle soit chaude.

Après traitement, la contrainte appliquée est doucement relâchée. La couche rigide est alors comprimée ce qui implique la formation d'une structure linéaire comme nous pouvons le voir sur la figure 26.

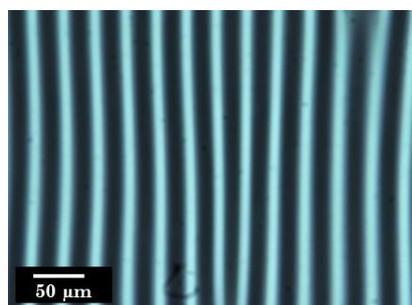


Figure 26 : Image microscope X20, traitement UVO 1h, étirement 25% ($\delta=20\%$)

Le procédé est résumé sur la figure 27.

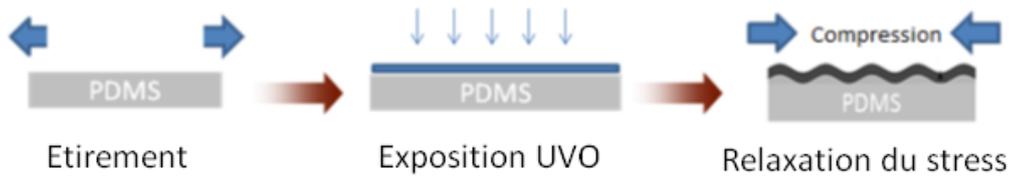


Figure 27 : Procédé de formation de rides linéaires par traitement UVO

Transformation de la couche supérieure par plasma sous étirement

Afin de créer des rides à une échelle plus petite, un traitement plasma est utilisé à la place du traitement UVO. Le procédé de fabrication est le même que précédemment : découpe de l'éprouvette, étirement, création d'une couche rigide en surface -par traitement plasma cette fois-ci-, relaxation de la contrainte.

Deux dispositifs expérimentaux « plasma » ont été utilisés. Le premier est un petit plasma de nettoyage. Il a été utilisé dans la plupart des expériences réalisées lors de cette thèse. Le traitement est exécuté selon le protocole suivant. Dans un premier temps un vide primaire jusqu'à 200 mTorr est effectué. Ensuite, nous faisons buller de l'oxygène dans la chambre plasma pendant 3 minutes environ avant de lancer un nouveau vide. Une fois que la pression atteint 200 mTorr, le plasma est lancé à la puissance maximale de l'appareil de 18W (Houwick Plasma EPC). Une fois le traitement terminé, la chambre est remise à pression atmosphérique. Le second dispositif utilisé est beaucoup plus puissant avec une puissance variable de 0 à 100W.

Comme nous le constatons sur la [figure 28](#), les rides obtenues sont linéaires et plus petites que celles obtenues lorsque nous effectuons un traitement UVO.

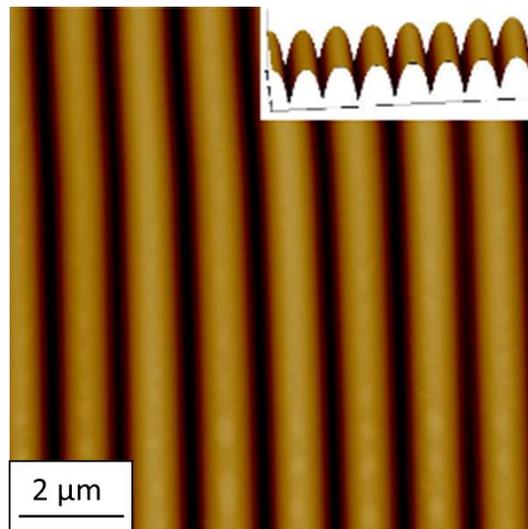


Figure 28 : Image AFM 10x10μm (500nm en hauteur), traitement plasma 30min, étirement 15%

Selon la longueur d'onde et l'amplitude de la structuration obtenue, la surface présente une irisation comme nous pouvons le voir sur la [figure 29](#).

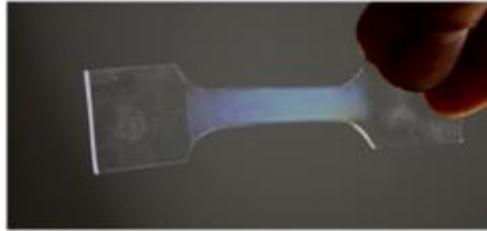


Figure 29 : Photographie d'une éprouvette ayant subi un traitement plasma sous étirement montrant l'irisation de la surface

L'oxydation par la méthode UVO ou plasma convertit la surface externe du PDMS en une couche rigide possédant une structure proche de la silice. Pour des étirements trop faibles, la surface reste plate et lisse. Lorsque nous dépassons la contrainte critique, la formation de rides dans une orientation privilégiée est observée. Le seuil critique change d'un échantillon à l'autre selon le temps d'exposition. Plus le temps d'exposition augmente, plus ce seuil diminue.

Transformation de la couche supérieure par plasma sous gonflement par solvant

Après avoir créé des surfaces ridées linéairement, nous avons voulu créer des surfaces ridées aléatoirement. Pour cela, il nous a fallu créer une contrainte compressive isotrope. Le PDMS a alors été gonflé grâce à un solvant. La figure 30 ci-dessous représente le taux de gonflement du PDMS en fonction de son paramètre de solubilité S dans différents solvants.

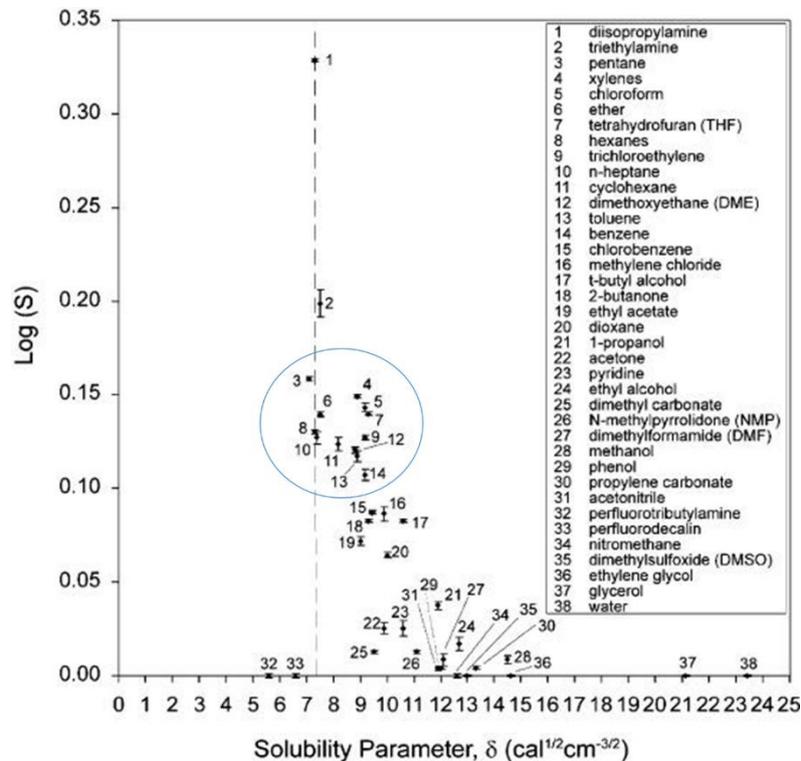


Figure 30 : Taux de gonflement du PDMS en fonction du paramètre de solubilité pour différents solvants⁶³

⁶³ Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, J. N. Lee et al., Anal. Chem. 2003, 75, 6544-6554

A la vue des différents solvants permettant un bon ratio entre taux de gonflement et solubilité, le toluène (13) semble être l'un des meilleurs candidats et c'est donc celui que nous avons utilisé tout au long de cette thèse pour générer les surfaces aléatoires.

Trois procédés ont été testés.

Le premier consiste tout simplement à immerger l'échantillon un certain temps dans le solvant et à lui faire subir un traitement plasma.

Le second consiste à exposer l'échantillon à des vapeurs de toluène grâce au système présenté sur la [figure 31](#) ci-après et à lui faire subir ensuite un traitement plasma. Dans ce système, le niveau de toluène est maintenu constant afin d'avoir une pression de vapeurs en toluène constante. Les vapeurs rentrent en contact d'un seul côté puis diffuse et gonfle le PDMS en fonction du temps.

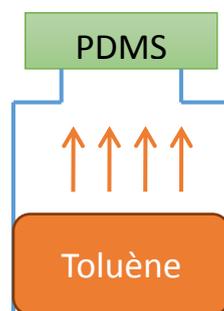


Figure 31 : Schéma du système permettant de gonfler le PDMS par des vapeurs de toluène

Le protocole pour le plasma est le même que celui pour les rides linéaires à la différence que le vide n'est réalisé que jusqu'à 300 mTorr afin de ne pas extraire tout le solvant à l'intérieur de l'échantillon. Les variations de pression à l'intérieur permettent un gonflement/dégonflement de l'échantillon qui subit une compression : il y a alors flambage.

Le dernier procédé consiste à utiliser un échantillon de PDMS « mère » plongé dans du toluène durant exactement 5 minutes, de le faire sécher 20 minutes sous hotte à 23°C et de lui faire subir un traitement plasma oxygène en même temps que des échantillons de PDMS « filles » (PDMS brut). Lors de ce traitement, le solvant encore contenu dans l'échantillon « mère » pénètre dans les échantillons « filles » qui subissent également une contrainte osmotique. Cette technique est simple à utiliser et permet de réaliser un grand nombre d'échantillons en même temps mais dépend pour beaucoup de la quantité de toluène encore contenu dans l'échantillon « mère » et de la température de la pièce qui influe directement sur la vitesse d'évaporation du solvant lorsque l'échantillon « mère » est séché sous hotte juste avant de subir le traitement plasma. Le contrôle de la longueur d'onde et de l'amplitude obtenue est alors très difficile et un abaque n'a pas pu être réalisé.

Cependant, les trois procédés génèrent des rides aléatoires comme nous le voyons sur la [figure 32](#). Selon la longueur d'onde et l'amplitude de la structuration obtenue, la surface présente ou non une irisation (longueur d'onde dans l'UV-visible).

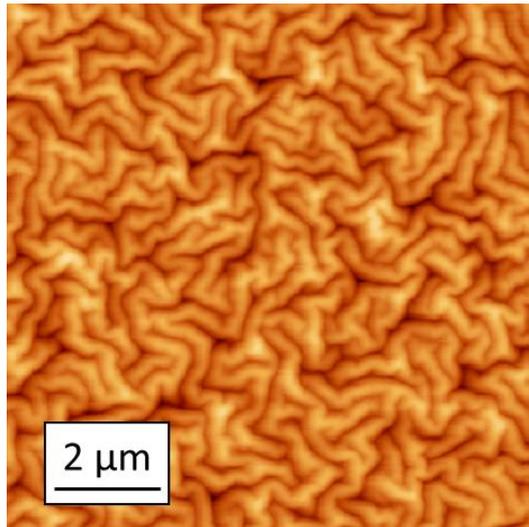


Figure 32 : Image AFM 10x10μm en hauteur (250nm), traitement plasma d'un PDMS gonflé par immersion dans toluène (A=70nm, λ=800nm)

Transformation de la couche supérieure par plasma micro-onde sous gonflement par échauffement

L'échantillon de PDMS est ici découpé sous différentes formes et placé dans un tube permettant de faire le vide à environ 10^2 Pa. Une fois le vide effectué, l'ensemble est placé dans un four micro-onde de cuisine. Celui-ci est alors lancé à puissance standard (800W). Un plasma micro-onde apparaît alors impliquant un fort échauffement local du PDMS et donc son gonflement. La durée du traitement est comprise entre 5 à 10 secondes. Une fois le PDMS refroidi, il dégonfle et diverses structures apparaissent sur l'échantillon avec des zones aléatoires et d'autres zones en chevrons comme nous pouvons le voir sur la figure 33 (g et m). Une nano-structuration est également observé à petite échelle sous la microstructure principale (figure 33 d).

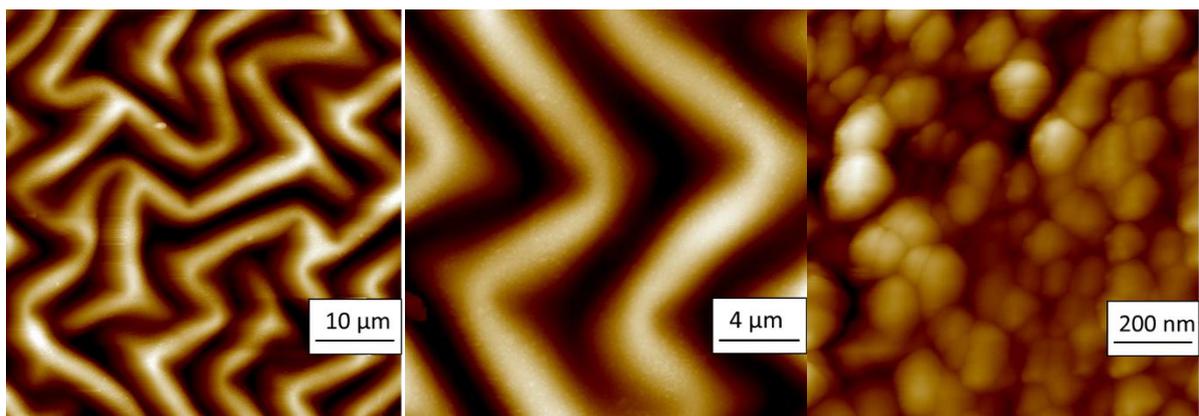


Figure 33 : Images AFM 50x50μm (g), 20x20μm (m) et 1x1μm (d) d'un PDMS ayant subi un traitement micro-onde. Hauteur 2μm (g et m) et 100nm (d)

Aucune véritable étude concernant le contrôle des paramètres de ces structures n'a été effectuée par manque de temps mais il semblerait que la forme de l'éprouvette et de l'enceinte permettant de faire le vide, la puissance du plasma et sa position par rapport à l'arrivée des ondes

aient une influence importante sur la morphologie de la structure obtenue. Les propriétés résultantes en mouillage seront résumées dans la [partie 3](#).

Dépôt d'une couche rigide polystyrène (PS) sous étirement

Comme nous l'avons vu dans la première partie, une autre manière de former un système bicouche avec une couche supérieure rigide est de la déposer directement sur le PDMS.

Pour cela, nous avons utilisé une couche de PS qui a préalablement été obtenue sur un wafer de silicium ([chapitre 2.III.iii.a.](#)) par spin coating. Cette couche est transférée sur l'eau puis sur le PDMS étiré. Lorsque le système est compressé, la formation de rides linéaires est observée comme nous pouvons le voir sur la [figure 34](#).

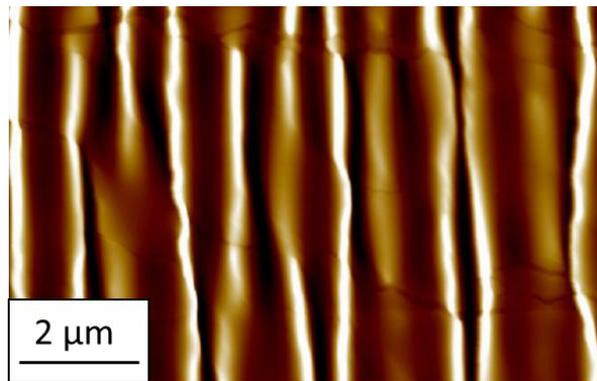


Figure 34 : Image AFM 20x15µm (500nm en hauteur) de 70nm de PS déposé sur du PDMS et compressé à 22%

La formation des rides observées n'est pas vraiment régulière sans doute à cause du film de PS déposé de façon non homogène à la surface du PDMS. Un recuit avant compression autour de 120°C (>T_g du PS) pourrait peut-être favoriser une formation de rides plus homogènes.

Maintenant que nous avons vu comment former les rides, nous allons faire varier les différents paramètres afin de contrôler la longueur d'onde et l'amplitude des rides afin d'incorporer par la suite facilement des nano-objets dans cette texture.

b. Structures linéaires

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux structures linéaires créées grâce à un traitement plasma ou UVO. Comme nous l'avons vu dans le [chapitre 2.II.i.a.](#), la longueur d'onde et l'amplitude de ces structures sont contrôlées par différents paramètres dont la durée du temps de traitement agissant sur l'épaisseur, la dureté de la couche supérieure et la contrainte de compression appliquée. Les résultats obtenus, après variation de ces paramètres, sont exposés ci-après.

Contrôle de λ et A par traitement UVO

La détermination des paramètres est détaillée dans l'[annexe 1.2](#).

La compression est calculée suivant l'équation suivante :

$$\delta = \frac{L_0 - L}{L_0}$$

avec δ la compression, L_0 la longueur initiale, et L la longueur étirée.

Les mesures sont effectuées au minimum sur trois échantillons différents à trois endroits différents et nous prenons la moyenne des différentes mesures. Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence du temps d'UVO. Les résultats sont reportés sur les figures 35 et 36.

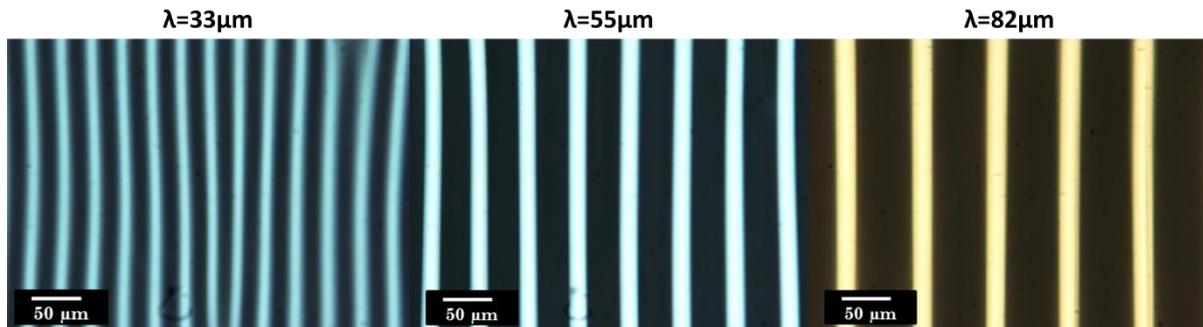


Figure 35 : Images obtenues par microscopie optique de rides formées par traitement UVO sous une compression de 20% pendant 1h (g), 2h (m) et 3h (d)

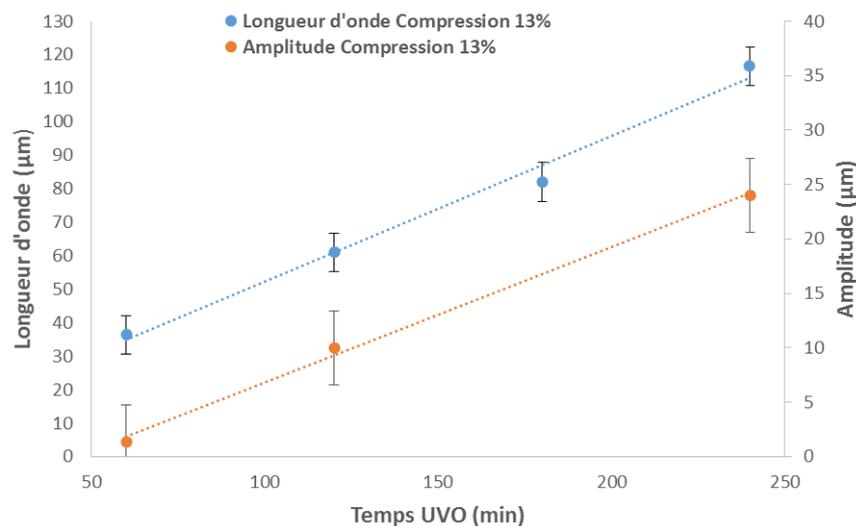


Figure 36 : Influence du temps d'UVO sur la longueur d'onde et l'amplitude

Sur ces figures, nous constatons une augmentation régulière de la longueur d'onde avec le temps d'irradiation. En effet, plus le temps d'UVO augmente, plus une couche rigide et épaisse en surface est créée. Cette observation est en accord avec l'équation $\lambda \sim h \left(\frac{E_m}{E_p}\right)^{1/3}$ que nous avons vu dans le chapitre 2.II.i.a. Comme l'influence du module élastique de la couche évolue en racine cubique et que nous observons une augmentation plutôt linéaire, nous pouvons en déduire que le temps d'irradiation a plus d'influence sur l'épaisseur h de la couche formée que sur la rigidité de celle-ci.

Nous constatons également une augmentation régulière de l'amplitude. Comme précédemment, cette observation est en accord également avec l'équation $A \sim \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\delta}$ qui montre une proportionnalité entre amplitude et longueur d'onde, la compression étant maintenue constante dans ces expériences.

Ces résultats sont en accord avec de nombreux travaux^{64,65}.

Dans un second temps, nous avons regardé l'influence de la compression, les résultats sont présentés sur la **figure 37**.

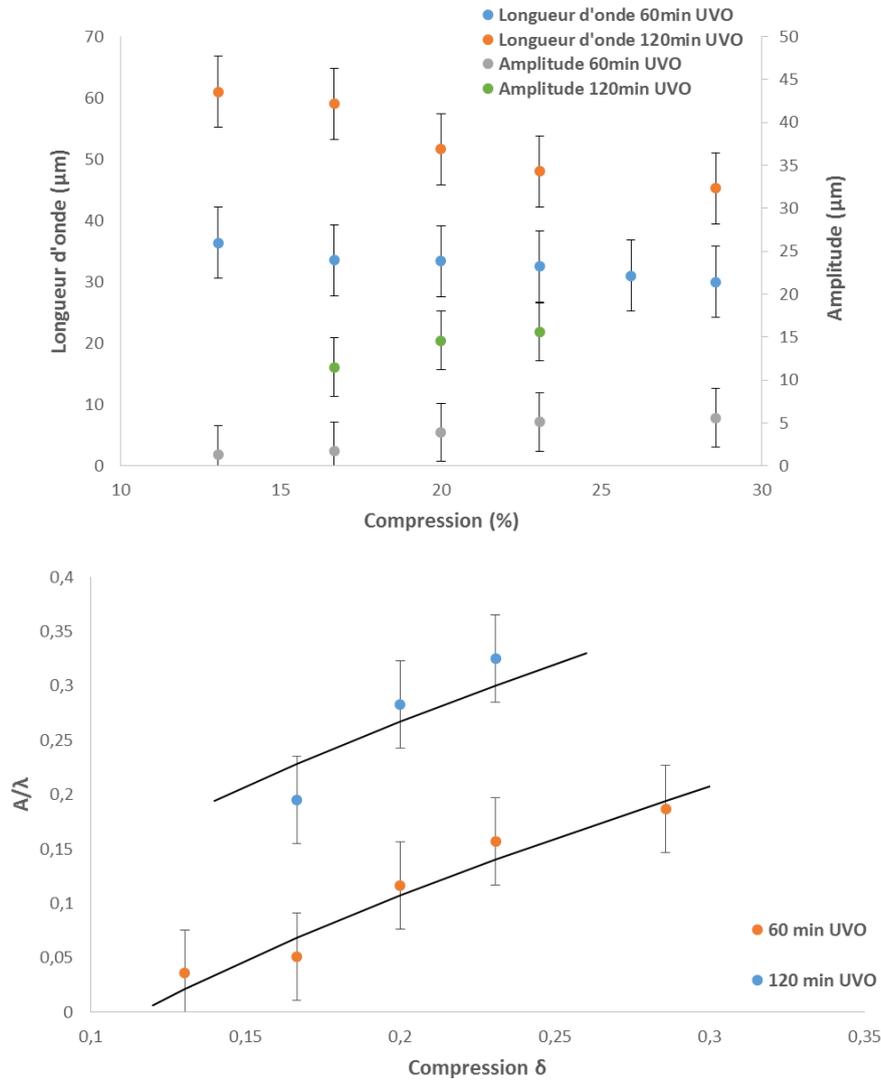


Figure 37 : Influence de la compression sur la longueur d'onde et l'amplitude

Finalement, nous retrouvons que A/λ est proportionnel à $\sqrt{\delta}$ (**figure 37 b**) ce qui est en accord avec l'équation $A \sim \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\delta}$. Pour différents temps d'irradiation, nous constatons une faible diminution de la longueur d'onde et une légère augmentation de l'amplitude avec la compression. Ce phénomène a été expliqué par F. Brau et al. en 2010⁶⁶. Ils ont montré que cette évolution n'était pas liée à la nature du système étudié mais à la géométrie du processus de formation des rides qui se forment selon le modèle de l'accordéon.

⁶⁴ Theorie of buckling and postbuckling behavior of elastic structures, B. Budiansky, Adv. Appl. Mech, 65, 1974

⁶⁵ Physical self-assembly of microstructures by anisotropic buckling, P. You et al., Adv. Mater., 2002, 14(19), 1383-1387

⁶⁶ Multiple-length-scale elastic instability mimics parametric resonance of nonlinear oscillators, F. Brau et al., 2010

Contrôle de λ et A par traitement plasma O_2

La détermination des paramètres est détaillée dans l'annexe 1.3.

L'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps de plasma sont présentées sur la figure 38.

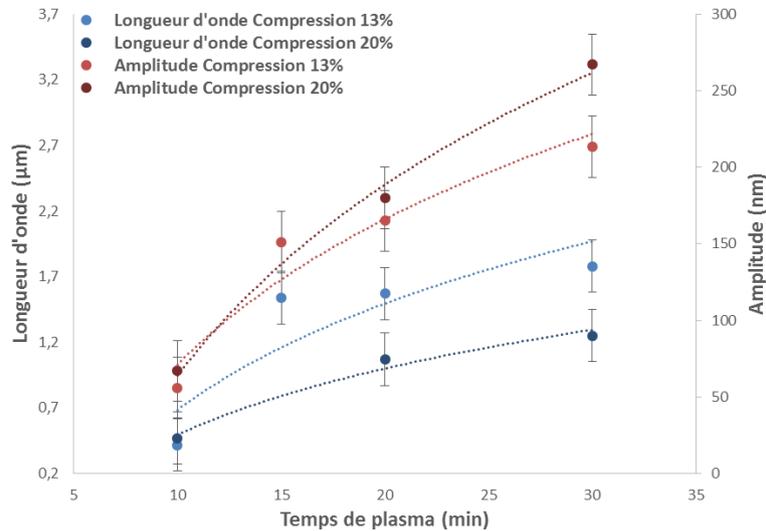


Figure 38 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps de plasma

Nous constatons que la longueur d'onde et l'amplitude augmentent avec le temps d'exposition au plasma, ce qui est en accord avec l'évolution qui peut être déduite des équations vues précédemment $\lambda \sim h \left(\frac{E_m}{E_p}\right)^{1/3}$ et $A \sim \frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\delta}$. Dans le chapitre 1.II.iv.b, nous avons vu que l'évolution de l'épaisseur h n'était pas linéaire et devenait constante pour les longs temps d'exposition. Nous avons vu également que nous avons un gradient en épaisseur de la composition de la couche et donc des propriétés mécaniques de celle-ci (module d'Young E_m). Finalement, plus le traitement plasma est important, plus la modification se fait en profondeur. Contrairement à un traitement UVO où nous observons une influence du temps de traitement sur l'évolution du module d'Young très faible, ici, avec un traitement plasma, à la fois l'épaisseur de la couche et sa rigidité sont modifiées.

Nous observons également que les échantillons traités avec l'UVO montrent des longueurs d'onde beaucoup plus importantes que ceux traités au plasma. L'épaisseur affectée par le traitement UVO est donc plus importante que pour le plasma.

L'effet de la compression a également été étudié et est présentée sur la figure 39.

Tout comme en UVO, on observe une légère augmentation de l'amplitude et une diminution de la longueur d'onde avec un rapport A/λ qui évolue en $\sqrt{\delta}$.

L'évolution de ces structures dans le temps a également été étudiée. Celles-ci présentent une longueur d'onde et une amplitude constantes avec le temps.

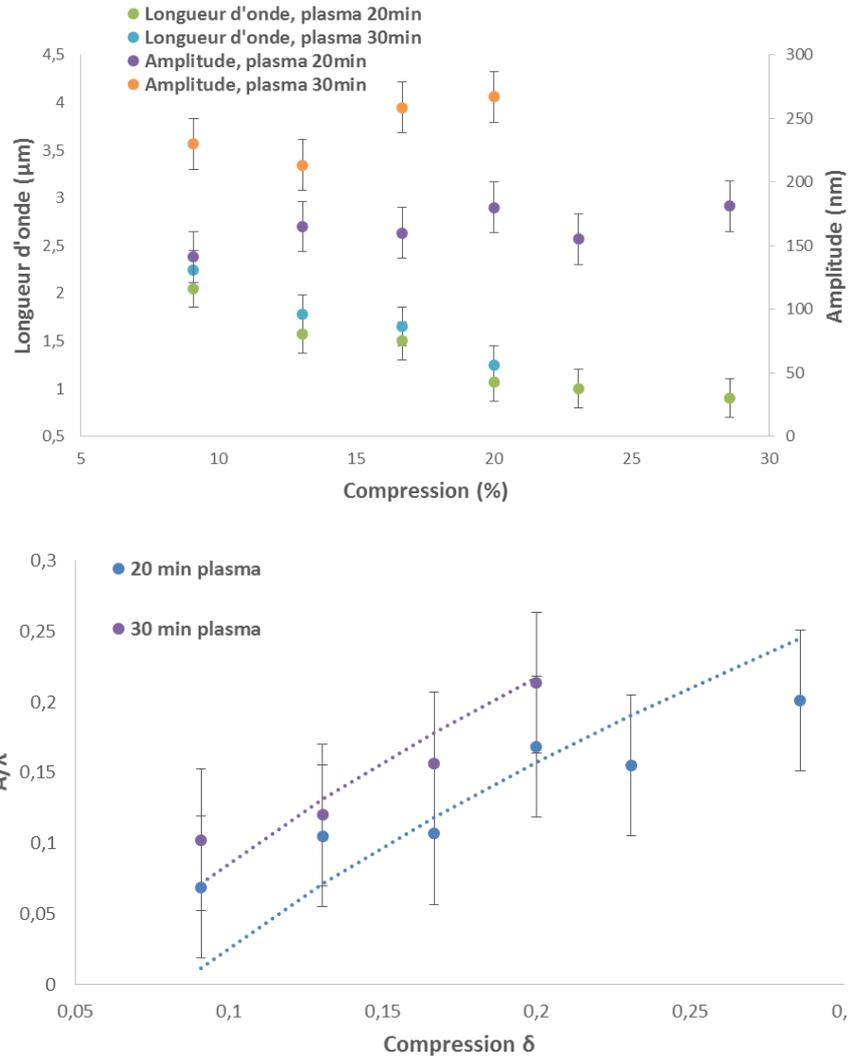


Figure 39 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction de la compression

Conclusion

Grâce à cette étude, nous avons vu que nous pouvions obtenir facilement aussi bien des rides linéaires submicrométriques que submillimétriques avec des longueurs d'ondes et des amplitudes contrôlables (figure 40). Le plasma oxygène, connu pour causer des changements chimiques proches de la surface⁶⁷, agit sur une plus faible épaisseur qu'un traitement UVO qui induit des scissions de chaînes et de la réticulation sur une plus grande épaisseur⁶⁸. Ceci implique l'obtention de longueurs d'onde et d'amplitudes de rides formées beaucoup plus importantes avec un traitement UVO.

Cependant, quel que soit le traitement utilisé, la longueur d'onde et l'amplitude augmentent avec le temps d'irradiation : la couche supérieure devient plus épaisse et plus rigide.

La modification de cette couche se fait néanmoins différemment selon l'utilisation d'un traitement plasma ou UVO. En effet, d'une part, le PDMS est modifié beaucoup plus en profondeur

⁶⁷ Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques, H. Hillborg et al., Polymer, 2000, 41, 6851

⁶⁸ Improved Surface Wettability of Polyurethane Films by Ultraviolet Ozone Treatment, P. Kuang et al., Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118, 3024

par un traitement UVO, amenant à la formation de rides beaucoup plus grandes que pour le traitement plasma. D'autre part, nous avons vu qu'avec un traitement UVO, une augmentation linéaire de la longueur d'onde avec le temps d'exposition est obtenue, suggérant une évolution linéaire de l'épaisseur du film et une très faible variation de la rigidité de la couche avec le temps d'exposition. Au contraire, avec un traitement plasma, l'évolution de la longueur d'onde avec le temps d'exposition n'est pas linéaire. Comme nous avons étudié dans le [chapitre 1.II.iv.b](#) l'évolution de la composition de la couche en fonction du temps de plasma, nous pouvons associer majoritairement l'évolution de cette longueur d'onde à l'augmentation de l'épaisseur mais, également, à une modification du module d'Young.

Nous avons également observé l'influence du taux de compression : notre « étireur » ne nous permettant pas de faire de grands étirements, les évolutions sont relativement faibles. Plus le taux de compression augmente, plus la longueur d'onde diminue et plus l'amplitude augmente.



Figure 40 : Gamme des longueurs d'onde et amplitudes obtenues

Il est à noter qu'à la fin de cette thèse, nous avons également utilisé un nouveau système de traitement plasma, beaucoup plus puissant, permettant de produire des rides plus importantes. La précision et la reproductibilité des mesures sont nettement meilleures que celles qui ont pu être obtenues jusqu'ici ([annexe 1.4](#)).

c. Structures aléatoires

Nous allons maintenant nous intéresser aux structures aléatoires créées grâce à un traitement plasma. Comme précédemment, nous allons voir comment nous pouvons faire varier la longueur d'onde et l'amplitude de ces structures afin de pouvoir les contrôler, étape nécessaire avant de pouvoir « décorer » ces structures avec des nano-objets.

Comme nous l'avons vu dans le [chapitre 2. II. i. b.](#), trois procédés sont utilisés pour gonfler le PDMS. Nous allons nous intéresser ici aux deux approches permettant un contrôle précis de A et λ .

La première consiste à immerger l'échantillon quelques secondes dans le PDMS.

L'épaisseur des échantillons utilisés est maintenue constante autour de 1,4mm et le temps d'exposition au plasma est de 20min.

Lors de cette expérience, nous avons mesuré le pourcentage de toluène présent dans l'échantillon avant et après traitement plasma. Comme le montre la [figure 41](#), la quantité de toluène présente dans l'échantillon avant traitement plasma évolue de façon linéaire avec le temps d'immersion : plus l'échantillon est laissé au contact de toluène, plus le toluène a le temps de pénétrer dans l'échantillon. Cependant, après traitement plasma, la quantité de toluène présente semble se rapprocher de 0 quelle que soit la quantité présente au début : en faisant le vide, tout le toluène contenu dans le PDMS est extrait, déclenchant une compression de la couche durant le traitement.

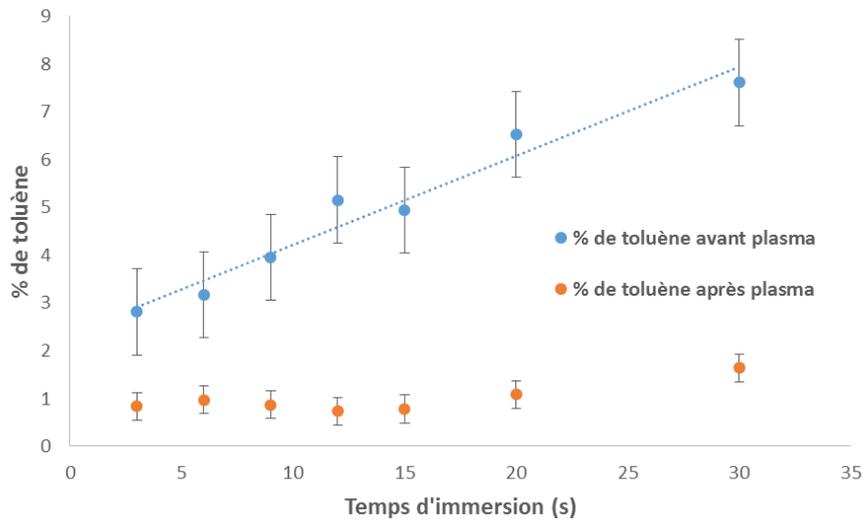


Figure 41 : Quantité de toluène présent dans le PDMS avant et après plasma en fonction du temps d'immersion

Nous avons ensuite voulu voir si le taux de compression (associé au gonflement et donc à la quantité de toluène présente dans le PDMS) avait une influence sur la longueur d'onde et l'amplitude comme c'est le cas pour une compression mécanique. Les résultats sont exposés sur la figure 42.

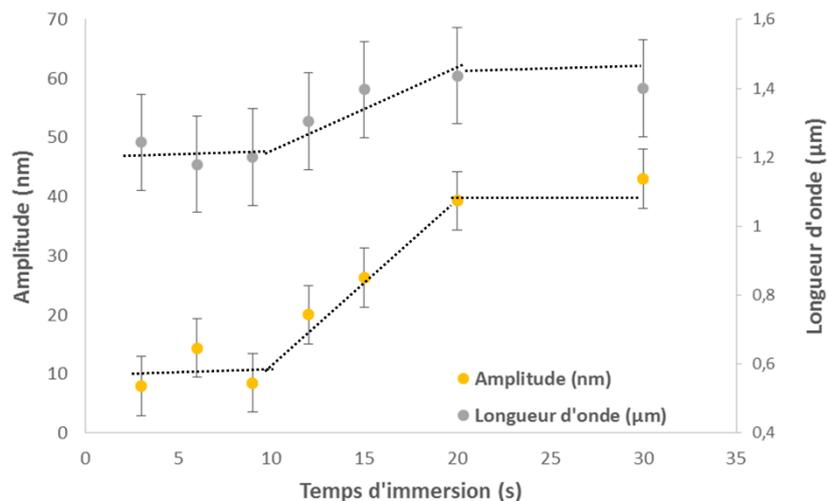


Figure 42 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps d'immersion

Nous constatons une augmentation de l'amplitude avec le gonflement, comme c'était le cas pour une contrainte linéaire⁶⁹. Il semblerait qu'une augmentation de la longueur d'onde soit également observée alors que nous avons constaté une diminution dans le cas d'une contrainte mécanique linéaire. Dans la littérature, une diminution de la longueur d'onde avec la contrainte appliquée est également reportée⁷⁰. Cette différence peut être expliquée par le processus de formation des rides qui n'est pas tout à fait similaire.

⁶⁹ Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer, N. Bowden et al., Nature, 1998, 393, 146-149

⁷⁰ Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), J.Y. Park et al., Soft Matter, 2010, 6, 677-684

Dans notre cas, nous observons trois comportements différents selon la quantité de toluène absorbée. Si elle est faible, il n'y a aucune influence sur les paramètres de la structure formée. Nous avons ensuite une augmentation de l'amplitude qui varie comme la longueur d'onde. Enfin, un dernier plateau est observé où la quantité de toluène absorbé ne semble plus faire varier les paramètres de la structure : la surface modifiée par le traitement plasma est sans doute saturée de toluène.

Il faut néanmoins tenir compte du fait que ce procédé reste difficile à contrôler : l'immersion se fait en quelques secondes, le temps de séchage (entre le moment où l'échantillon est retiré de la solution et où il subit le plasma) est difficilement contrôlable de même que la température extérieure. Le second procédé utilisé nous a donné des résultats plus reproductibles.

Il consiste à exposer le PDMS à des vapeurs de toluène. Comme précédemment, l'épaisseur des échantillons utilisés pour cette expérience est maintenue constante (~1,4mm) et le temps d'exposition au plasma est de 20min. Nous avons également mesuré le pourcentage de toluène présent dans l'échantillon avant et après traitement plasma (figure 43).

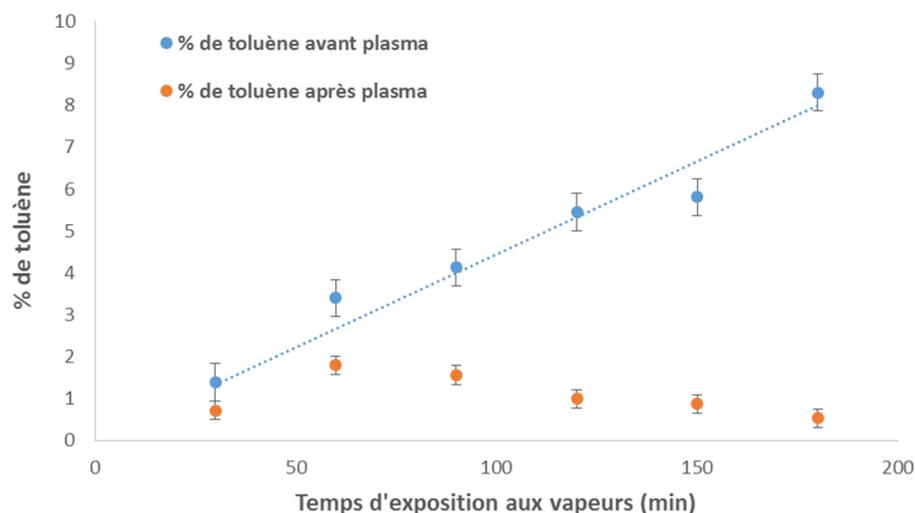


Figure 43 : Quantité de toluène présent dans le PDMS avant et après plasma en fonction du temps d'exposition aux vapeurs

Comme lorsque le PDMS est immergé, la quantité de toluène présente dans l'échantillon avant traitement plasma évolue de façon linéaire avec le temps d'exposition aux vapeurs ; nous avons alors un processus diffusif proportionnel à t . Après traitement plasma, la quantité de toluène présente diminue fortement mais semble rester un peu supérieure à ce que nous avons observé pour des échantillons immergés, alors qu'elle était inférieure avant traitement plasma. Il est possible que lorsqu'un échantillon est immergé, le toluène commence par diffuser fortement en surface alors que lorsqu'il subit des vapeurs, le toluène pénètre plus profondément dans le matériau et donc qu'il soit plus difficile à extraire. Le moteur à perméation est différent (figure 44).

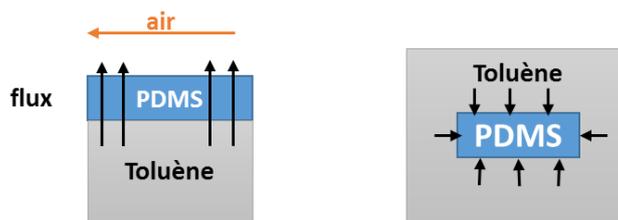


Figure 44 : Diffusion du toluène pour un échantillon exposé aux vapeurs (g) et pour un immergé (d)

L'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude est exposée sur la figure 45 ci-dessous.

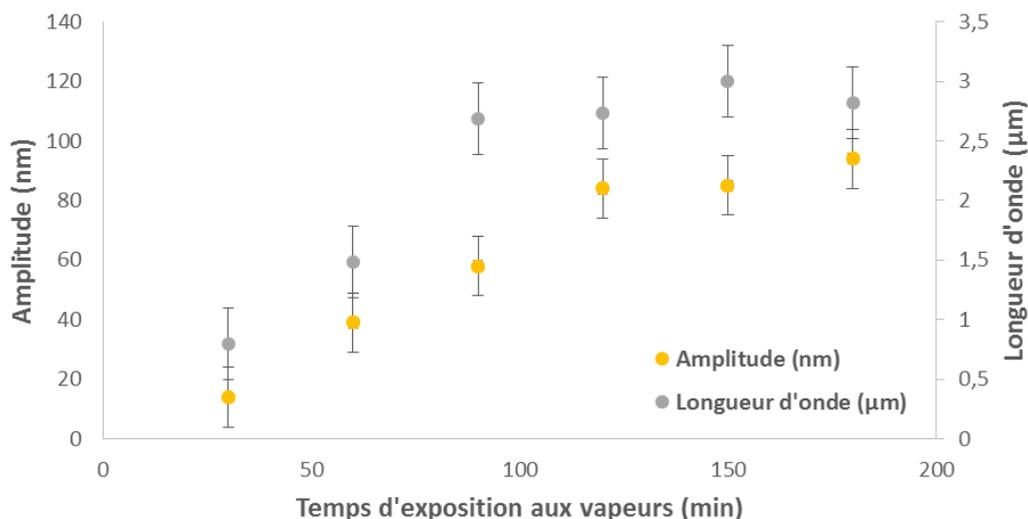


Figure 45 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps d'exposition aux vapeurs

Nous constatons également une augmentation de ces deux paramètres, en fonction du temps d'exposition aux vapeurs et donc du gonflement du PDMS. Cette évolution, contrairement à la précédente est croissante monotone. Une remarque intéressante est que les longueurs d'onde obtenues par ce procédé sont un peu plus importantes que celles obtenues par la méthode d'immersion alors qu'ils contiennent approximativement la même quantité de toluène absorbé avant traitement plasma. Comme nous venons de le voir, une possible explication à ces différences notables est la différence de pénétration des vapeurs au sein du matériau : il semblerait que le toluène pénètre plus profondément dans le PDMS lorsqu'il est exposé à des vapeurs que lorsqu'il est immergé. Il mettrait donc plus longtemps à s'échapper du PDMS et permettrait la création de plus grandes longueurs d'onde. Le processus de formation de rides semble dépendre de la quantité de toluène présente et de l'épaisseur pénétrée.

Les expériences suivantes sont réalisées par la méthode « vapeur » du fait de la plus grande gamme de longueur d'onde obtenue, du meilleur contrôle de la quantité de toluène absorbé (même si celle-ci est dépendante des conditions extérieures telles que l'humidité et la température) et de résultats plus reproductibles.

Nous avons alors regardé l'influence du temps de plasma. Les échantillons utilisés ont une épaisseur d'environ 1,6mm et ont subi 90min d'exposition aux vapeurs de toluène. Les résultats sont exposés sur la figure 46.

De façon similaire aux rides linéaires ([chapitre 2.II.ii.b](#)), la longueur d'onde et l'amplitude augmentent avec le temps de plasma. Elles sont proportionnelles à l'épaisseur et à la rigidité de la couche d'oxyde qui augmentent avec le temps de plasma ([chapitre 1.II.iv.b](#)).

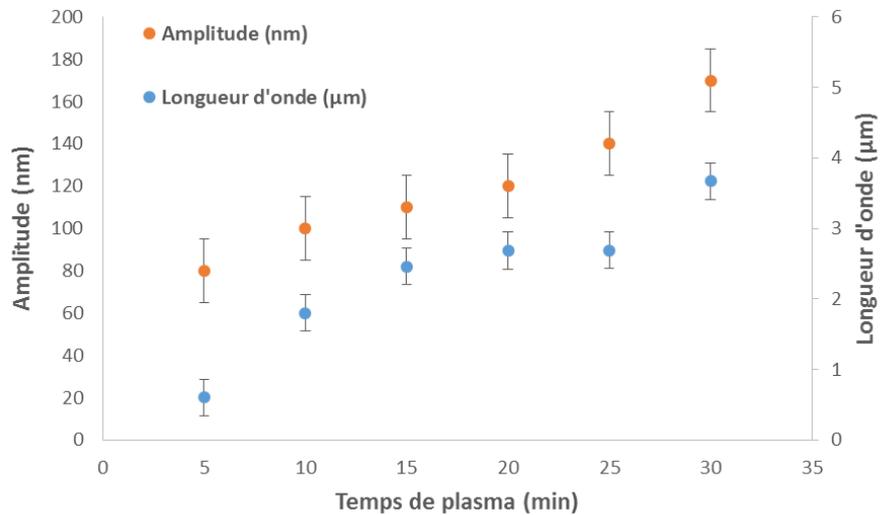


Figure 46 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps de plasma

Nous notons également qu'à partir d'un traitement de 20min de plasma, il apparaît une double structuration ([figure 47](#)), avec une petite longueur d'onde qui reste constante autour de 300nm environ. Nous pouvons penser qu'au-delà de 20min, un échauffement du support se produit engendrant une compression supplémentaire d'origine thermique.

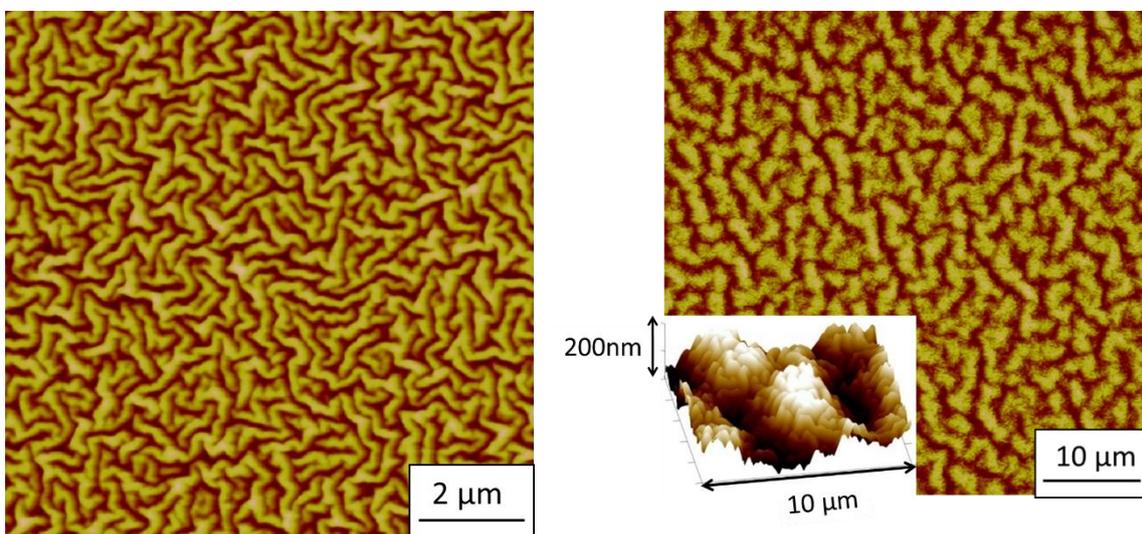


Figure 47 : Images AFM 10x10μm (140nm en hauteur) (g) et 50x50μm (350nm en hauteur) (d) d'un échantillon ayant subi 90min d'exposition aux vapeurs de toluène et 5min de plasma (g) et 20min de plasma (d)

Cette double longueur d'onde (avec une petite longueur d'onde à 300nm) a également été observée par J.Y. Park et al.⁷¹ lorsqu'ils effectuaient plusieurs traitements plasma consécutifs.

⁷¹ Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), J.Y. Park et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 677–684

d. Réalisation de surfaces multi-périodiques

Ayant réalisé des structures à différentes échelles, nous nous sommes demandés si nous pouvions combiner les différents traitements afin de créer une double structuration.

Combinaison d'une double structure linéaire

Une façon très simple et très rapide de créer des doubles rides a été mise en évidence par F. Brau et al.⁷² ils ont montré qu'au-dessus d'un certain seuil de compression, une instabilité permettait de doubler la longueur d'onde en créant une double périodicité. Nous avons donc créé quelques surfaces en utilisant ce principe (figure 48) ; cependant notre étireur ne nous permettant pas d'étirer suffisamment, cette approche a peu été utilisée.

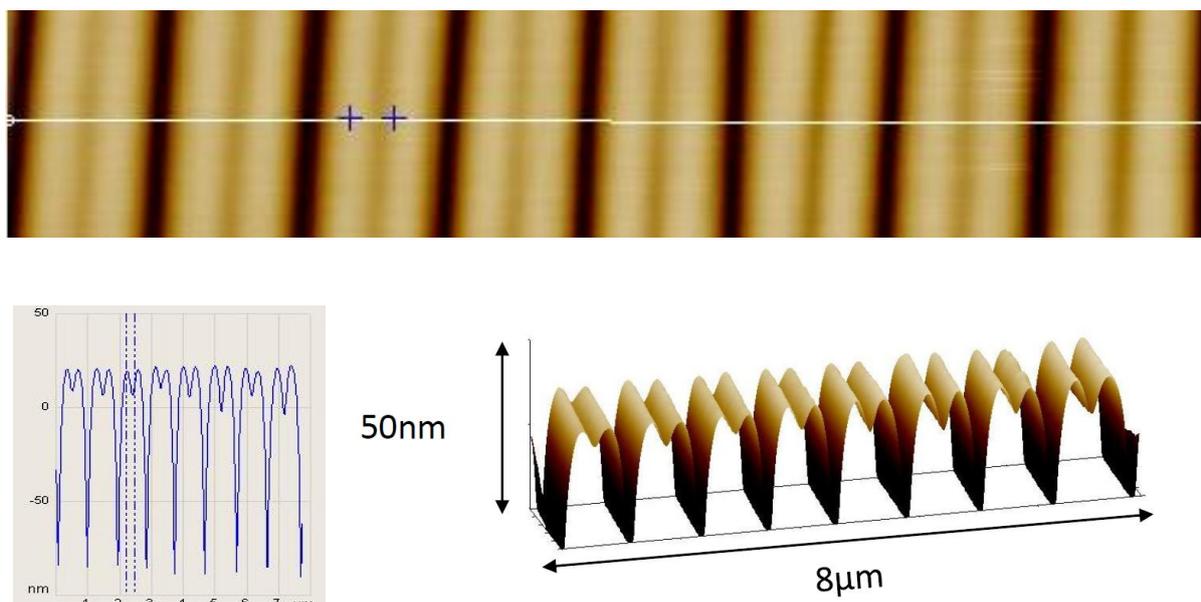


Figure 48 : Instabilité créée par un fort taux de compression observée par AFM 8x2µm (150nm en hauteur)

Une autre façon de créer une double période a été mise en place par M. W. Moon et A. Vaziri⁷³ qui utilisent deux traitements plasma consécutifs pour fabriquer la double structuration. Pour cela, le PDMS est fortement étiré. Ensuite, il subit un premier traitement puis une compression (sans aller jusqu'à sa longueur initiale). Pour finir, il subit un second traitement et une compression jusqu'à sa longueur initiale. Une double structuration apparaît alors (figure 49 h). Nous pouvons contrôler la longueur d'onde de celle-ci en faisant varier le temps de plasma des deux traitements et le taux de compression.

Nous avons étendu cette méthode en réalisant un traitement UVO et un traitement plasma afin d'avoir deux périodicités très différentes (figures 49 b).

⁷² Multiple-length-scale elastic instability mimics parametric resonance of nonlinear oscillators, F. Brau et al., 2010

⁷³ M. W. Moon et A. Vaziri, Surface modification of polymers using a multi-step plasma treatment, Scripta Materialia, 2009, 60(1), 44-47

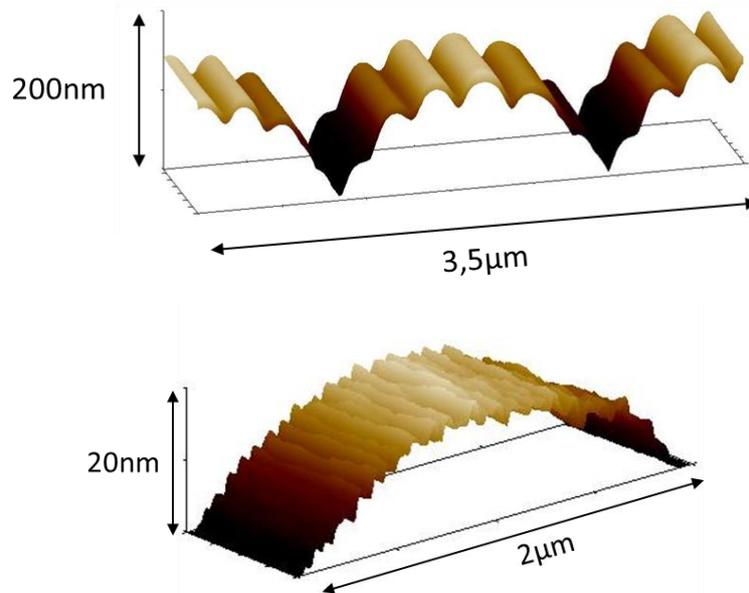


Figure 49 : Images AFM 3D d'un échantillon ayant subi deux traitements plasma (h) $\lambda_1 \sim 2,2 \mu\text{m}$, $A_1 \sim 240 \text{nm}$ et $\lambda_2 \sim 0,37 \mu\text{m}$, $A_2 \sim 50 \text{nm}$ et un traitement UVO puis un traitement plasma (b) $\lambda_1 \sim 20 \mu\text{m}$, $A_1 \sim 1 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 \sim 0,65 \mu\text{m}$, $A_2 \sim 5 \text{nm}$

Combinaison de structures linéaire et aléatoire

Nous avons également réalisé des doubles structures linéaire/aléatoire en gonflant le PDMS grâce une immersion dans le toluène avant de lui faire subir un étirement sous traitement plasma. Nous obtenons alors une petite structuration aléatoire ($\lambda \sim 0,2 \mu\text{m}$ et $A \sim 30 \text{nm}$) sur une plus grande structuration linéaire ($\lambda \sim 2,5 \mu\text{m}$ et $A \sim 600 \text{nm}$) (figure 50).

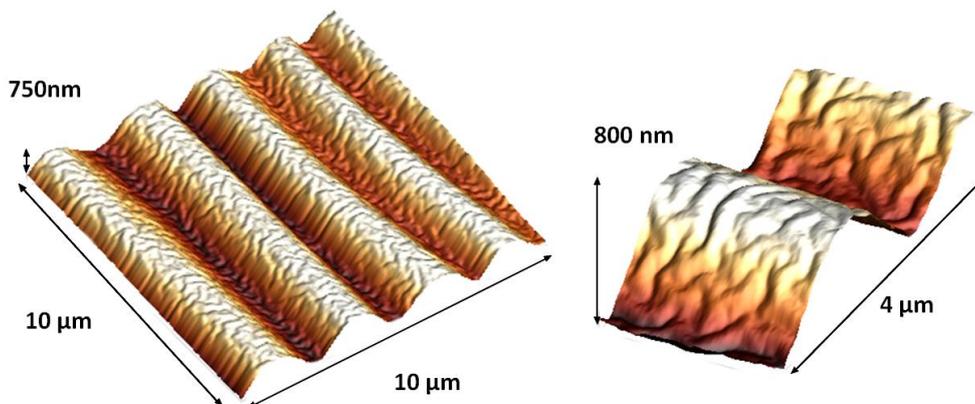


Figure 50 : Image AFM 3D 10x10 μm (600nm en hauteur) d'un échantillon ridé à la fois linéairement et aléatoirement

e. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre comment former des structures linéaires et aléatoires à différentes échelles sur PDMS en contrôlant la longueur d'onde et l'amplitude des rides. Les résultats de nos expériences d'étirement ou de gonflement d'un film de PDMS traité à l'UVO ou en plasma indiquent tous une augmentation de ces deux paramètres en fonction du temps d'irradiation. Ce contrôle de la longueur d'onde et de l'amplitude des rides va nous permettre d'incorporer des nano-objets au sein de cette texture submicronique de surface. Ceci sera abordé dans le troisième chapitre.

En étudiant la structuration du PDMS, nous nous sommes rendu compte qu'il était aisé de fabriquer des structures similaires sur un substrat polystyrène (PS). Celui-ci ayant été utilisé dans cette thèse, il nous a semblé intéressant de le texturer également et de l'étudier d'un point de vue optique. Nous allons donc voir maintenant plus succinctement nos résultats de structuration sur le PS.

III. Sur PS

Le polystyrène, comme le PDMS est un polymère (figure 51) transparent et vitreux à température ambiante.

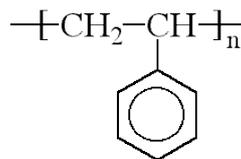


Figure 51 : Formule du polystyrène

Partant du même principe que pour le PDMS, il est donc possible de structurer le PS par flambage, lorsqu'une fine couche rigide à sa surface est générée puis soumise à une contrainte compressive.

i. Modification de la surface

Nous étudierons ici uniquement les surfaces modifiées par un traitement UVO. Le polystyrène est très souvent spin-coaté sur un wafer de silicium à partir d'une solution de polystyrène à quelques pourcents massiques dans le toluène (solvant θ pour que les interactions polymères/polymères soient du même ordre que les interactions polymères/solvant). Il subit ensuite un traitement UVO. Ce traitement est le plus utilisé et permet la création d'une couche rigide en surface par l'augmentation de la concentration d'oxygène due à la réticulation des chaînes polymères et à des réactions d'oxydation se produisant à la surface⁷⁴.

ii. Application de la contrainte : formation des rides

Deux contraintes différentes sont principalement utilisées pour former un motif à la surface du PS : une contrainte osmotique due à la diffusion du solvant dans la membrane et une contrainte thermique. La formation des rides repose sur le même principe que pour le PDMS⁷⁵.

a. Structures linéaires et aléatoires

Comme précédemment, des structures linéaires et aléatoires sont facilement formées sur le PS par l'application d'une contrainte compressive.

⁷⁴ Mechanical and chemical analysis of plasma and ultraviolet–ozone surface treatments for thermal bonding of polymeric microfluidic devices, A. Bhattacharyya et C. M. Klapperich, Lab Chip, 2007, 7, 876–882

⁷⁵ Capillary Wrinkling of Floating Thin Polymer Films, J. Huang et al., Science, 2007, 317, 650-653

En effet, H. Vandeparre et al.⁷⁶ forment des structures aléatoires contrôlées grâce à l'application d'une contrainte compressive thermique sur un PS recouvert de titane (Ti). M. D. Huntington et al.⁷⁷ utilisent le même principe (contrainte compressive thermique à 125°C) pour créer des rides aléatoires sur un PS ayant subi un traitement plasma (figure 52).

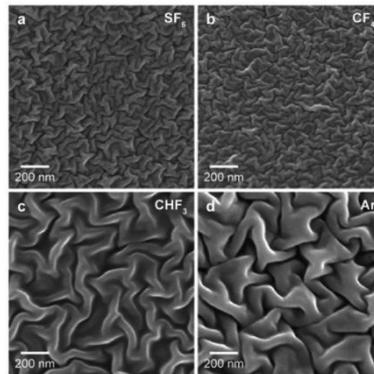


Figure 52 : Structures aléatoires formées sur PS

Il en est de même pour les structures linéaires. H. Vandeparre et al.⁷⁸ utilisent une membrane rigide de titane sur du PS compressé par la diffusion d'un solvant pour former des rides linéaires. Ils observent également la formation de rides radiales (figure 53).

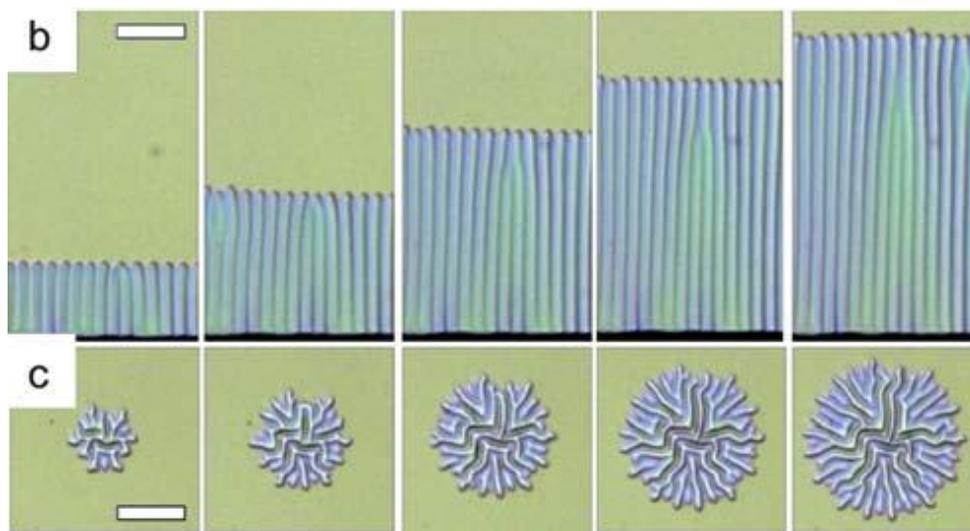


Figure 53 : Croissance de rides linéaires et radiales après immersion aux vapeurs de toluène Ti/PS/SiO_x

La morphologie de ces motifs est directement reliée aux propriétés rhéologiques des couches de polymères et à la géométrie du procédé de diffusion ; les rides parallèles sont observées lorsque

⁷⁶ Slippery or sticky ! Control of wrinkling patterns by selective adhesion, H. Vandeparre et al., Phys. Rev. Lett., 2007, 99, 188302

⁷⁷ Polymer Nanowrinkles with Continuously Tunable Wavelengths, M. D. Huntington et al., Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 6438–6442

⁷⁸ Hierarchical wrinkling patterns, H. Vandeparre et al., Soft Matter, 2010, 6, 5751–5756

le solvant diffuse à partir du bord sur un front linéaire. Si une courbure légère est ajoutée à cela, une structure en chevrons peut être obtenue⁷⁹ (figure 54).

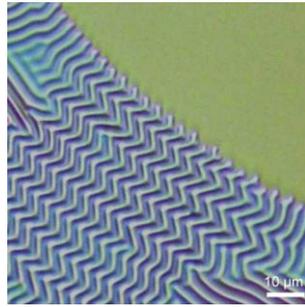


Figure 54 : Structures en chevrons

Les rides radiales, quant à elles, sont produites à partir d'un défaut présent aléatoirement sur le film métallique. En effet, au lieu d'avoir une contrainte uni-axiale qui forme des structures linéaires ou une contrainte isotrope qui forme des structures aléatoires ; une contrainte localisée permet ici la formation de rides radiales.

b. Structures radiales

Ce sont particulièrement les structures qui vont nous intéresser. Comme nous venons de le voir, celles-ci sont créées à partir d'un défaut localisé sur la couche rigide.

Elles ont été longuement étudiées par J. C. Chung et al.⁸⁰ en 2009. Les structures sont formées grâce à une contrainte osmotique (vapeurs de toluène) appliquée sur du PS ayant subi un traitement UVO. Si cette contrainte est plus importante qu'une valeur critique, la surface commence à rider. Ils ont remarqué que selon le temps d'exposition à l'UVO, une variété riche de morphologies apparaît (figure 55) : fleur, rayon, cible, labyrinthe, point (respectivement pour un temps d'exposition UVO de plus en plus long). Ces structures sont stables lorsque le PS retourne à son état vitreux.

La formation d'une cible ou d'un rayon est étudiée plus en détail.

Il est montré que les rayons se forment seulement après quelques secondes d'exposition aux vapeurs et que la vitesse de croissance de ces structures est approximativement la racine carré du temps. Ces remarques suggèrent des cinétiques de diffusion de Fick, en $D \sim \sqrt{t}$.

Dans ce cas-là, un gonflement en cercle autour du défaut a lieu et implique la formation de rides orthogonales à la direction de compression. La contrainte étant plus importante au point de pénétration du solvant, une diminution de l'amplitude est observée en s'éloignant de celui-ci. La longueur d'onde, reste constante.

Les cibles quant à elles se forment après quelques minutes d'exposition aux vapeurs et leur vitesse de croissance est linéaire avec le temps. Cette différence est expliquée par la formation d'une couche supérieure plus rigide et plus épaisse : la diffusion du solvant est plus difficile. Ces remarques suggèrent un mécanisme diffusif de type Case II non Fickien $D \sim t$. L'état de contrainte différent du

⁷⁹ Wrinkling of Stimuloresponsive Surfaces: Mechanical Instability Coupled to Diffusion, H. Vandeparre et P. Damman, PRL, 2008, 101, 124301-4

⁸⁰ Diffusion-Controlled, Self Organized Growth of Symmetric Wrinkling Patterns, J. C. Chung et al., Adv. Mater, 2009, 21, 1358-1362

précédent amène à la formation de rides circulaires. La longueur d'onde et l'amplitude restent constantes.

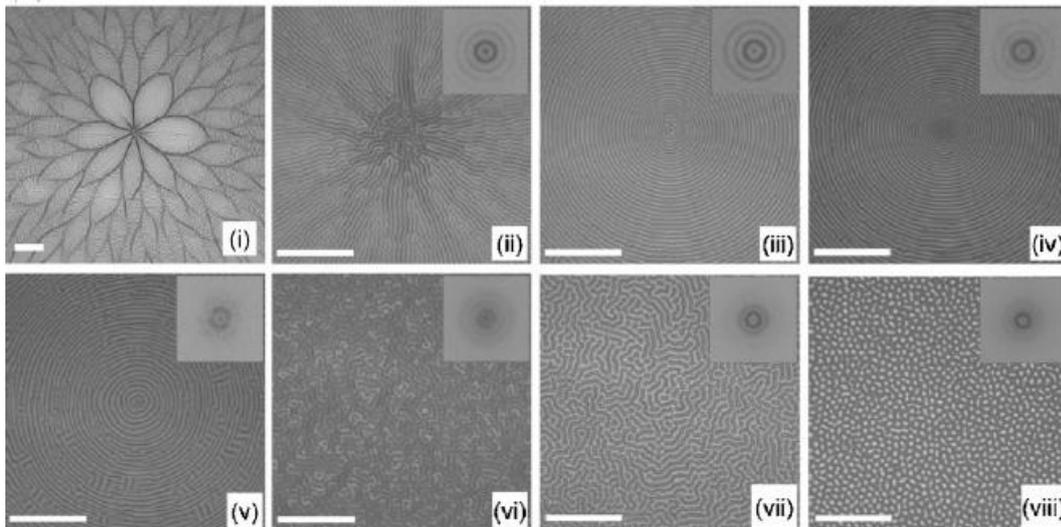


Figure 55 : Motifs obtenus en augmentant le temps d'exposition aux UVO (Barre d'échelle 30 μ m)

c. Contrôle de la longueur d'onde et de l'amplitude

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente concernant le PDMS, ces paramètres sont facilement modulables en faisant varier l'épaisseur de la membrane, le module élastique des deux couches et la compression appliquée.

C. Chung et al.⁸¹ observent que la longueur d'onde augmente avec le temps d'exposition UVO (figure 56).

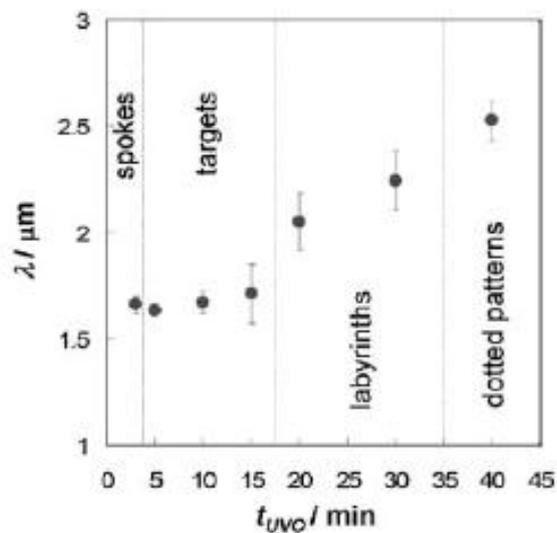


Figure 56 : Evolution de la longueur d'onde avec le temps d'exposition aux UVO

Cependant, H. Vandeparre et al.⁸² ont montré que l'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude dépendait également de la masse moléculaire M_w du polystyrène.

⁸¹ Diffusion-Controlled, Self Organized Growth of Symmetric Wrinkling Patterns, J. C. Chung et al., Adv. Mater, 2009, 21, 1358-1362

En effet, contrairement aux échantillons fabriqués avec un PS de haute masse moléculaire, formant des structures de longueur d'onde et d'amplitude constantes comme nous l'avons vu sur la [figure 53](#) précédente, les films de polymères de faible masse moléculaire présentent des motifs de rides originaux avec une longueur d'onde et une amplitude décroissante ([figure 57](#)).

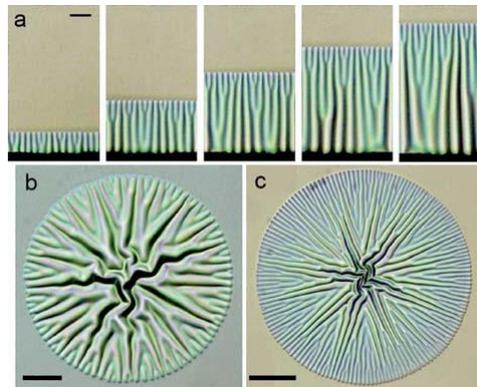


Figure 57 : Formation de rides avec un PS de faible masse moléculaire

En fait, ces films formés de polymères de faible M_w ($2 \text{ kDa} < M_w < 75 \text{ kDa}$) deviennent rapidement visqueux pendant la diffusion du solvant : nous avons alors une évolution de E et donc de la longueur d'onde et de l'amplitude ! Pour des longues chaînes ($M_w \sim 1,5 \text{ MDa}$), le comportement rhéologique de la couche de polymère reste essentiellement élastique malgré la diffusion du toluène : il n'y a aucune évolution. Les temps de diffusion sont longs. Si M_w est trop grand, les temps de reptation sont longs, nous restons sur le plateau caoutchoutique ([figure 58 g](#)) et les « rideaux » ne sont pas formés ([figure 57](#)) ; on obtient des rides « standards » régulières ([figure 53](#)). Si au contraire M_w est trop petit, les temps de reptation changent très rapidement ([figure 58 d](#)) et λ et A augmentent très vite : l'évolution est très rapide. Un bon compromis pour former des structures typiques à celles que nous voyons sur la [figure 57](#) est d'utiliser un PS $M_w \sim 72 \text{ 000 Da}$.

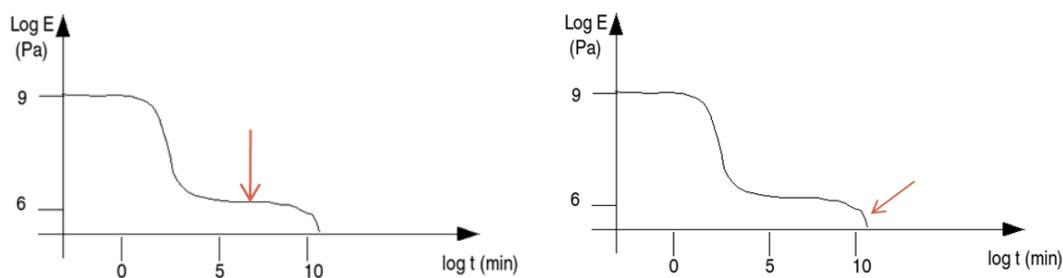


Figure 58 : Evolution de E pour des grandes (g) et petites (d) masses moléculaires

La longueur d'onde et l'amplitude sont donc également fonction de la masse moléculaire agissant sur le temps de reptation des chaînes.

d. Résumé

Dans cette partie, nous avons donc vu les différentes structures qu'il était possible d'obtenir par flambage à partir du PS. Afin de modifier sa surface pour créer une fine couche rigide, un

⁸² Hierarchical wrinkling patterns, H. Vandeparre et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 5751–5756

traitement UVO a été utilisé. La contrainte compressive est ensuite appliquée en utilisant un solvant : le toluène. En jouant sur différents paramètres dont le temps d'exposition au traitement, la masse moléculaire du film et la géométrie du procédé de diffusion, nous pouvons obtenir un large panel de morphologies à différentes échelles avec une amplitude et une longueur d'onde contrôlées. Nous allons maintenant étudier cela en détail.

iii. Contrôle de la morphologie des structures formées

Nous venons de voir que la compression d'un film fin sur un substrat implique la formation de motifs ordonnés. Cette auto organisation peut amener à une variété de morphologies importante qu'il est possible de contrôler. Nous allons ici nous attacher à modifier les différents paramètres nous permettant de contrôler la formation de ces structures qui pourront ensuite être caractérisées optiquement.

a. Protocole expérimental

Dépôt du polystyrène (PS)

Le polystyrène utilisé a une masse moléculaire M_w de 250 000 g.mole⁻¹.

Avant tout, le PS est déposé sur un wafer de silicium par spin-coating. Afin de connaître exactement les épaisseurs déposées, un abaque a été réalisé grâce à une caractérisation par ellipsométrie.

Le modèle de Cauchy Absorbant est utilisé pour déterminer les épaisseurs. Les équations du modèle sont les suivantes :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \qquad k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5}$$

Avec n l'indice de réfraction du matériau, k le coefficient d'absorption et λ la longueur d'onde. A , B , C , D , E et F étant des constantes déterminées en fonction de nos données. Dans notre cas : $A=1,566$; $B=0,346$; $C=0,689$; $D=68,52$; $E=0$ et $F=0,027$. L'épaisseur de SiO_2 native induite par le nettoyage de la surface a été mesurée à 1,93 nm.

L'abaque est présenté sur la [figure 59](#). Nous constatons une faible diminution de l'épaisseur déposée avec la vitesse de rotation du spin coating et une forte augmentation en fonction de la concentration de la solution de PS utilisée. Des observations similaires ont été faites dans la littérature⁸³. Chaque courbe peut être facilement ajustée avec une équation de la forme $e = a \omega^{-b}$ avec e l'épaisseur déposée, ω la vitesse de rotation et a et b deux constantes.

⁸³ Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films, D.B. Hall et al., Polymer Engineering and Science, 1998, 38 (12)

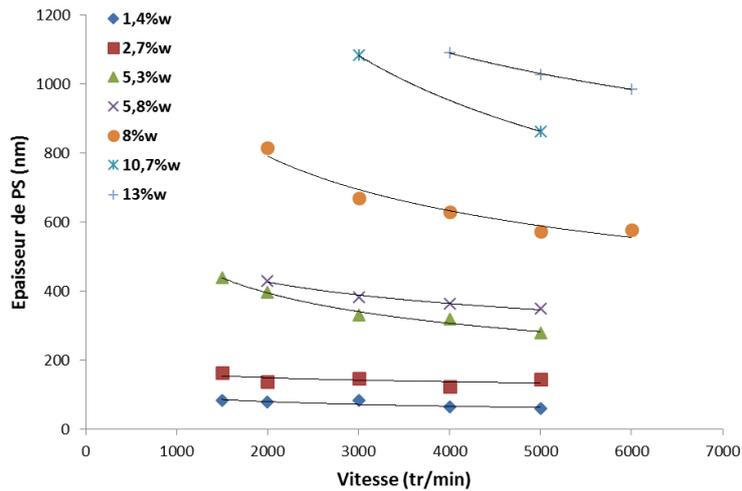


Figure 59 : Abaque « Epaisseur de PS vs vitesse » déposée par spin-coating

Formation des rides

Après avoir déposé le PS, afin de modifier sa surface pour créer une fine couche rigide, un traitement UVO a été utilisé. Le temps d'exposition est variable selon les structures que nous voulons obtenir. Une contrainte compressive est ensuite appliquée en utilisant un solvant : le toluène. Le dispositif est exposé sur la [figure 60](#).

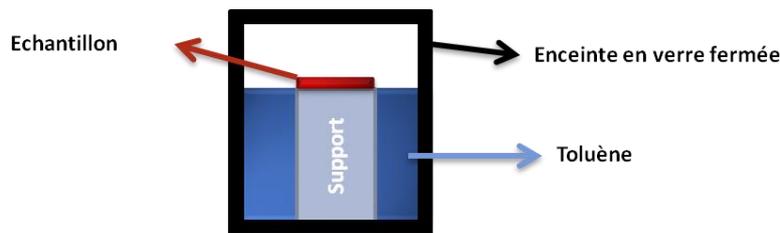


Figure 60 : Dispositif expérimental pour l'exposition aux vapeurs de solvant

La formation des rides peut être observée en direct grâce à un microscope optique. L'échantillon est retiré de l'enceinte une fois que les rides sont formées.

b. Structures radiales

Comme nous l'avons vu dans le [chapitre 2. III.ii.b.](#), les rides radiales sont formées à partir d'un défaut présent aléatoirement sur la couche rigide qui permet la pénétration du solvant à travers le film : nous avons alors une contrainte localisée à cet endroit-là qui permet la formation de rides radiales.

Dans notre système, deux paramètres peuvent être modifiés : le temps d'exposition aux UVO permettant de modifier l'épaisseur et la rigidité de la couche et l'épaisseur du substrat de PS.

Influence du temps d'exposition aux UVO

Nous avons vu dans l'état de l'art qu'en augmentant le temps d'exposition aux UVO nous avons un changement de morphologie et une augmentation de la longueur d'onde ([chapitre 2. III. ii.](#)).

Pour une épaisseur de PS constante, égale à 350nm, nous obtenons différentes structures résumées sur le [tableau 1](#).

Temps UVO (min)			
10	15	20	60
Fleurs	Etoiles	Cercles définis	Cercles morcelés

Tableau 1 : Evolution du motif en fonction du temps d'exposition UVO

Ces structures ont été observées en AFM et au microscope optique et sont présentées sur la [figure 61](#).

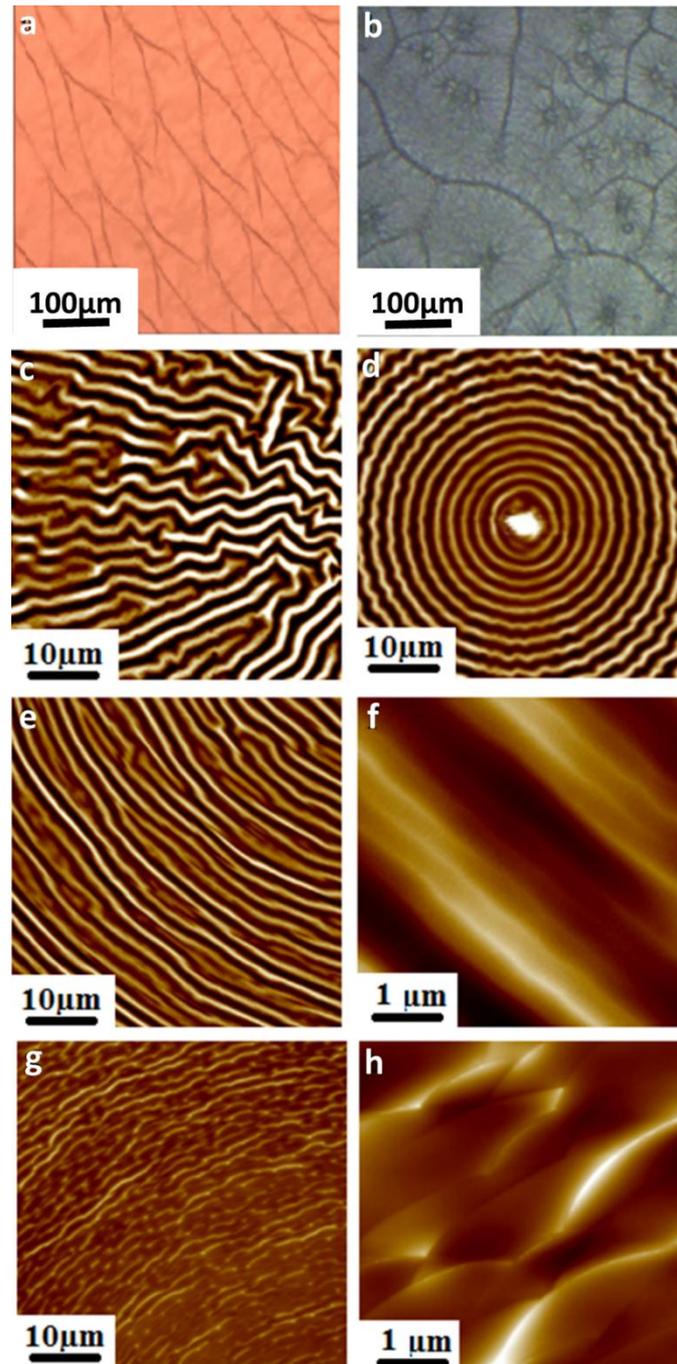


Figure 61 : Images obtenues en microscope optique a et b et AFM c-h des différentes structures obtenues –a fleur ; b et c étoiles, d-f cercles définis, g et h cercles morcelés/ c-f (100nm en hauteur) g (120nm en hauteur) et h (50nm en hauteur)

Une évolution similaire au niveau de la morphologie des structures est observée pour des épaisseurs plus importantes de PS : 650 et 850nm.

Les structures sur lesquelles nous avons le plus travaillées sont les « cibles ». Elles présentent toutes une double longueur d'onde. Il est possible que celle-ci apparaisse après l'évaporation complète du solvant. Le processus endothermique lié à l'évaporation du solvant peut générer une contrainte compressive.

Nous avons mesuré l'évolution du front de diffusion avec le temps afin de connaître le mécanisme diffusif auquel nous étions confrontés. Comme nous pouvons le voir sur la [figure 62](#), nous obtenons une évolution linéaire suggérant un mécanisme diffusif de type Case II non Fickian $D \sim t$. Cette observation est en accord avec ce que nous avons vu dans l'état de l'art ([chapitre 2. III.ii.](#)).

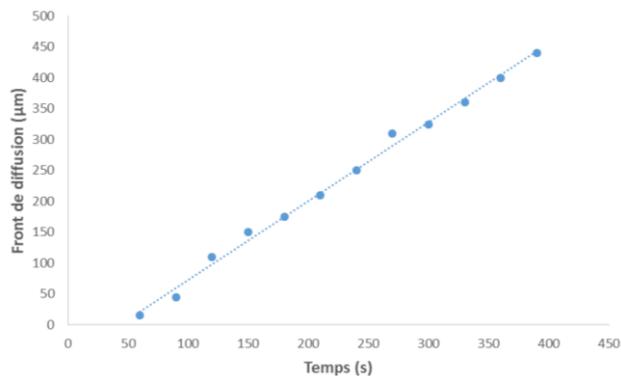


Figure 62 : Evolution du front de diffusion avec le temps sur un échantillon 630nm PS 20 UVO

L'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude a également été étudiée au sein des différentes cibles. Ces paramètres sont mesurés de la même façon que sur PDMS : par microscopie optique, par AFM, ou par diffraction de la lumière. En diffraction de la lumière, nous observons un cercle bien défini comme nous pouvons le voir sur la [figure 63](#) attestant de la présence d'une taille caractéristique dans toutes les directions à grande échelle.

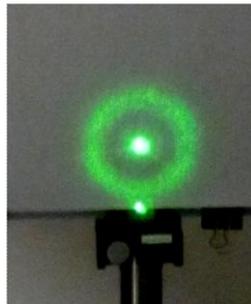


Figure 63 : Figure de diffraction d'une cible créée sur un échantillon de 600nm de PS ayant subi 20min d'expositions aux UVO

Contrairement à ce qui a été relaté par J. C. Chung et al.⁸⁴ qui n'ont constaté aucune évolution de longueur d'onde et de l'amplitude sur les cibles, nous avons observé une diminution de la longueur d'onde et une augmentation de l'amplitude lorsque l'on s'éloigne du défaut comme nous pouvons le voir sur les [figures 63 et 64](#).

⁸⁴ Diffusion-Controlled, Self Organized Growth of Symmetric Wrinkling Patterns, J. C. Chung et al., Adv. Mater, 2009, 21, 1358-1362

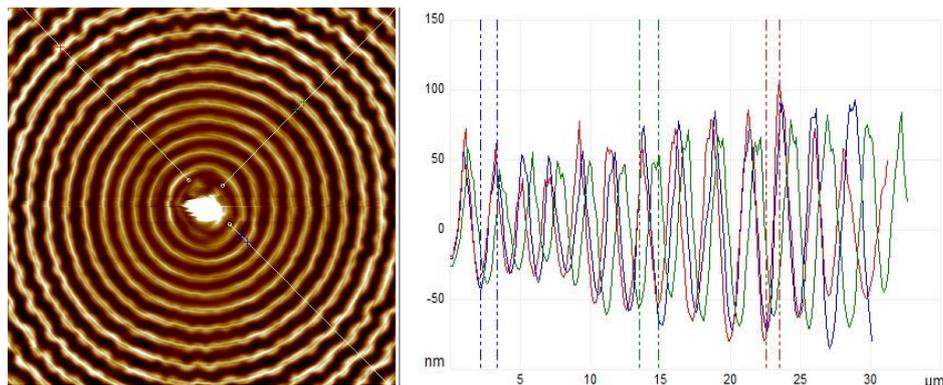
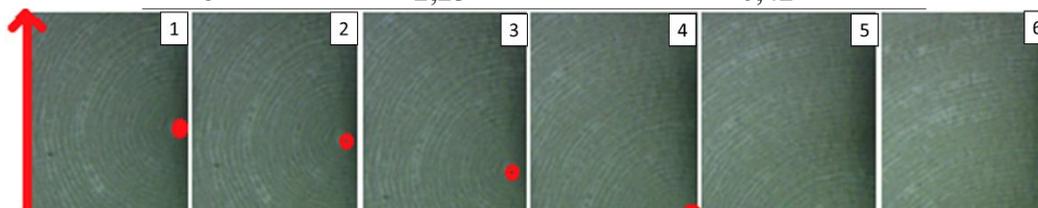


Figure 64 : Evolution de l'amplitude sur le cercle, image AFM 50x50μm (g) en hauteur (100nm) et sa section (d)

Images	Grande Longueur d'onde (μm)	Petite Longueur d'onde (μm)
1	2,63	0,49
2	2,27	0,47
3	2,38	0,46
4	2,38	0,46
5	2,17	0,43
6	2,23	0,42



Images	Grande Longueur d'onde (μm)	Petite Longueur d'onde (μm)
1	2,78	0,49
2	2,63	0,47
3	2,5	0,43
4	2,17	0,4

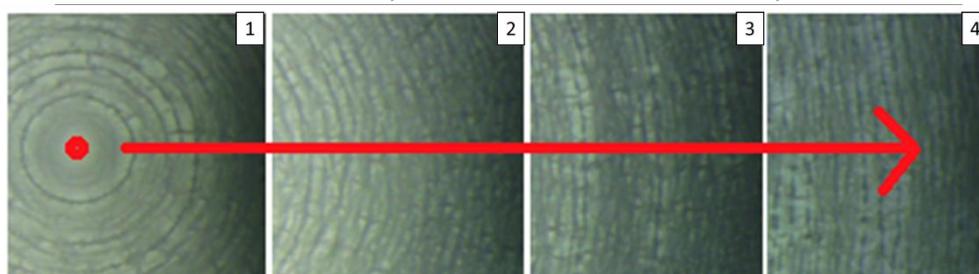


Figure 65 : Evolution de la longueur d'onde sur le cercle défini (h) et morcelé (b)

Si nous faisons l'analogie avec les rides linéaires créées sur PDMS, nous pourrions expliquer cette évolution par une diminution de la compression appliquée en partant du centre du cercle vers l'extérieur. En effet, nous avons vu dans le [chapitre 2.II.ii.b.](#) que lorsque la compression diminue, la longueur d'onde des structures formées augmente et l'amplitude diminue. Le gonflement est sans

doute moins intense au centre de la cible peut-être à cause d'interférences constructives entre les cibles.

Influence de l'épaisseur de PS

L'influence de l'épaisseur du polystyrène déposé a également été étudiée. Des échantillons de 350, 620 et 850nm de PS ont été réalisés. Certains ont subi 20min d'exposition aux UVO, d'autres 60min.

Nous avons alors constaté que quel que soit le temps de traitement UVO, nous avons une évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude avec l'épaisseur. Toutes deux augmentent. Par exemple pour un temps d'exposition aux UVO de 20min, nous passons d'une petite longueur d'onde de 0,35 μ m pour un échantillon de 350nm de PS à une de 0,45 μ m pour un échantillon de 850nm. De même la grande longueur d'onde et l'amplitude augmentent respectivement de 2 μ m et 150nm à 3,85 μ m et 170nm lorsque l'épaisseur varie de 350nm à 850nm.

Il a été montré⁸⁵ que selon l'épaisseur de la couche du polymère, deux régimes peuvent être observés. Dans le cas d'une épaisseur semi-infinie comme c'était le cas pour le PDMS, nous avons vu que :

$$\lambda = h \left(\frac{E}{E_p} \right)^{1/3}$$

Lorsque l'épaisseur est inférieure à la longueur d'onde, on a :

$$\lambda = \sqrt{hH} \left(\frac{E}{E_p} \right)^{1/6}$$

Dans les deux cas :

$$A \approx \lambda \sqrt{\delta}$$

Comme nous l'avons vu dans le [chapitre 2.III.iii.a.](#), les couches formées sont ici inférieures à 1 μ m, nous sommes donc dans le cas où $H < \lambda$. L'épaisseur du film a donc une influence sur la longueur d'onde : plus celle-ci augmente, plus λ augmente. L'amplitude dépendant de la longueur d'onde, ce que nous observons est compatible avec les équations.

c. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu voir comment former des structures radiales sur le PS et étudier l'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude des rides formées en fonction du temps d'exposition aux UVO et de l'épaisseur du PS. Les résultats de nos expériences nous laissent entrevoir la possibilité d'obtenir des propriétés optiques intéressantes notamment grâce à l'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude au sein d'une même structure.

⁸⁵ Confined wrinkling: impact on pattern morphology and periodicity, H. Vandeparre et al., Soft Matter, 2011, 7, 6878–6882

Chapitre 3 : Organisation de nano-objets

Jusqu'à présent, seule la modification de la physique de la surface a été mise en avant. Il est également possible de faire varier la chimie de la surface par dépôt de nano-objets. Nous allons ici nous attacher à décorer de manière ciblée les différentes textures générées à l'aide de nanoparticules et/ou de macromolécules afin de pouvoir moduler la physico-chimie de la surface (figure 66).

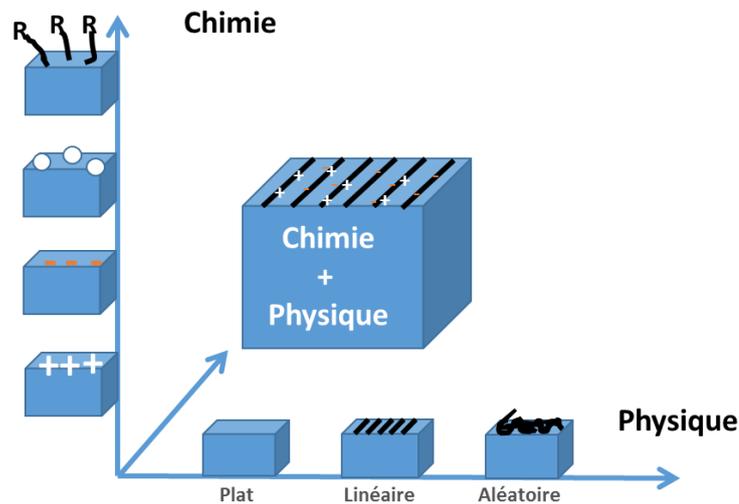


Figure 66 : Modulation de la physico-chimie de la surface en associant flambage et décoration ciblée par des NPs et/ou macromolécules

I. Etat de l'art

L'organisation de la matière dans les microstructures et nanostructures revêt une importance fondamentale pour le développement de la photonique, de détecteurs chimiques, de stockages de données, d'applications électroniques et de bien d'autres technologies. Nous allons dans un premier temps décrire brièvement ce qui se fait dans la littérature.

i. Les nano-objets

Les particules colloïdales sont des petits objets avec au moins une dimension caractéristique comprise entre 1nm et 1 μ m. Elles ont longtemps été utilisées comme composants dans divers produits industriels comme la nourriture, les encres, les peintures, les colorants, les enduits, les papiers, les cosmétiques, les films photographiques et les fluides rhéologiques. Elles ont également été étudiées dans le contexte de matériaux pour la chimie, la biologie, la physique condensée, l'optique ou bien la dynamique des fluides. L'utilisation récente et importante de nanoparticules dans divers domaines de la science est expliquée par leur petite taille qui leur confère des propriétés physiques et chimiques parfois radicalement différentes de celles de leurs homologues macroscopiques.

La possibilité de synthétiser des particules colloïdales uniformes en taille, morphologie, composition et propriétés (au niveau de la surface et du volume) a une importance fondamentale pour une organisation optimisée au sein de surfaces texturées.

De nombreuses études ont été réalisées avec des substrats générés par lithographie électronique permettant d'avoir des structures bien déterminées de taille et d'amplitude contrôlées facilement adaptables aux nanoparticules d'intérêts. Nous allons voir maintenant certains procédés d'auto-assemblage de nano-objets dans les vallées (creux). Nous citerons, entre autre, le dip et le spin-coating, deux techniques des plus couramment utilisées.

ii. Organisation des nano-objets par dip-coating

C. Lu et al.⁸⁶ ont organisé des particules de polystyrène dans les creux d'une structure ridée linéairement par dip-coating. Comme nous le voyons sur la **figure 67**, le dip-coating est réalisé avec les rides parallèles à la direction du dipping (vitesse $\sim 10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

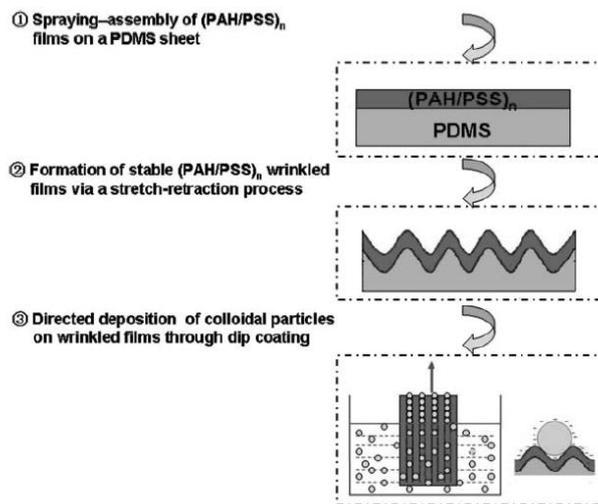


Figure 67 : Procédé d'organisation de nanoparticules par dip-coating

Pour que l'auto-assemblage ait lieu, il est nécessaire que les particules et la surface aient partout le même signe afin qu'une légère répulsion évite un encrage/recouvrement sur les sommets. Les particules de PS sont chargées négativement grâce à une couche de PAA ionisée à leur surface. La charge de la surface est également négative grâce à la dernière couche de type PSS déposée par LbL. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de déposer des particules de 80nm à 380nm dans diverses structures linéaires possédant des amplitudes différentes.

A. Schweikart et al.⁸⁷ ont récemment montré qu'il était possible de réaliser une structure en grille (**figure 68**) en confinant une suspension colloïdale de polystyrène (d'environ 110nm de diamètre) entre deux surfaces ridées superposées avec une orientation croisée (45° ou 90°). La périodicité de la structure utilisée variant de 1,5 à 15 μm pour une vitesse du dip-coating de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

⁸⁶ A lithography-free method for directed colloidal crystal assembly based on wrinkling, C. Lu et al., 2007, *Soft Matter*, 3, 1530–1536

⁸⁷ Nanoparticle assembly by confinement in wrinkles: experiment and simulations, A. Schweikart et al., *Soft Matter*, 2010, 6, 5860–5863

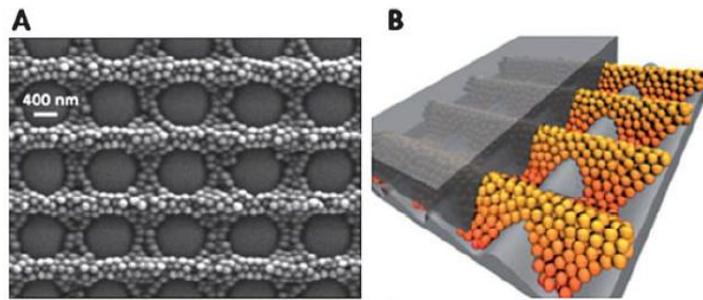


Figure 68 : Organisations des particules de polystyrène en grille, d'après réf. 87

iii. Organisation des nano-objets par spin-coating

Les méthodes d'immersion de substrat pour la déposition de nanoparticules sont relativement lentes et demandent souvent une quantité importante de solution colloïdale. Le spin-coating est une technique bien plus rapide, nécessitant seulement un petit volume de solution et offrant une très bonne reproductibilité. Peu onéreux, il peut également être facilement transposé à l'échelle industrielle.

D. Xia et al.⁸⁸ ont étudié l'organisation par spin-coating de nanoparticules de (50-80nm) du fait de leur compatibilité chimique avec le substrat (PDMS traité plasma), de leur densité relativement grande et d'une bonne stabilité thermique et chimique. Les divers éléments qui contribuent au dépôt incluent : les forces électrostatiques et capillaires, le confinement physique, la force centrifuge et la force gravitationnelle. Lorsqu'une goutte de solution est déposée à la surface, les particules de même signe que la surface ne s'y adsorbent pas naturellement par diffusion. Il faudra forcer leur dépôt sous l'effet d'une sédimentation, de forces capillaires induites par l'évaporation (dominantes) et de la force centrifuge ; le confinement physique permettra in fine de bloquer les particules dans les creux.

Les différents facteurs agissant sur le dépôt sont :

- Les propriétés du fluide et du substrat (pH, solvant, viscosité, charge...)
- Les propriétés des particules (densité, concentration, forme, charge...)
- La vitesse de rotation
- La géométrie de la texture (confinement)

a. Caractéristiques du fluide et du substrat

Pour une solution acide, les particules de silice faiblement chargées s'agglomèrent en solution et ne peuvent donc pas s'organiser sur la surface. A pH supérieur à 7, la répulsion inter-particules est assez importante pour avoir des particules qui restent bien séparées en solution. En effet, à pH>7, la surface des particules, terminée par un groupement silanol (-Si-OH), s'ionise en solution aqueuse, ce qui leur permet d'avoir une interface chargée négativement. De plus, comme les échantillons utilisés ici sont traités par un plasma oxygène, leur surface sera également chargée négativement à pH>7. Les interactions répulsives entre les particules et entre les particules et la surface empêchent la formation de cluster et permettent de maintenir les particules dans un état

⁸⁸ Directed Self-Assembly of Silica Nanoparticles into Nanometer-Scale Patterned Surfaces Using Spin-Coating, D. Xia et al., Adv. Mater., 2004, 16 (16), 1427-1432

dispersé le plus longtemps possible durant le dépôt convectif (spin-coating). Le pH optimum déterminé par D. Xia et al. est de 8,8.

b. Caractéristiques des particules

La concentration des nanoparticules a également un effet sur le dépôt. Si la concentration est trop importante, toute la surface est recouverte. Au contraire, à faible concentration, nous obtenons une distribution partielle dans les creux. La concentration utilisée dans ce travail est de 1%w pour des billes de 50 ou 80nm.

c. La vitesse de rotation

Plus la vitesse de rotation est augmentée, plus la force centrifuge est importante et chasse les particules des creux où elles se trouvent. En utilisant des vitesses comprises entre 2000 et 5000tr/min, nous pouvons facilement contrôler la quantité déposée dans les creux pour une géométrie donnée.

La technique du spin-coating a également été utilisée par Horn et al.^{89,90} pour déposer le virus de la mosaïque de tabac dans des rides linéaires formées par plasma sur PDMS (figure 69). La vitesse du spin-coating utilisée est de 3000 tr.min⁻¹. Grâce au PDMS, il est possible de transférer la structure formée sur un wafer par « tamponnage » très facilement.

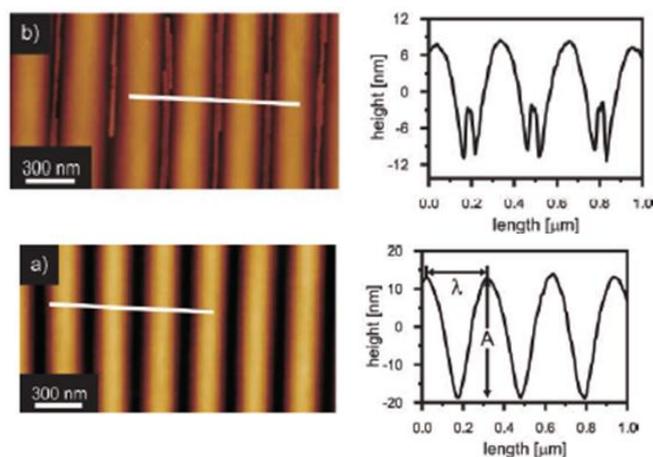


Figure 69 : Organisation du virus dans les creux par spin-coating (b)

iv. Organisation selon les tailles caractéristiques

L'organisation des nanoparticules dans les creux dépend également fortement des tailles caractéristiques mises en jeu au niveau des particules et des surfaces (λ , A , A/λ , $d...$).

⁸⁹ Ordering and Printing Virus Arrays: A Straightforward Way to Functionalize Surfaces, A. Horn et al., *small*, 2010, 6 (19), 1–4

⁹⁰ Nanostructured wrinkled surfaces for templating bionanoparticles—controlling and quantifying the degree of order, A. Horn et al., *Faraday Discuss.*, 2009, 143, 143–150

Y. Yin et Y. Xia⁹¹ ont étudié les arrangements qu'il était possible d'obtenir en fonction des dimensions caractéristiques de trous et de nanoparticules. Le nombre maximal de billes de polymères qu'il est possible de retenir dans chaque trou et par conséquent l'arrangement structural des chapelets de billes est déterminé par le rapport entre le trou (diamètre D et hauteur H) et le diamètre des billes (d). Nous pouvons alors obtenir différentes conformations : monomère, dimère, triangle, carré, pentagone, hexagone sur une ou plusieurs couches en fonction de la hauteur du trou. Il en est de même avec d'autres formes⁹² comme nous pouvons le voir sur la **figure 70**.

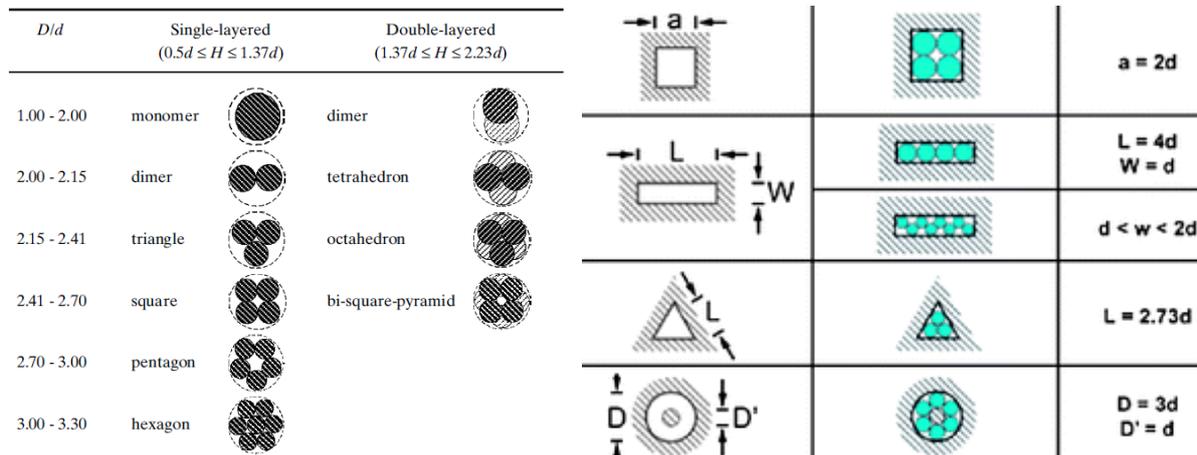


Figure 70 : Arrangements obtenus en fonction de la forme et de la taille de la structure et de la taille des particules, d'après réf. 91 et 92

Le procédé utilisé par Yin et Xia est un procédé similaire au dip coating mais dans un milieu confiné (**figure 71**). Ils utilisent des particules de polystyrène ou de silice ayant un diamètre inférieur à 150nm.

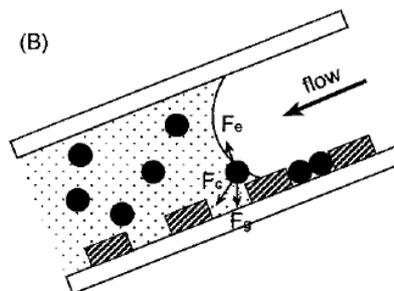


Figure 71 : Procédé utilisé mettant en jeu des forces capillaires F_c , des forces gravitationnelles F_g et des forces électrostatiques F_e , d'après réf. 91

L'étape clé est ici le démouillage de la dispersion aqueuse de colloïdes sphériques confinées entre deux substrats de verre parallèles et hydrophiles. La surface du dessous est structurée par photolithographie. Quand la dispersion démouille lentement le long de la cellule (évaporation et mouvement du solvant à la vitesse de $0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), les forces capillaires exercées F_c (dominantes) poussent les sphères le long de la surface. Les forces répulsives électrostatiques négatives permettent d'éviter le dépôt des nanoparticules sur les sommets. Les forces de gravitation sont

⁹¹ Self-Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into Complex Aggregates with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures, Y. Yin et Y. Xia, Adv. Mater. 2001, 13, 4, 267-270

⁹² Template-assisted self-assembly: a versatile approach to complex micro- and nanostructures, M. Rycenga et al., Soft Matter, 2009, 5, 1129-1136

quant à elles négligeables (faible densité). Si les particules sont de signes opposés à la surface, nous observons alors un dépôt aléatoire sur toute la surface : sommets et creux.

Cette approche peut être utilisée pour générer différentes organisations (figure 72).

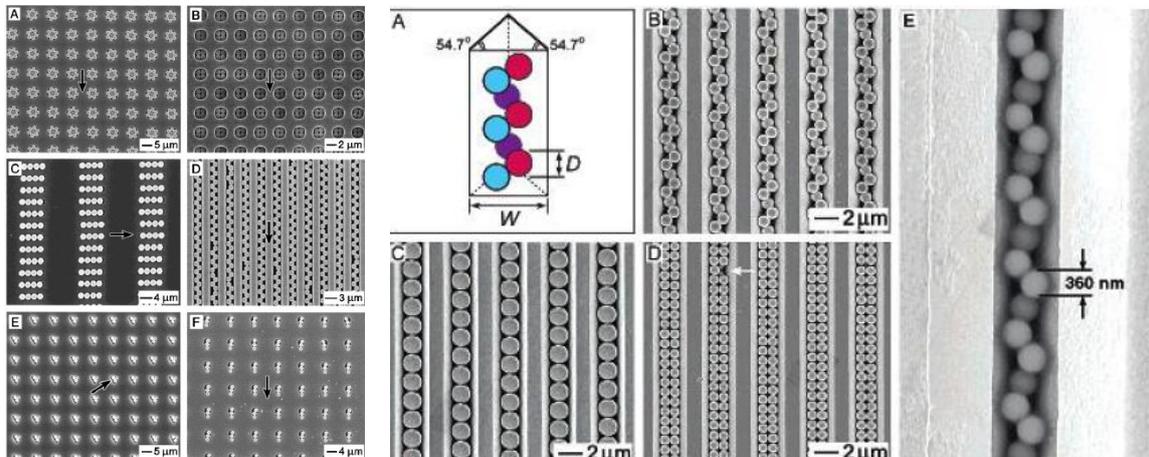


Figure 72 : Particules de PS (figures A-D à g et à d) et de silice (figures E-F à g et E à d) déposées dans différentes structures, la flèche indiquant le sens du dé-mouillage (g)⁹³ (d)⁹⁴

Afin de fixer définitivement les particules dans les creux, nous pouvons réaliser un recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g du PS. Dans ce cas, l'interface entre deux billes de PS se déforme et les chaînes polymères inter-diffusent afin d'obtenir une bonne tenue mécanique de la structure. Nous pouvons également introduire des liaisons relativement fortes entre particules voisines en ajoutant à la dispersion colloïdale un pré-polymère qui réticule aux UV.

Récemment, en utilisant ce même procédé (figure 71), Rycenga et al.⁹⁵ ont réussi à organiser des nanoparticules d'or de 50nm de diamètre.

Ce procédé étant très sensible aux forces capillaires, il est difficile d'organiser de toutes petites particules. Les forces capillaires diminuent fortement avec la taille des particules laissant la place au mouvement Brownien qui va désorganiser la structure.

v. Conclusion

Nous venons de voir brièvement quelques techniques utilisées pour organiser les nano-objets au sein de différentes structures. Lors de cette thèse, nous avons voulu mettre en place une technique rapide, efficace et reproductible dans le but d'organiser des nanoparticules au sein des différentes surfaces texturées que nous avons formées (chapitre 2). Nous avons tout d'abord utilisé des nanoparticules de silice en tant que particules modèles. Différentes méthodes ont été développées afin de les organiser au mieux dans les creux mais aussi sur les sommets ou dans toute

⁹³ Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures, Y. Yin et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 8718-8729

⁹⁴ Self-Assembly of Spherical Colloids into Helical Chains with Well-Controlled Handedness, Y. Yin et Y. Xia, 2003, J. Am. Chem., 125, 8, 2048-2049

⁹⁵ Template-assisted self-assembly: a versatile approach to complex micro- and nanostructures, M. Rycenga et al., Soft Matter, 2009, 5, 1129-1136

la structure : le dip-coating, le spin-coating et une méthode plus originale se basant sur la technique Langmuir Blodgett. Une fois toutes ces techniques mises au point avec les billes de silice, d'autres expériences ont été réalisées avec des NPs d'or, intéressantes dans le cas d'applications optiques. Nous allons maintenant voir en détail les différentes approches ainsi que les structures et les arrangements obtenus.

II. Le dip-coating

Le dip-coating est la méthode la plus utilisée actuellement dans la littérature pour organiser des nanoparticules dans les creux de différentes structures. C'est une méthode demandant peu de matériel et assez simple à développer à l'échelle industrielle.

i. Protocole expérimental

Le système utilisé est le suivant (figure 73).

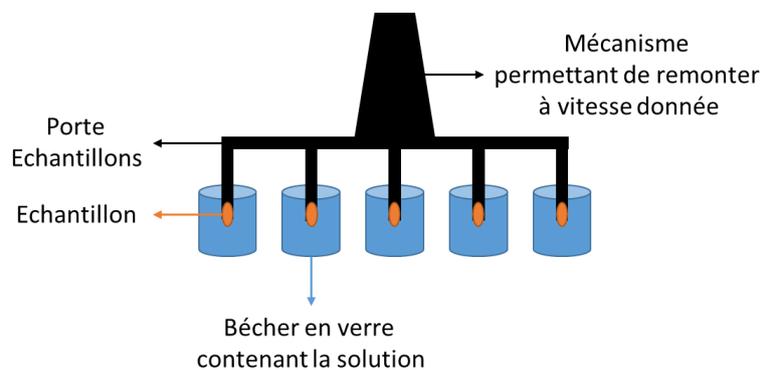


Figure 73 : Système dip-coating

Il nous permet de réaliser 5 échantillons en même temps afin de tester la reproductibilité de l'organisation obtenue.

Les échantillons sont tout d'abord placés sur le porte-échantillon et ensuite immergés à vitesse constante ($\sim 300 \mu\text{m/s}$). Une « fine » couche de particules est alors déposée sur le substrat lors de la remontée. Le retrait est effectué à vitesse constante pour éviter les à-coups. L'épaisseur du dépôt est déterminée à la fois par la vitesse de la remontée et la concentration des particules.

ii. Influence des divers paramètres

a. Nanoparticules de silice

Les premières expériences ont été réalisées avec des nanoparticules de silice. Celles-ci sont dispersées dans une solution aqueuse à $\text{pH} \sim 8$ afin d'avoir une surface chargée négativement comme le substrat. Les dépôts ont été réalisés parallèlement et perpendiculairement par rapport aux rides : peu de différences ont été observées. Différentes vitesses ont été étudiées : 1, 2, 4, 10, 20 $\mu\text{m.s}^{-1}$.

$2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ semble être la vitesse optimale pour ce type de dépôt. Dans la suite, nous allons présenter différentes structures obtenues à cette vitesse particulière au sein des rides formées sur les substrats PDMS.

Influence de la concentration en nanoparticules

Dans cette série d'expériences, le même type d'échantillon a été utilisé. Il présente une longueur d'onde $\lambda \approx 450\text{nm}$ et une amplitude $A \approx 50\text{nm}$. Les NPs de silice utilisées possèdent des diamètres d'environ 60nm . Un dépôt a été réalisé à $2\%w$ ($0,75\%v$) et un à $5\%w$ ($1,88\%v$). Les structures obtenues sont présentées sur les figures 74 et 75.

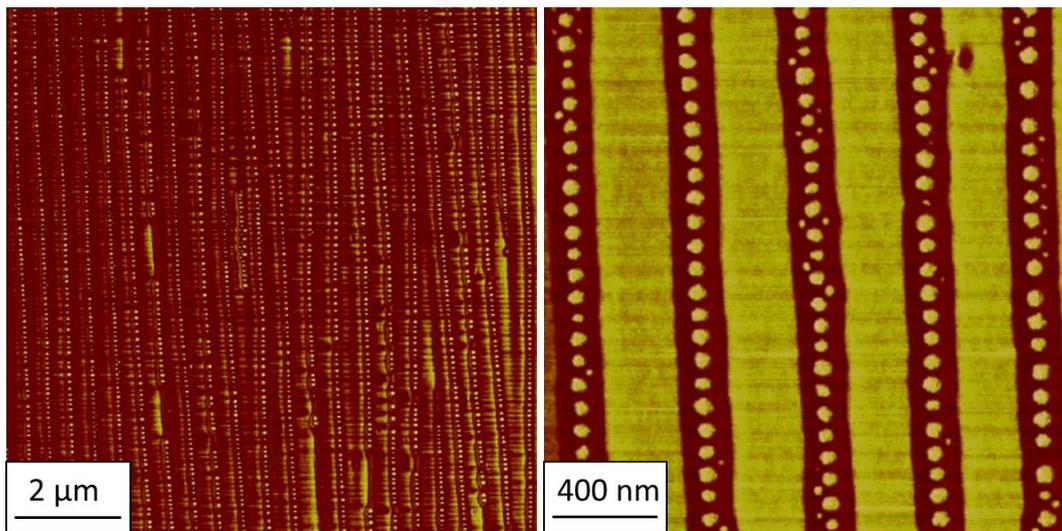


Figure 74 : Images AFM $10 \times 10 \mu\text{m}$ (g) et $2 \times 2 \mu\text{m}$ (d) (phase) de l'organisation obtenue par dip-coating avec une solution de NPs de silice à $2\%w$ ($\lambda = 0,45 \mu\text{m}$ et $A = 50\text{nm}$)

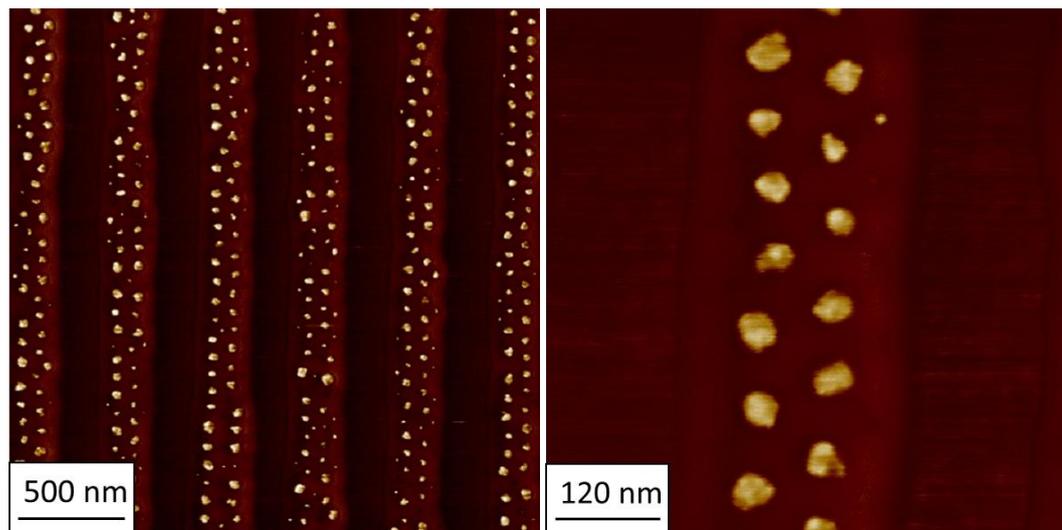


Figure 75 : Images AFM $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ (g) et $600 \times 600\text{nm}$ (d) (phase) de l'organisation obtenue par dip-coating avec une solution de NPs de silice à $5\%w$ ($\lambda = 0,45 \mu\text{m}$ et $A = 50\text{nm}$)

Comme nous le voyons sur ces images, en augmentant la concentration, la quantité de NPs présente dans les creux est augmentée. Nous passons d'un arrangement de NPs en ligne (2%w) à une organisation en zig zag (5%w). La forme des rides étant sinusoïdale et non rectangulaire avec λ beaucoup plus grand que A , le modèle de l'organisation des particules dans une structure rectangulaire ([chapitre 3.1.iv.](#)) ne peut pas être utilisé et ne correspond pas à ce qui est observé. L'amplitude des rides a ici une importance non négligeable.

Influence du diamètre des nanoparticules

Lorsque la taille des NPs est augmentée, si nous voulons une organisation similaire, nous devons augmenter l'amplitude des rides. Ce paramètre a été déterminant dans toutes les expériences effectuées par dip-coating. Un exemple est donné sur la [figure 76](#).

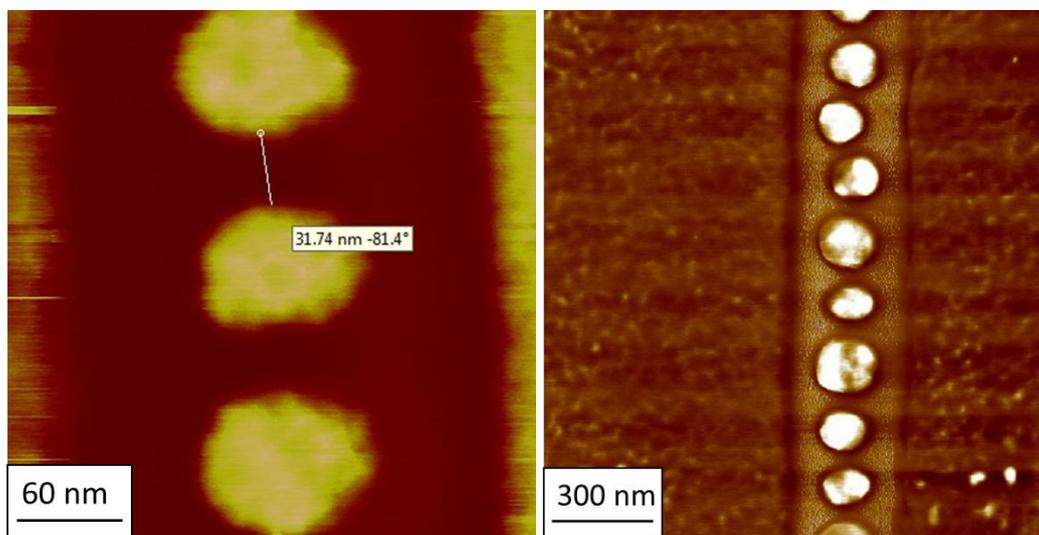


Figure 76 : Images AFM 300x300nm (g) et 1,5x1,5 μ m (d) (phase) de l'organisation obtenue par dip-coating avec des NPS de 60nm de diamètre (g) et 200nm de diamètre (d)

A gauche, nous observons la même structure que celle observée sur la [figure 74](#) avec des nanoparticules de 60nm de diamètre dans des rides d'amplitude ~ 50 nm. A droite, nous avons des particules ~ 200 nm de diamètre dans des rides d'amplitude ~ 150 nm ($\lambda \sim 1,6\mu$ m). La concentration des solutions est à peu près équivalente : 2%w et 2,25%w pour des NPs de 60nm et de 200nm de diamètre respectivement. Nous pouvons également obtenir un arrangement aléatoire si l'amplitude des rides est beaucoup plus grande que les dimensions des NPs.

Sur ces images à petite échelle ([figures 74, 75 et 76](#)), nous observons également que les particules ne sont pas accolées. Elles sont espacées d'environ 30nm. La distance centre à centre de deux nanoparticules voisines a été estimée à ~ 81 nm. Deux effets peuvent être à l'origine de ces observations. Tout d'abord, les NPs sont sans doute légèrement enfoncées dans le PDMS. Ensuite, la répulsion électrostatique entre les particules de silice chargées négativement conditionne sans doute également leur arrangement sur la surface avec une distance minimale de l'ordre de la longueur de Debye (κ^{-1}). κ^{-1} , de l'ordre d'une trentaine de nanomètres, correspond à une solution contenant $\sim 10^{-4}$ M d'impuretés ioniques, valeur typique pour une solution d'eau DI sans ajout spécifique de sels. L'aspect non circulaire des NPs vient du lot utilisé.

Lorsque l'amplitude des rides est trop petite par rapport à la taille des particules (ici $A \sim 100\text{nm}$ contre $d \sim 200\text{nm}$), l'organisation se fait plus difficilement (figure 77).

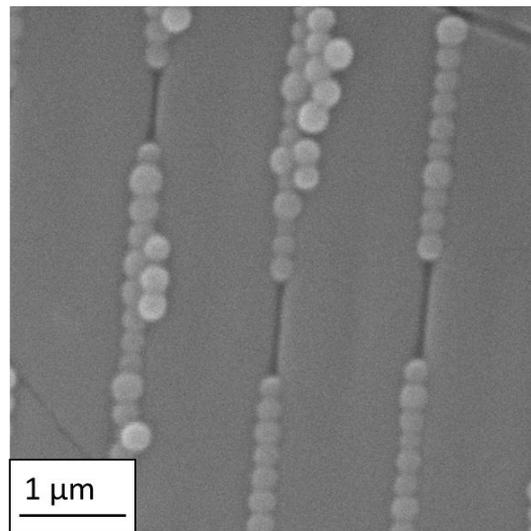


Figure 77 : Image MEB $5 \times 5 \mu\text{m}$ de l'organisation obtenue par dip-coating avec des NPs de 200nm sur une structure présentant des rides trop petites ($\lambda \sim 1,2 \mu\text{m}$ et $A \sim 100\text{nm}$) par rapport à la taille des billes

Nous observons également sur cette image MEB que nous ne retrouvons pas les inter-distances vues sur les figures précédentes. Les particules n'ont pas la place de s'arranger, elles sont coincées dans une structure trop petite. De plus les NPs utilisées ici ne proviennent pas du même lot que les précédentes. Il se peut que la chimie de surface soit un peu différente.

Nous pouvons également recouvrir toute la surface de nanoparticules en créant une surface de signe opposé. En recouvrant la surface de PDDAC par exemple, une polyélectrolyte cationique fortement chargée positivement, nous obtenons une organisation présentée sur la figure 78.

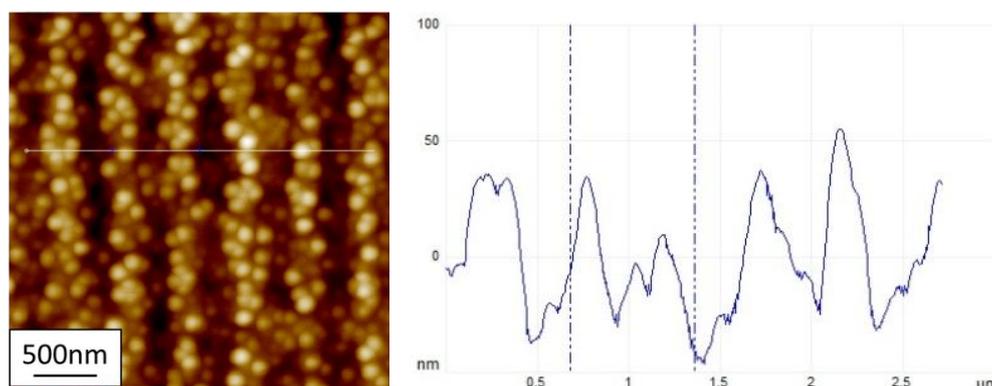


Figure 78 : Image AFM $3 \times 3 \mu\text{m}$ en hauteur (100nm) de l'organisation obtenue par dip-coating sur une structure ridée chargée positivement (g) et sa coupe en hauteur (d)

b. Nanoparticules Au@Si

Les conditions du dipping ayant été déterminées pour des nanoparticules de silice, nous avons ensuite voulu organiser des nanoparticules Au@Si présentant un cœur d'or de 60nm de diamètre et une écorce de silice de 28nm . La physico-chimie de surface étant similaire à celle de la

silice, nous avons donc utilisé des conditions similaires (solution aqueuse à pH ~ 8 afin d'avoir une surface chargée négativement comme le substrat et une vitesse de dipping toujours de $2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Cependant, aucune organisation n'a pu être obtenue avec ces conditions : aucune NPs n'est visible sur la surface. Ceci peut être expliqué par la densité des particules qui est beaucoup plus importante ($\rho_{\text{or}}=19,3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et par une très faible concentration, beaucoup plus faible que les solutions utilisées avec la silice pure $\sim 0,05\%$. Nous ne pouvons malheureusement pas concentrer la solution car le volume final obtenu serait trop faible pour permettre de réaliser un dip-coating. Nous avons donc suivi d'autres approches pour organiser les NPs d'or au sein des différentes structures.

Finalement, une dernière expérience a été réalisée : afin de diminuer la répulsion entre les NPs et la surface (et générer une attraction), nous avons recouvert la surface d'un polyelectrolyte chargé positivement, le PDDAC. Dans ces conditions, nous observons alors une organisation aléatoire des NPs à la surface (figure 79), comme pour les particules de silice pure mais avec une densité de surface plus faible à cause d'une concentration beaucoup plus basse.

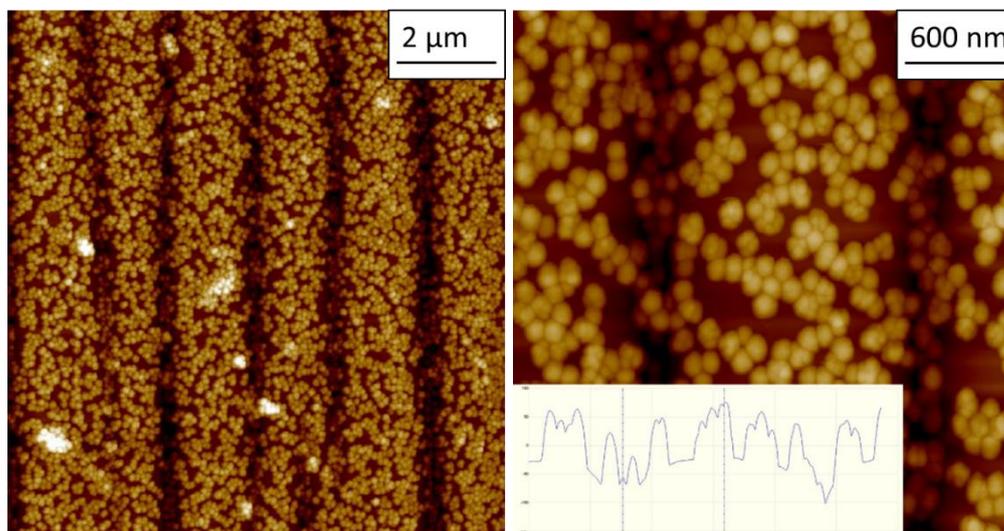


Figure 79 : Image AFM $10\times 10\mu\text{m}$ (g) et $3\times 3\mu\text{m}$ (d) en hauteur (300nm) de l'organisation de NPs Au@Si obtenue par dip-coating sur une structure ridée chargée positivement avec du PDDAC ($100\mu\text{m}/\text{min}$)

c. Conclusion

La technique du dip-coating nous a permis d'organiser différents types de nanoparticules de silice au sein des structures linéaires. En faisant varier la concentration et la taille des particules ainsi que l'amplitude des creux, nous pouvons obtenir différentes organisations : en ligne, en zig/zag, désordonnées. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre mais très sensible aux conditions ambiantes (salle assez ventilée, non climatisée et subissant de nombreux passages) conduisant à des résultats très difficilement reproductibles.

Au-delà, cette technique nécessitant une quantité de solution assez importante avec une concentration de quelques pourcents, elle ne s'avère pas idéale pour organiser des NPs métalliques que nous obtenons en quantité et concentration limitées.

III. Le spin coating

Contrairement au dip-coating, le spin-coating est une méthode très rapide et n'utilisant qu'une très faible quantité de solution. C'est la technique de dépôt qui a été la plus largement utilisée lors de cette thèse.

i. Protocole expérimental

Avant tout, la solution mère utilisée doit être bien dispersée. Pour cela, elle est plongée dans un bain ultrason pendant une quinzaine de minutes. L'échantillon est ensuite déposé au centre de la tournette, le vide, entre l'échantillon et le porte échantillon, est effectué, permettant de maintenir l'échantillon en place et le spin-coater peut être démarré.

Les paramètres utilisés dans la majorité des expériences sont les suivants : temps d'accélération et de décélération de 3 secondes et temps de spin-coating de 60 secondes. La vitesse de rotation diffère en fonction de ce que nous souhaitons obtenir.

Lors des différentes expériences réalisées, il a été observé qu'il était très important que les échantillons soient bien hydrophiles afin que la solution et donc les NPs puissent aller dans les creux. Si nous prenons un échantillon hydrophobe qui a subi un traitement standard, aucune NPs n'est visible sur la structure (figure 80). Sous l'effet de la force centrifuge, la solution aqueuse démouille très rapidement sans jamais entrer en contact avec les creux de la structure.

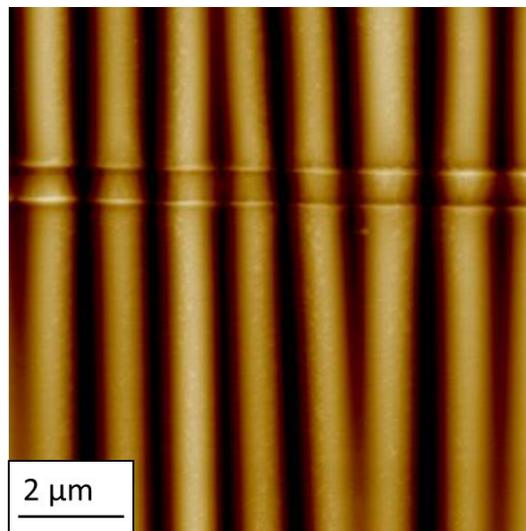


Figure 80 : Image AFM (10x10μm) en hauteur (300nm) d'une surface hydrophobe ayant subi un spin-coating à 3000tr/min d'une solution des NPs de silice

De façon similaire, si nous prenons une surface super-hydrophile ($\theta < 20^\circ$) et une surface hydrophile ($\theta \sim 50^\circ$), la quantité de NPs observée à la surface est beaucoup plus importante dans le cas d'une surface super-hydrophile, pour les mêmes conditions de spin-coating (figure 81).

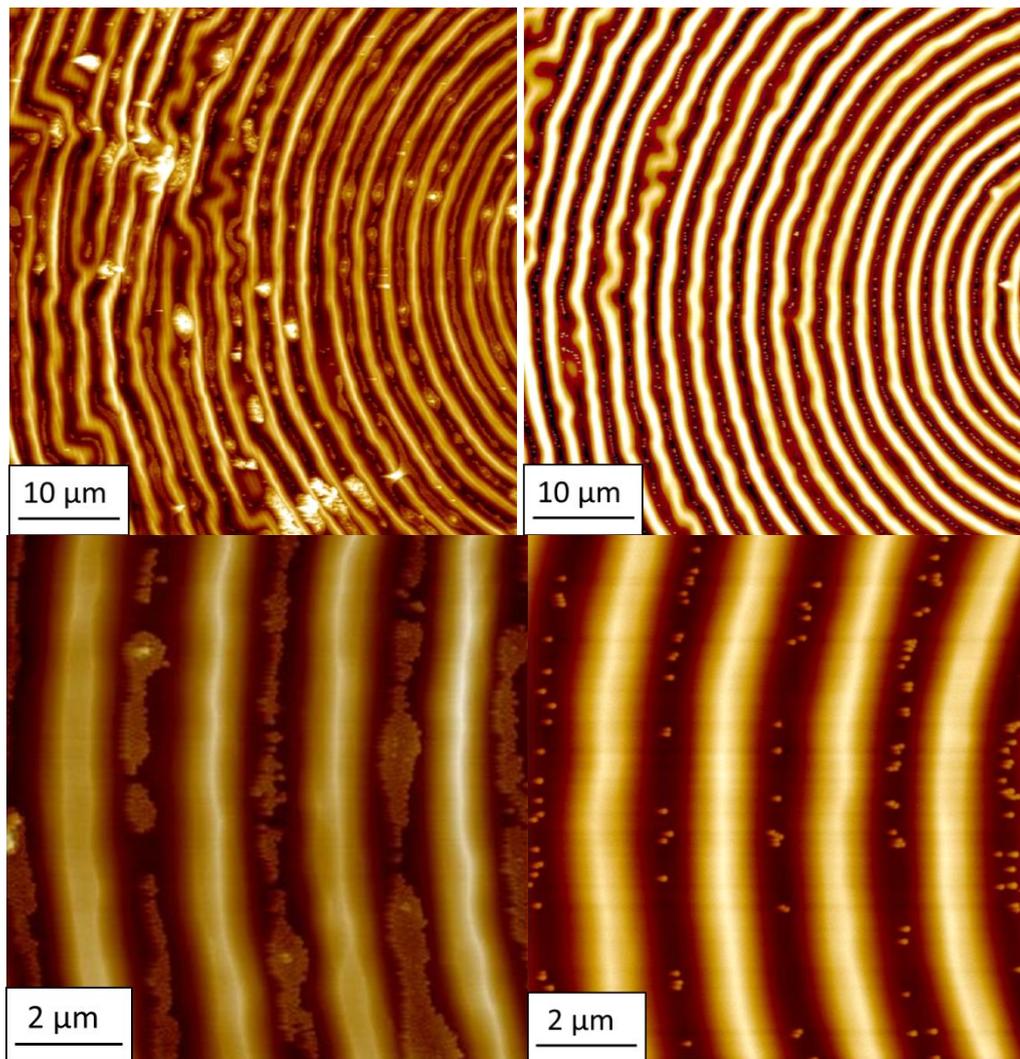


Figure 81 : Images AFM 50x50μm (h) et 10x10 (b) en hauteur (300nm à g et 200nm à d) d'une surface super-hydrophile de PS (traitement plasma) (g) et hydrophile (traitement UVO) (d) ayant subi un spin-coating à 3000tr/min d'une solution de NPs de silice à 2,5%w

Tous les échantillons subissent donc un traitement plasma de 5 minutes juste avant le spin-coating afin de les rendre hydrophile.

ii. Dépôt de particules modèles

Comme précédemment avec le dip-coating, nous allons utiliser des NPs modèles de silice, afin d'étudier les différents paramètres influençant l'organisation des NPs dans les creux. Nous savons qu'elles doivent être de même charge que la surface afin de générer une répulsion nécessaire à l'organisation ciblée dans les creux ; nous utiliserons donc des solutions à pH~8.

a. Structures aléatoires

Une fois que le dépôt est effectué, il est caractérisé en AFM (figure 82).

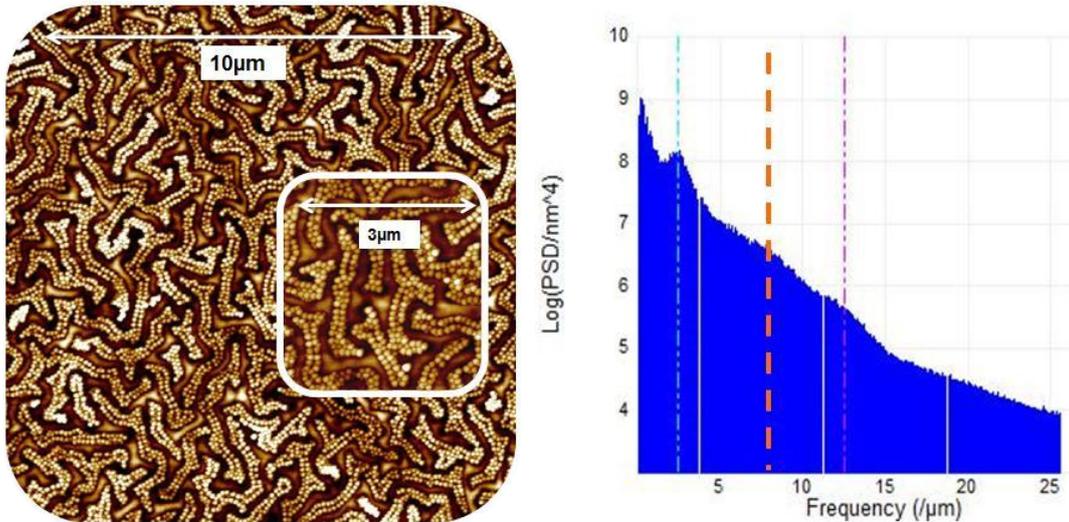


Figure 82 : Images AFM 10x10μm en hauteur (100nm) montrant le dépôt par spin-coating de billes de silice (Ø50nm) sur PDMS aléatoire (g) et son spectre en puissance (Transformée de Fourier) (d).

Trois longueurs caractéristiques peuvent être mises en évidence :

- $\lambda_1 = 60\text{nm}$ (correspondant au diamètre moyen des NPs de silice utilisées),
- $\lambda_2 = 125\text{nm}$ (correspondant à la largeur moyenne des « creux » dans lesquels les NPs se sont insérés),
- $\lambda_3 = 0,4\mu\text{m}$ (correspondant à la longueur d'onde des rides).

Observons pour commencer l'influence de la vitesse de rotation sur l'arrangement des NPs sur une structure ridée aléatoire possédant une seule longueur caractéristique (figure 83).

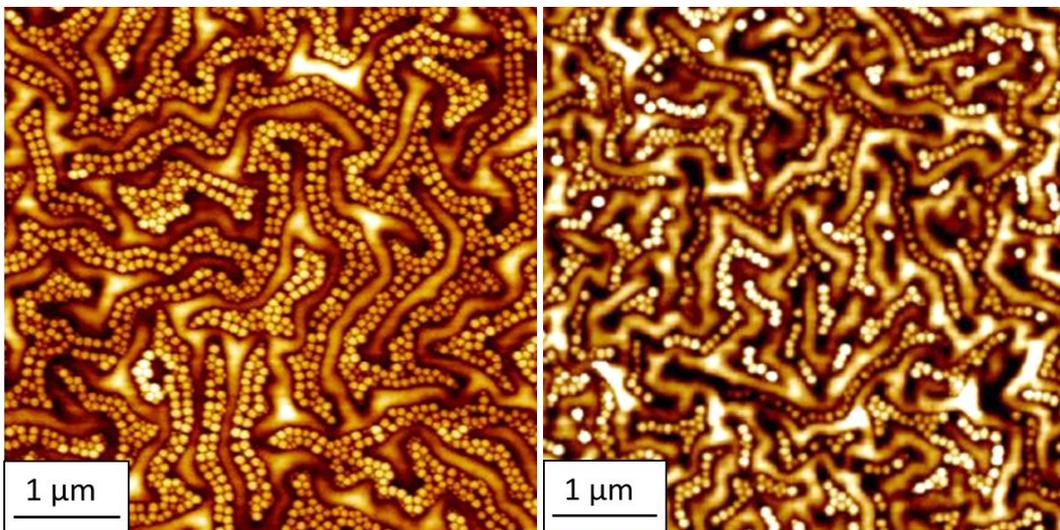


Figure 83 : Images AFM 5x5μm en hauteur (100nm) montrant le dépôt par spin-coating de billes de silice (Ø50nm) sur PDMS aléatoire à 3000tr/min (g) et à 5000tr/min (d)

Lorsque la vitesse de rotation est augmentée, nous constatons que moins de NPs sont déposées dans les creux. Alors que nous déposons deux lignes de NPs dans les creux à 3000tr/min, nous n'en déposons plus qu'une seule à 5000tr/min.

Lorsque la vitesse est réduite à 2000tr/min, nous constatons une tendance inverse avec la formation de 3 lignes de NPs environ. Au-delà, nous recouvrons entièrement l'échantillon comme nous pouvons l'observer sur la [figure 84](#).

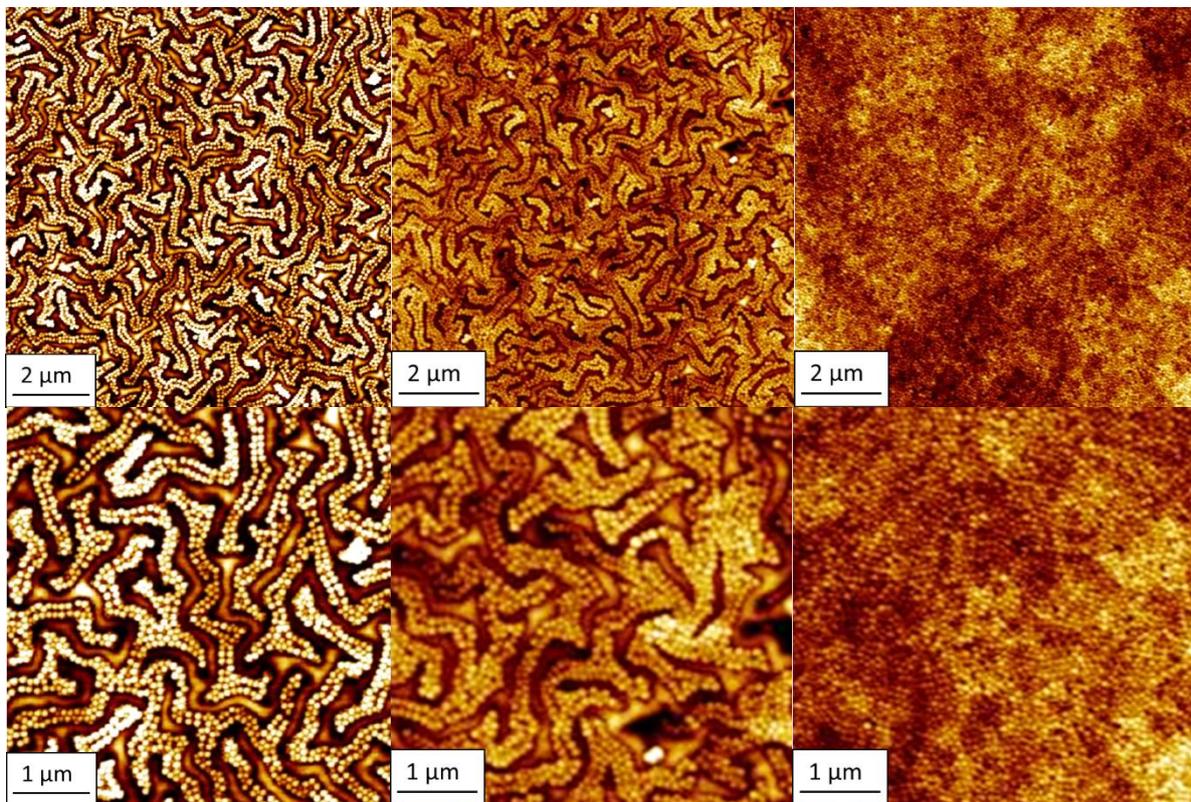


Figure 84 : Images AFM 10x10µm (h) et son zoom 5x5µm (d) en hauteur (100nm au m et 50nm à g et d) montrant le dépôt par spin-coating de billes de silice (\varnothing 50nm) sur PDMS aléatoire à 3000 (g), 2000 (m) et à 1000tr/min (d)

Ces observations vont dans le même sens que ce qui peut être décrit dans la littérature à propos des films de polymères déposés par spin-coating : plus la vitesse de rotation augmente, plus le film formé est fin ; les forces centrifuges deviennent plus importantes.

Lorsque l'échantillon présente une double longueur d'onde, nous constatons que l'organisation des NPs sur la surface est différente. Comme précédemment, plus la vitesse de rotation augmente, plus le nombre de particules sur la surface diminue. Cependant, nous observons que les NPs restent préférentiellement sur les sommets de la grande longueur d'onde, comme nous le voyons sur la [figure 85](#).

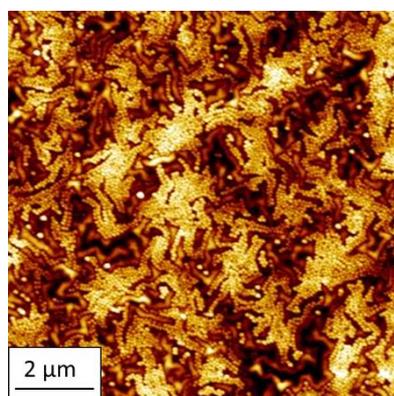


Figure 85 : Images AFM 10x10µm (g) en hauteur (100nm) montrant le dépôt par spin-coating de billes de silice (\varnothing 50nm) sur PDMS aléatoire à 2000tr/min

Sur la surface présentant une structuration à deux échelles différentes, les forces de démouillage semblent agir différemment. Une façon d'organiser les nanoparticules uniquement dans les creux seraient sans doute d'utiliser une solution moins concentrée et une vitesse de rotation moins rapide.

Comme dans le cas du dip-coating, il faut une adéquation entre l'amplitude des rides et la tailles des NPs, pour qu'une organisation ait lieu. Sur la **figure 86**, nous pouvons voir des billes de 200nm dispersées sur une structure $\lambda \sim 600\text{nm}$ et $A \sim 50\text{nm}$. L'effet de confinement (amplitude faible) n'est pas suffisant : les billes se déposent de façon aléatoire sur la surface.

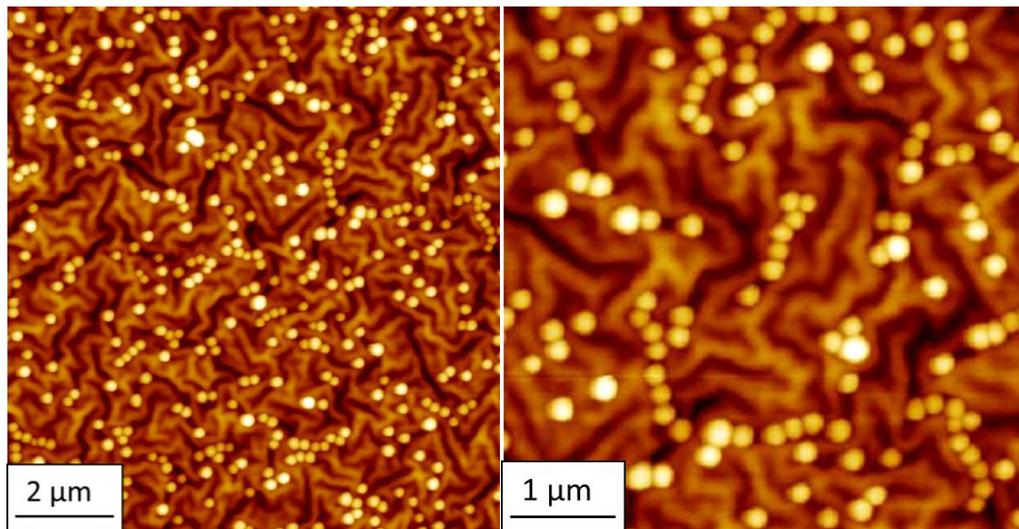


Figure 86 : Images AFM 10x10 μm (g) et 5x5 μm (d) en hauteur (400nm) montrant le dépôt par spin-coating de billes de silice ($\varnothing 200\text{nm}$) sur PDMS aléatoire d'amplitude trop faible à 3000tr/min

b. Structures radiales

Des dépôts similaires ont été réalisés sur des structures radiales de PS dans les mêmes conditions que précédemment.

Les surfaces utilisées sont des films de 500nm d'épaisseur de PS ayant subi 20min d'UVO et ridés par contrainte osmotique. Les tendances observées ici sont les mêmes : plus la vitesse de rotation augmente, plus la densité de billes présentes est faible. Nous observons également que plus la concentration en NPs dans la solution est importante, plus la densité de NPs dans les creux augmente (**figure 87**).

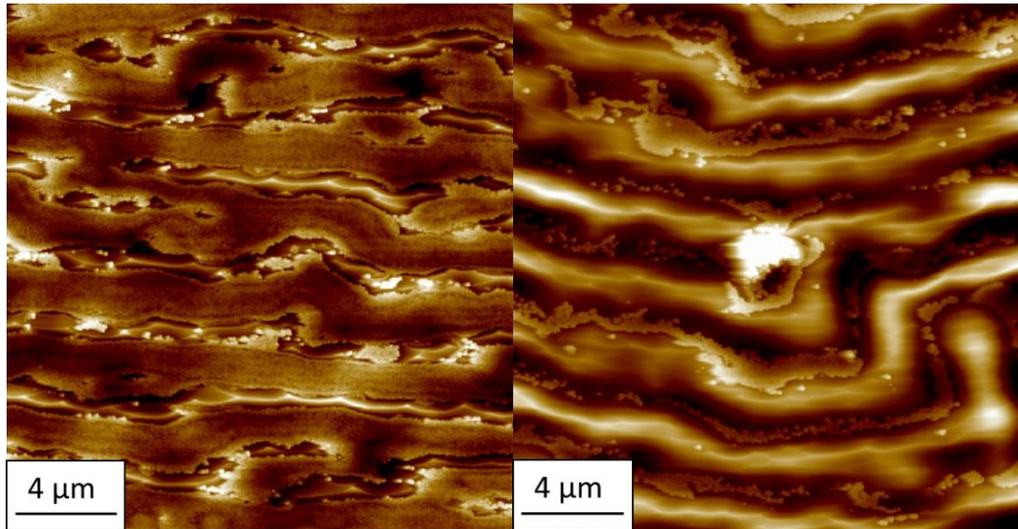


Figure 87 : Images AFM 20x20µm en hauteur (150 g et 300nm d) montrant le dépôt par spin-coating d'une solution de NPs de silice (Ø50nm) de concentration 10%w (g) et 2,5%w (d) sur du PS à 6000tr/min

Le dépôt de NPs plus grandes peut également être réalisé du fait d'une amplitude nettement plus grande que dans le cas de rides aléatoires (quelques microns contre quelques dizaines de nanomètres) (figure 88).

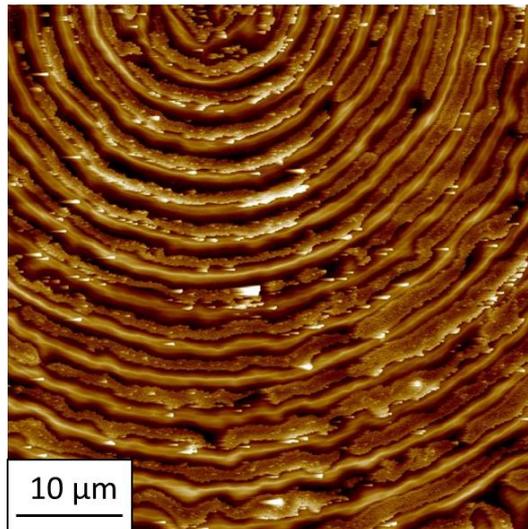


Figure 88 : Images AFM 50x50µm en hauteur (300nm) montrant un dépôt par spin-coating d'une solution de NPs de silice (Ø200nm) de concentration 2,5%w sur PS à 3000tr/min

La quantité de NPs présentes ne semble pas dépendre de leur taille lorsque les dimensions caractéristiques de la structure sont très grandes par rapport à la taille des NPs.

c. Structures linéaires

Les dernières structures qui ont été étudiées sont les structures linéaires. Les évolutions des structurations observées en fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en NPs sont les mêmes que précédemment. La relation qu'il existe entre l'amplitude des rides et l'arrangement obtenu a été étudié plus en détails.

Pour les différents échantillons, les NPs utilisées ont un diamètre de 120nm, la concentration est de 4%w et la vitesse de rotation est de 3000tr/min.

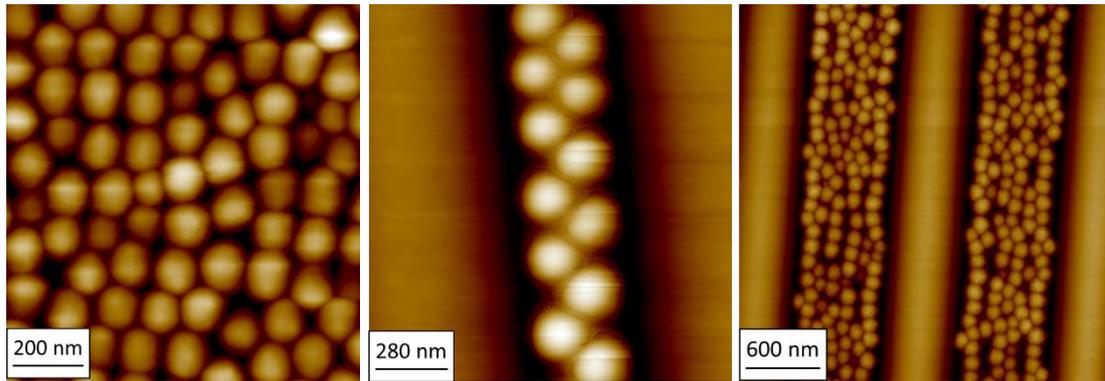


Figure 89 : Images AFM 1x1 μ m (g) 1,4x1,4 μ m (m) et 3x3 μ m (d) en hauteur (50nm à g 100nm au m et à d) montrant le dépôt par spin-coating de NPs de silice (\varnothing 120nm) sur PDMS linéaire A~60nm (g), 110nm (m) et 240nm (d) 3000tr/min

Nous constatons (figure 89) que plus l'amplitude est importante (et donc la longueur d'onde), plus de NPs sont introduites dans les creux à concentration et vitesse égales. Lorsqu'elle est trop faible, les NPs recouvrent entièrement la surface. Si nous voulons organiser des billes dans une structure d'amplitude plus faible que le diamètre des billes, il est nécessaire soit de diminuer fortement la concentration des billes, soit d'augmenter la vitesse de rotation, ou encore de jouer sur ces deux paramètres à la fois. La figure 90 représente un arrangement de NPs de 120nm dans des rides de 60nm d'amplitude. Pour réaliser cette organisation, la vitesse de rotation a dû être ajustée à 5000tr/min.

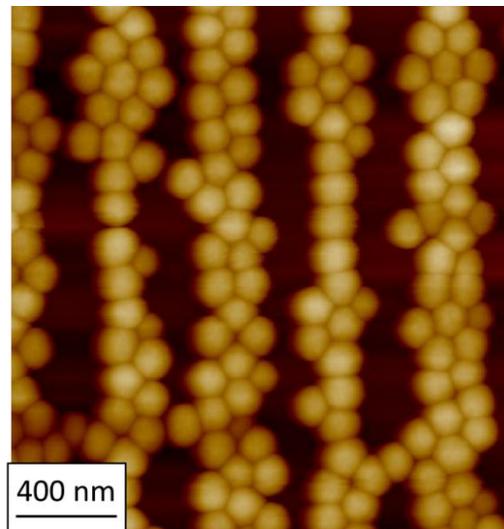


Figure 90 : Images AFM 2x2 μ m en hauteur (200nm) montrant le dépôt par spin-coating de NPs de silice (\varnothing 120nm) 4%w sur PDMS linéaire A~60nm et λ ~0,4 μ m à 5000tr/min

Nous avons donc vu qu'il était possible d'organiser les NPs en ligne, en zig-zag et de façon amorphe sur une structure linéaire.

Lorsque l'échantillon présente une double périodicité, nous avons vu précédemment, dans le cas de structures aléatoires, qu'il était difficile d'organiser les NPs à sa surface. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence d'une structure linéaire double ride sur l'arrangement final.

Nous avons généré des surfaces possédant une double périodicité et réalisé un spin-coating dans des conditions « standards » : vitesse à 3000tr/min, concentration à 2,5%w, diamètre de NPs de 60nm et pH à 8. Nous observons alors que les NPs se répartissent aussi bien dans les creux de la grande période que dans ceux de la petite période comme le montre la **figure 91**.

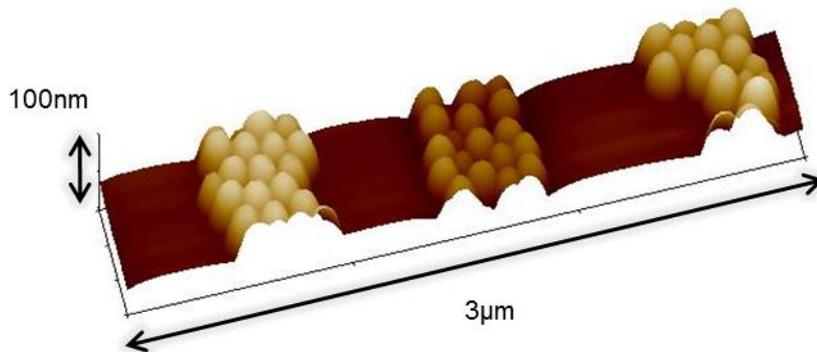


Figure 91 : Image AFM 3D présentant un échantillon de PDMS avec une double période décoré de NPs de silice de 60nm

Les différences d'organisation entre les structures doublement ridées linéaires et aléatoires pourraient s'expliquer :

- par un rapport plus grand entre l'amplitude de la petite ride et le diamètre des NPs dans le cas des structures linéaires permettant ainsi aux NPs de rentrer dans les sillons,
- par un positionnement de la double ride en hauteur seulement sur les structures linéaires par rapport à une présence globale sur les structures aléatoires.

Afin de mieux comprendre ces différences, nous avons réalisé d'autres expériences avec un rapport « amplitude de la petite ride/diamètre des NPs » plus petit. Nous avons utilisé des NPs de 120nm et 60nm, les conditions du spin-coating restant les mêmes. Les organisations obtenues sont présentées sur la **figure 92**.

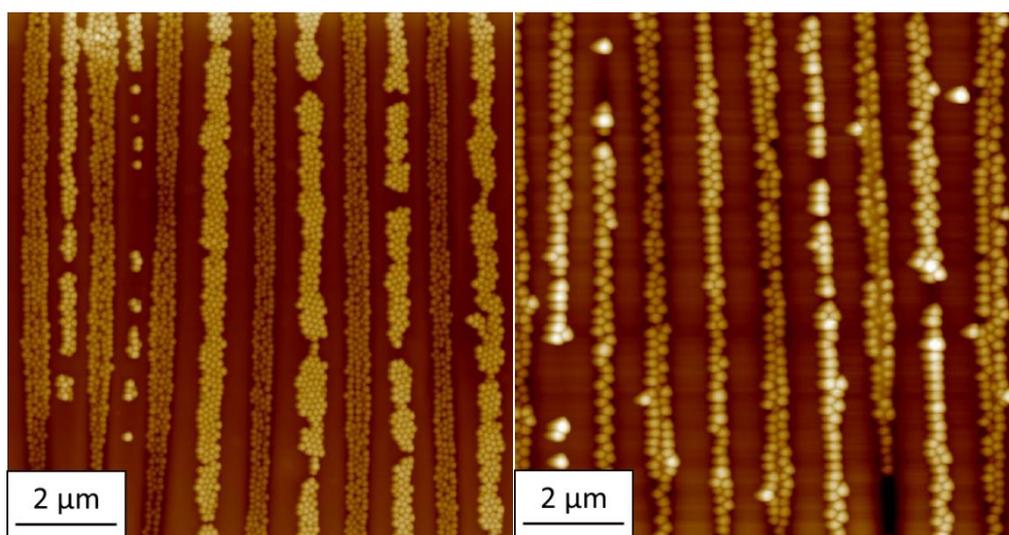


Figure 92 : Images AFM 10x10µm en hauteur (300nm) montrant le dépôt par spin-coating de NPs de silice (Ø60nm à g et 120nm à d) sur un échantillon de PDMS avec une double période

Nous voyons que les NPs se déposent bien dans la structure quelle que soit leur taille. La différence d'organisation avec les structures aléatoires serait donc due au positionnement de la double ride. Lorsque l'amplitude est faible (comme sur la double périodicité), le positionnement en hauteur de la petite ride permet l'organisation des NPs au sein de celle-ci.

d. Conclusion

Nous avons déposé ici des NPs « modèles » de silice dans de nombreuses structures différentes. Nous avons vu que l'organisation des particules au sein de ces structures est dépendante de nombreux paramètres : la concentration de la solution, la vitesse de rotation, le rayon des particules et les paramètres propres de la texture de surface (λ , A et sa morphologie).

Sachant comment évoluent tous ces paramètres, nous allons maintenant essayer de déposer des NPs métalliques possédant une physico-chimie de surface similaire aux NPs de silice : les NPs Au@Si synthétisées par l'équipe de S. Ravaine au CRPP.

iii. Dépôt de nanoparticules métalliques

Comme pour le dip-coating, les particules utilisées sont des particules cœur@écorce de 60nm d'or entouré de 28nm de silice et dispersées dans une solution aqueuse à pH8.

Un problème similaire à celui du dip-coating se pose ici également : la solution utilisée n'est pas assez concentrée. Cette méthode utilisant une très faible quantité de liquide, nous avons pu concentrer la solution de 0,05%w jusqu'à environ 0,1%w dans un premier temps. En utilisant une vitesse de rotation de 3000tr/min, les surfaces obtenues sont les suivantes (figure 93).

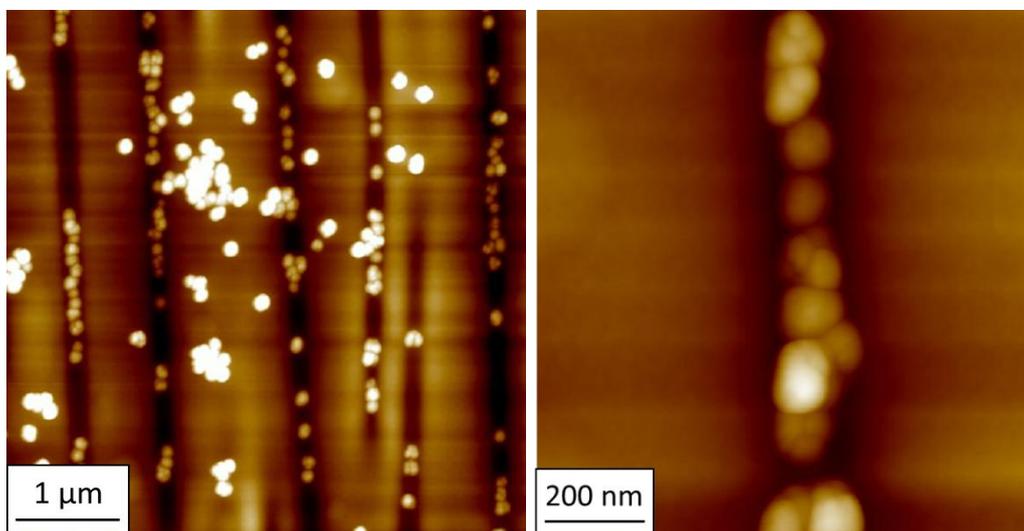


Figure 93 : Images AFM 5x5µm (g) et 1x1µm (d) en hauteur (100nm) montrant le dépôt par spin-coating de NPs Au@Si

Nous remarquons la présence d'agréats sans doute causée par l'étape de concentration qui a altéré la stabilité colloïdale de la dispersion.

Nous avons alors réduit considérablement la vitesse de rotation tout en augmentant le temps de dépôt d'une solution diluée. L'idée est de minimiser la force centrifuge afin de concentrer par évaporation la solution avant qu'elle ne soit éjectée. Après quelques essais, une vitesse de

rotation de 600tr/min associée à un temps de dépôt de 30min (vs 60s) a constitué un bon compromis. L'organisation obtenue est présentée sur la [figure 94](#).

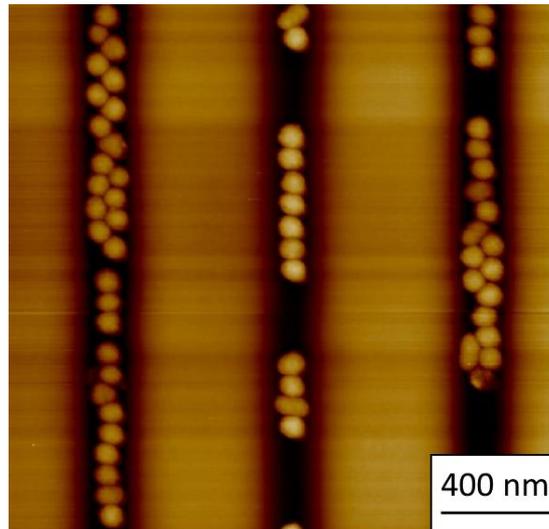


Figure 94 : Image AFM 2x2 μ m en hauteur (100nm) d'un PDMS décoré de particules Au@Si par spin coating 600tr/min pendant 30min

Nous pouvons supposer qu'en synthétisant directement une solution de Au@Si plus concentrée, cette approche donnerait des structures similaires à celles obtenues avec des NPs de silice.

iv. Dépôt de nanotubes de carbone (CNTs)

Des expériences encourageantes ont également été réalisées avec des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) chargés négativement (COOH). Les premiers résultats obtenus sont donnés en [annexe 1.6](#).

IV. Roll coating

Afin de déposer des particules sur les sommets seulement, nous avons utilisé la technique du roll-coating développée récemment par une post-doctorante de J.P. Chapel (C. Badre et al.⁹⁶). Cette méthode consiste à utiliser un cylindre permettant de transférer des particules d'un substrat sur un autre : un substrat PDMS préalablement ridé est enroulé autour d'un cylindre. Il est ensuite roulé sur une surface « donneuse » couverte de nanoparticules ; les particules sont alors transférées sur le PDMS ([figure 95](#)).

⁹⁶ Selective dry and reversible transfer-printing of nanoparticles on top of PDMS wrinkles, C. Badre et al., *Soft Matter*, 2011, 7, 9886-9889

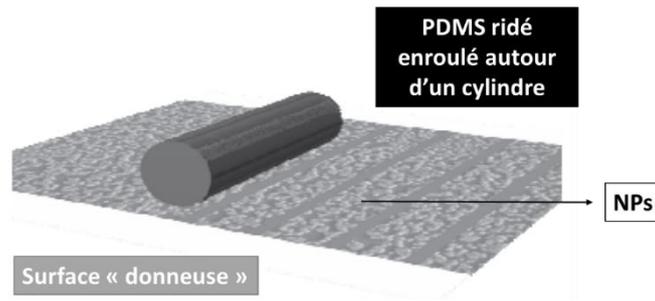


Figure 95 : Technique du roll-coating

La première chose à faire est donc de créer des surfaces donneuses. Pour cela, nous utilisons un wafer sur lequel nous déposons des NPs de silice. Selon la vitesse du dip-coating et la concentration de la solution, nous obtenons différentes organisations de surface dont les propriétés de recouvrement sont résumées sur le [tableau 2](#).

Tableau 2 : Surfaces donneuses obtenues par dip-coating

Concentration (%w)	Vitesse ($\mu\text{m}/\text{min}$)				
	7	20	45	200	500
0,02	Billes isolées existantes			Groupes de particules	
0,5					
2	Billes partout				
2 avec EtOH (10%w)					
5					

Les groupes de particules sont constituées de particules accolées les unes aux autres, les filaments représentent des groupements de billes qui se sont craquelés ([figure 96](#)).

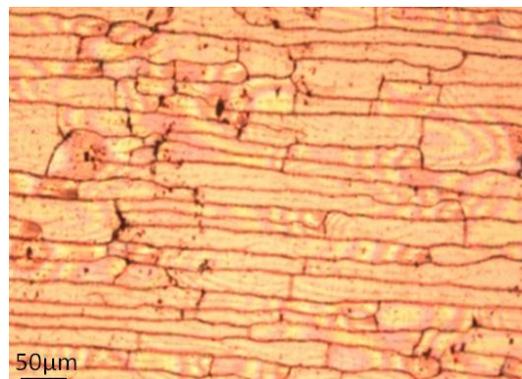


Figure 96 : Observation au microscope optique des filaments de NPs de silice

Nous avons ensuite essayé de transférer les différentes structures obtenues, par roll coating à partir d'une surface plane. Aucun transfert n'a eu lieu quelle que soit la surface utilisée sauf pour les filaments où le transfert est aisé ([figure 97](#)). Cependant sur une surface ridée, nous transférons les particules par blocks ce qui n'est bien sûr pas optimum si nous voulons les mettre de manière ciblée dans une structure.

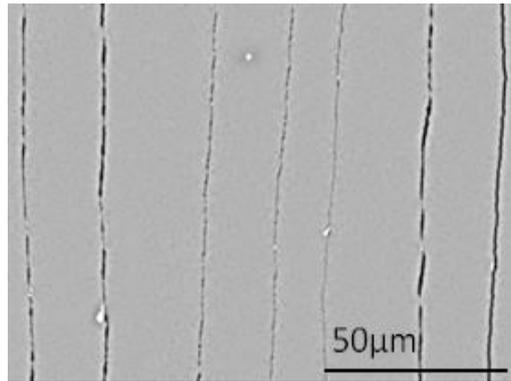


Figure 97 : Images MEB des filaments transférés sur PDMS par roll-coating (craks en noir)

En utilisant des particules commerciales de SiO₂ de chez Nissan Chemicals, le transfert devient possible quelle que soit la disposition des nanoparticules sur la surface donneuse (figure 98).

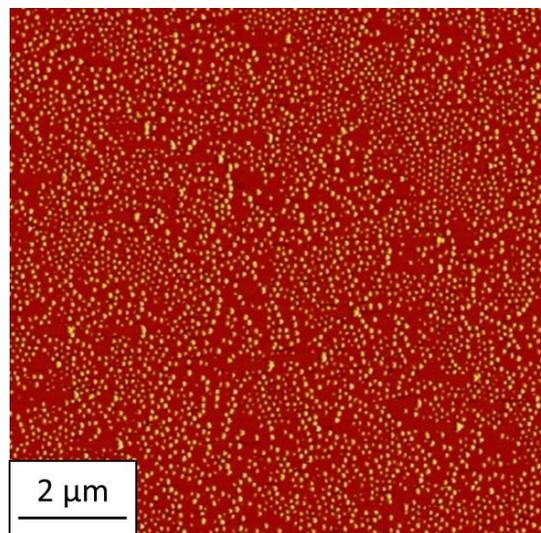


Figure 98 : Image AFM 10x10µm en phase de nanoparticules de silice Nissan déposée sur PDMS non ridé par roll-coating

Cela démontre encore une fois, l'importance cruciale de la physico-chimie de surface des NPs en général vis-à-vis des interactions interfaciales. Nous ne connaissons, malheureusement pas, la nature exacte de la couche qui entoure les NPs de chez Nissan. Une étude plus approfondie sur le sujet pourrait se révéler très utile dans le futur.

V. Langmuir Bloggett

i. Principe

Le dépôt Langmuir-Bloggett est une technique qui permet d'étudier le comportement à 2D d'une monocouche de molécules à l'interface eau/air en fonction de la pression de surface puis de la déposer (éventuellement) de manière contrôlée sur un substrat solide.

Nous allons utiliser cette approche afin de déposer des NPs sur nos surfaces structurées. Dans un premier temps, les molécules doivent être dispersées sur la surface aqueuse. Les particules sont alors comprimées à l'aide d'une barrière mobile : l'aire par molécule à l'interface diminue et la pression de surface augmente. Pendant la compression, les molécules se rapprochent les unes des

autres et les interactions intermoléculaires augmentent. La représentation de la pression de surface en fonction de l'aire par molécule constitue l'isotherme de compression; elle est caractéristique de chaque système et est indépendante de la température. Dans une isotherme de compression, nous distinguons différentes zones (figure 99):

- Une première zone, pour des pressions de surface très faibles, où les molécules se trouvent très éloignées les unes des autres et ne peuvent pas interagir ($\sim 1000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$), c'est ce qui est appelée la phase gaz. Dans les conditions expérimentales habituelles, dès que la solution est épanchée à l'interface, il y a déjà coexistence entre une phase gaz et une phase liquide.
- Quand la pression de surface augmente, l'aire par molécule diminue et les molécules commencent à interagir entre elles par les forces de Van Der Waals. C'est ce qui est appelée la phase liquide, nous observons alors un changement de pente.
- Un autre changement de pente dans l'isotherme a lieu lors de la formation de ce qui est appelée la phase solide. Les molécules forment alors un arrangement compact à l'interface. Cette organisation donne lieu à une monocouche de structure type cristalline.
- Si la pression de surface est encore augmentée, il arrive un moment où la monocouche n'est plus stable: à ce moment-là, les particules s'effondrent (création de structure 3D ou solubilisation dans la sous phase aqueuse).

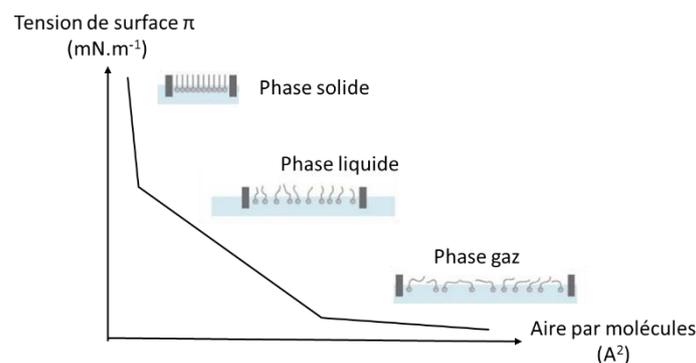


Figure 99 : Schéma d'un isotherme de compression

En fonction de cet isotherme de compression, une pression de transfert est choisie dans chaque système. C'est la pression à laquelle le film est stable et peut être transféré sur le substrat. Le substrat est tenu par un bras mécanique et passe à travers l'interface eau/air, la pression de surface est maintenue constante grâce à la barrière mobile qui se déplace permettant ainsi de créer une surface de densité uniforme (figure 100 g).

ii. Protocole expérimental

La cuve utilisée est une cuve en téflon construite au laboratoire. La cuve est remplie avec de l'eau DI qui constitue la sous-phase. Un rectangle de platine est suspendu et immergé partiellement dans la solution aqueuse pour mesurer la tension superficielle (méthode de Wilhelmy). Les molécules/NPs dissoutes dans une solution de chloroforme (solvant volatil) sont épanchées à l'interface air-eau et occupent toute l'aire disponible à l'interface. Une barrière mobile en téflon va permettre de moduler la densité ou l'aire par NPs à l'interface.

La tension de surface est toujours positive. Elle diminue en présence d'une monocouche. Pour l'eau pure, la tension de surface à une température de 20°C et la pression atmosphérique est de

72,8 mN.m⁻¹. La diminution de la tension de surface d'un liquide pur γ_0 produite par une monocouche est mesurée au travers de la pression de surface $\pi = \gamma_0 - \gamma$.

Les échantillons sont soit réalisés par le procédé standard, soit par la méthode d'abaissement de l'interface eau/air schématisée sur la **figure 100**.

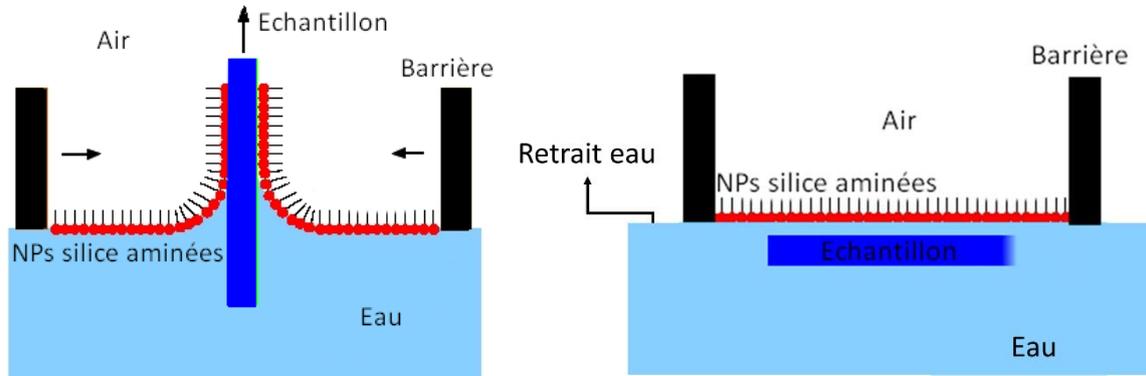


Figure 100 : Méthode Langmuir Blodgett standard (g) et par abaissement de l'interface eau/air (d)

Dans cette technique, lorsque la pression de transfert choisie est atteinte, nous abaissons l'interface eau/air en aspirant doucement la sous phase (eau) de l'autre côté de la barrière (pour ne pas perturber le film de NPs). Une fois qu'il ne reste plus qu'un film fin continu à la surface de l'échantillon, nous attendons 12h que la fin de l'évaporation se fasse toute seule. Nous récupérons l'échantillon une fois qu'il est sec.

iii. Dépôt de nanoparticules modèles

Les premiers essais ont été réalisés avec des NPs de silice aminées (NH₂) de 200nm de diamètre de concentration 11g.L⁻¹ diluées à 1 pour 4 dans du chloroforme. La présence de groupement NH₂ permet une dispersion des NPs à la fois dans une solution aqueuse et de chloroforme et confère aux NPs une chimie de surface leur permettant de rester à l'interface eau/air. Des NPs de silice classique (groupements hydrophile SiOH) plongeraient directement dans la sous phase aqueuse.

a. Abaissement de l'interface eau/air

Afin d'être dans une phase gaz au départ, nous n'épandons que très peu de NPs à l'interface ($\pi \sim 1$ mN/m). La monocouche est ensuite compressée doucement, à environ 1mm/min jusqu'à une pression de surface ~ 20 mN/m. Enfin, l'interface est abaissée, en aspirant la sous phase de l'autre côté de la barrière. La compression est arrêtée lors de l'abaissement de surface. La « décoration » de la surface obtenue est montrée sur la **figure 101**.

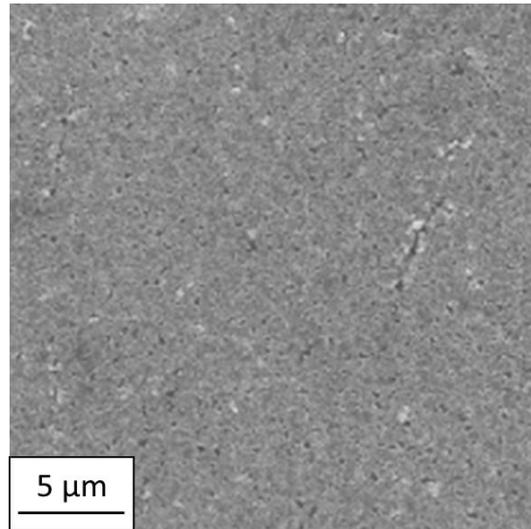


Figure 101 : Image MEB d'un échantillon hydrophile ridé décoré de NPs par abaissement de l'interface (20mN/m)

Comme nous le voyons sur l'image MEB, la pression finale est sans doute trop importante : les NPs recouvrant entièrement la surface de PDMS. Un autre essai est réalisé en diminuant la pression finale de 20 à 11mN/m (figure 102).

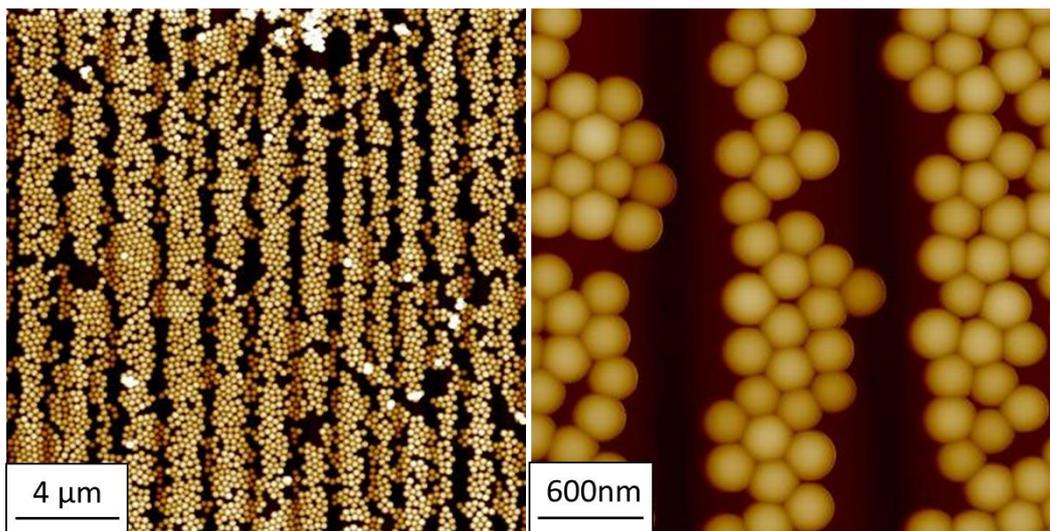


Figure 102 : Image AFM 20x20μm (g) et 3x3μm (d) en hauteur (300nm g et 500nm d) d'un échantillon hydrophile ridé décoré de NPs par abaissement de surface (11mN/m)

Nous constatons que les NPs se mettent bien préférentiellement sur les sommets des rides car lors de l'abaissement de surface (aspiration + évaporation), le premier contact surface/NPs a lieu sur les sommets. Cette méthode marche d'autant mieux que l'amplitude des rides est grande.

b. Dipping

Comme précédemment, afin d'être dans une phase gaz au départ, nous ne mettons que très peu de NPs à la surface ($\pi \sim 1\text{mN/m}$). Le système est ensuite compressé doucement à environ 1mm/min jusqu'à une certaine valeur. La pression est alors maintenue constante lors du dépôt. Le dipping s'effectue à 5mm/min.

Quelle que soit l'orientation des surfaces par rapport à la direction du dipping, les résultats sont similaires et présentent des NPs sur les sommets uniquement mais de façon beaucoup moins homogène que dans le cas précédent (figure 103).

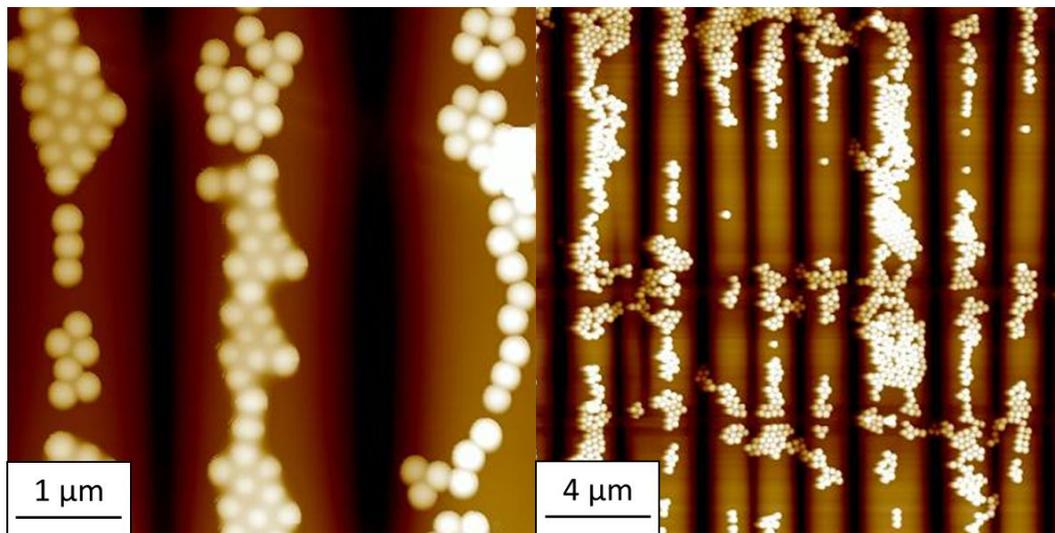


Figure 103 : Images AFM 5x5 μm (g) et 20x20 μm (d) en hauteur (500nm g et 600nm à d) d'un échantillon hydrophile ridé décoré de NPs par dipping perpendiculaire (g) et parallèle (d) (tension 10mN/m)

Selon la valeur de la pression finale à laquelle le dépôt est effectué, une quantité plus ou moins importante de NPs est déposée sur les sommets comme nous pouvons le voir sur la figure 104.

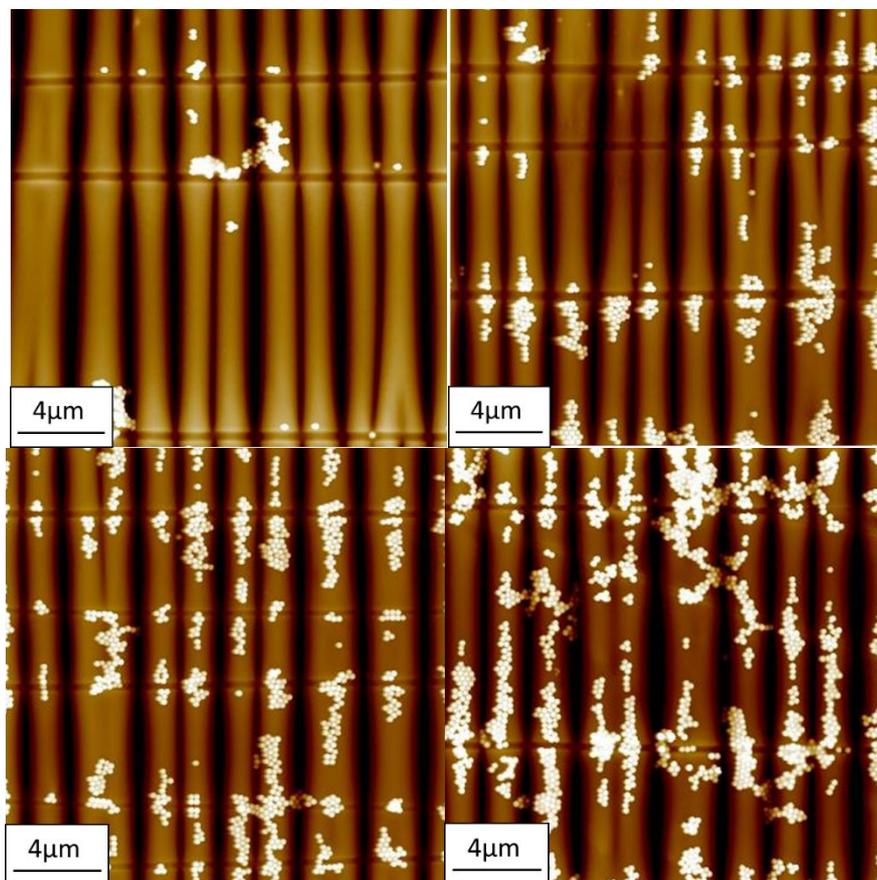


Figure 104 : Images AFM 20x20 μm en hauteur (500nm à hg et bd et 600nm à hd et bg) d'un échantillon hydrophile ridé décoré de NPs par dipping perpendiculaire (tension 5 hg, 7hd et 8,5 bg et 10 bd mN/m)

c. Conclusion

Quelle que soit la méthode utilisée (abaissement de surface ou dipping), la technique Langmuir-Blodgett nous permet d'organiser des NPs sur les sommets de la structure. La densité de NPs présentes peut être facilement modulable, en faisant varier la pression de dépôt. Pour finir, nous noterons une fois encore l'importance d'un substrat hydrophile qui permet un dépôt sur les sommets, et par contraire, d'un substrat hydrophobe qui concentre les NPs dans les creux.

iv. Dépôt de NPs métalliques

Afin de déposer ces NPs par la méthode Langmuir Blodgett, les NPs Au@Si ont dues être aminées. Comme pour les billes de silice, elles sont diluées à 1 pour 4 dans du chloroforme et rapidement passées au bain ultrason 15min après dilution juste avant épandage. La pression de départ est la même, autour de 1mN/m, pour être en phase gaz. On comprime ensuite doucement à 1mm/min jusqu'à environ 25mN/m.

Que ce soit par abaissement de l'interface ou par dipping (à 0,5mm/min ou 2mm/min), nous observons la même tendance : peu de particules sont présentes sur la surface et celles-ci sont disposées par paquets, le dépôt est inhomogène comme nous pouvons le voir sur la [figure 105](#).

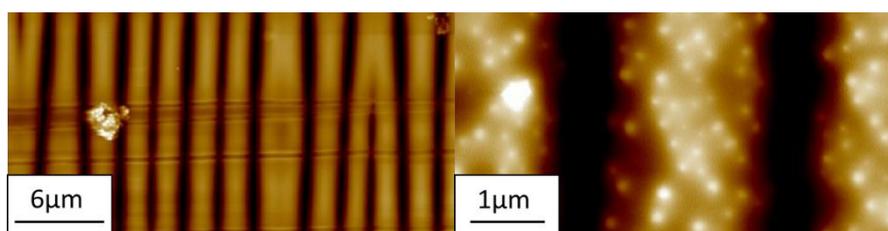


Figure 105 : Images AFM 30x15µm (g) et 6x3µm (d) en hauteur (500 à g et 200 à d) de surfaces PDMS décorées par des NPs Au@Si par dipping à 0,5mm/min

Sur les surfaces hydrophobes réalisées par dipping, nous pouvons observer la présence de quelques NPs.

Nous pouvons penser que soit l'amination n'a pas bien fonctionné, soit les conditions utilisées ne sont pas correctes pour un dépôt d'or. D'autres expériences devront être réalisées pour pouvoir conclure sur ces points.

v. Conclusion

Cette étude nous a permis de développer et de contrôler la répartition de NPs modèles dans diverses textures de surface (linéaires, aléatoires, concentriques) par différentes approches (dip-coating, spin-coating, Langmuir-Blodgett, roll-coating). Les paramètres qui semblent influencer directement l'organisation des NPs sur la surface ont été déterminés. Nous avons ainsi pu obtenir un large panel de structures ordonnées ([figure 106](#)).

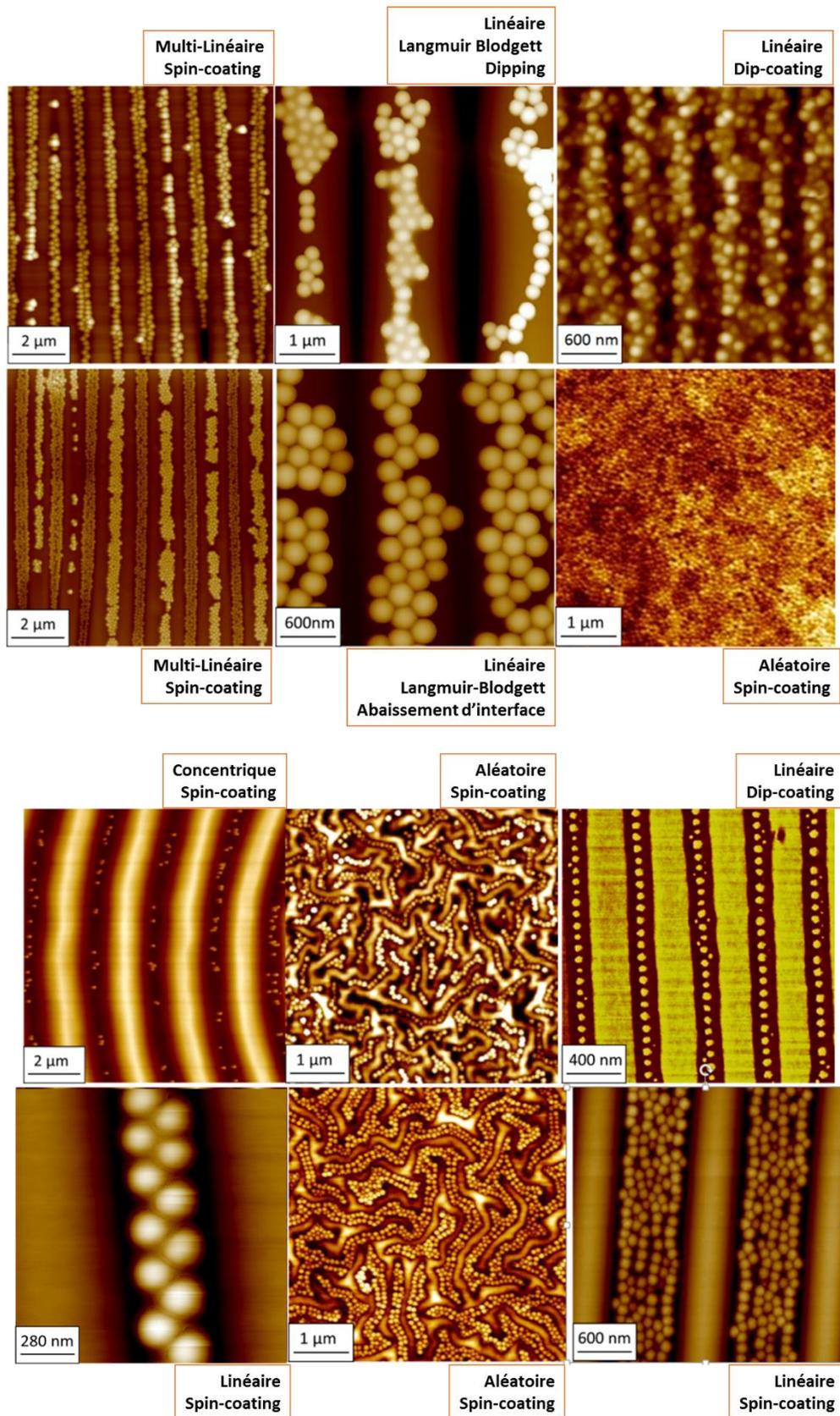


Figure 106 : Différentes organisations obtenues grâce aux différentes méthodes mises en place

Cependant, le dépôt de NPs métalliques au sein de la texture de surface nous a posé pas mal de problèmes, en partie à cause de leur concentration trop faible difficilement modifiable. Avec la perspective d'obtenir par la suite des solutions nettement plus concentrées et stables de NPs Au@Si, nous pensons que l'organisation ciblée se fera plus facilement et de manière reproductible sur les substrats PDMS. Cela nous laisse entrevoir de belles perspectives pour le PDMS dans le domaine de l'optique en tant que matériaux guide d'onde⁹⁷ grâce à sa transparence⁹⁸.

⁹⁷ Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials, D. Cai et al., Journal of Molecular Structure, 2010, 976, 274-281

⁹⁸ Soft lithography replication of polymeric microring optical resonators, Y. Huang et al., Optics Express, 2003, 11, 2452-2458

Conclusion

Nous nous sommes consacrés à étudier la formation de surfaces texturées à l'échelle sub-micrométriques et à leur décoration ciblée par assemblage de NPs.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au substrat le plus utilisé dans cette thèse : le PDMS. Cet élastomère transparent et déformable possède diverses propriétés le rendant intéressant dans de nombreux domaines scientifiques. Nous nous sommes particulièrement attachés à étudier son comportement suite à un traitement plasma O_2 . L'évolution du mouillage avec le temps et après recuit a été étudiée ainsi que l'évolution de la couche créée en fonction du temps d'exposition au plasma.

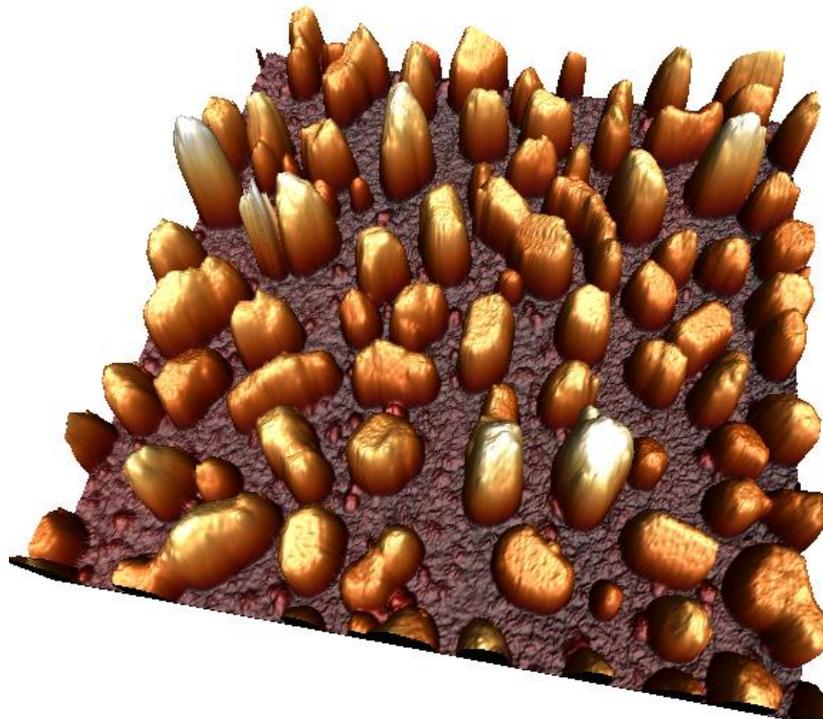
Dans une seconde partie, nous avons développé des surfaces PDMS et PS ridées à l'aide d'instabilités de flambage de longueurs d'onde et d'amplitude variables.

Dans une dernière partie, nous nous sommes consacrés au dépôt des nanoparticules à la surface de différentes structurations. L'assemblage de NPs sur des surfaces non structurées conduit à un nombre limité d'arrangements, souvent denses et désordonnés. Certains arrangements sont nécessaires pour diverses applications. Nous avons utilisé différentes techniques de dépôts permettant d'organiser les nanoparticules à la surface. Le spin coating s'est révélée être la méthode la plus intéressante pour mettre les NPs dans les creux et la méthode Langmuir-Blodgett pour mettre les particules sur les sommets.

Partie 2 :

Génération de nanoparticules métalliques sur verre et sur

PDMS



Sommaire

Introduction	104
Chapitre 4 : Les nanoparticules métalliques	105
I. Historique	105
i. Pourquoi utiliser des nanoparticules ?	105
ii. Etat de l'art	106
II. Dépôt sur verre et sur PDMS : comparaison	108
i. Protocole expérimental	109
ii. Observations	109
iii. Etat de l'art de la formation des nanoparticules sur verre	110
a. Stabilité de films minces	111
b. Phénomène du démouillage	111
iv. Conclusion	113
Chapitre 5 : Contrôle de la morphologie des plots formés	114
I. Sur verre	114
i. Protocole expérimental	114
ii. Formation du film continu	114
iii. Effet du recuit	115
a. Influence de divers paramètres	116
<i>Vitesse d'évaporation du métal</i>	
<i>Temps et Température de recuit</i>	
<i>Epaisseur de la couche déposée</i>	
b. Effet d'un traitement de surface	117
<i>Influence du nettoyage de la surface de verre</i>	
<i>Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de trichlorométhylsilanes</i>	
<i>Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de perfluorooctyltriéthoxysilanes (PES)</i>	

Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de perfluorooctyltriéthoxysilanes (PES) : gradient d'hydrophobicité

iv. Conclusion	121
II. Sur PDMS	121
i. Influence des paramètres d'évaporation	122
ii. Influence du temps et de la température du recuit	124
a. Sur les NPs d'argent	124
<i>Influence du recuit</i>	
<i>Homogénéité et stabilité après recuit</i>	
b. Sur les NPs d'or	128
iii. Influence de la physicochimie du substrat	129
a. Influence du traitement plasma	129
b. Influence de la présence de chaînes macromoléculaires à la surface	131
c. Conclusion	132
iv. Conclusion	132
III. Sur du PS	132
Conclusion	134

Introduction

Cette partie est consacrée à la génération de nanoparticules métalliques sur verre et sur PDMS.

Après avoir évaporé, de l'argent sur du PDMS texturé, afin d'exalter ses propriétés optiques plasmoniques, nous avons pu remarquer, grâce à une caractérisation par AFM, qu'au lieu de former un film métallique continu comme nous le faisons sur des surfaces de verre, des nanoparticules d'argent étaient générées, in situ, à la surface du PDMS.

Les nanoparticules métalliques présentant un grand intérêt dans diverses applications, et notamment en optique, par la présence d'une bande plasmon ; il nous a semblé intéressant d'étudier ce phénomène en détail.

Dans le chapitre 4, après avoir dressé un bref état de l'art sur les nanoparticules métalliques, nous exposerons les différences obtenues lors d'un dépôt effectué par évaporation thermique, sur une surface rigide, telle que le verre et sur surface caoutchouteuse telle que le PDMS. Le cas du PS, vitreux à température ambiante sera également considéré, comme substrat intermédiaire, en termes de rigidité, entre le verre et le PDMS.

A partir de là, dans un cinquième chapitre, nous développerons notre compréhension et le contrôle de la formation de ces nanoparticules sur le PDMS. Dans un premier temps, nous étudierons la formation des nanoparticules sur verre, plus connue, grâce à un recuit en température. Dans un second temps, nous verrons leur formation sur PDMS.

Chapitre 4 : Les nanoparticules métalliques

I. Historique

Les nanotechnologies et les nanosciences reçoivent aujourd'hui l'attention soutenue d'un grand nombre de chercheurs. Elles couvrent des domaines extrêmement divers tels que la science des matériaux, les cosmétiques, la métallurgie, l'optique, la biologie, l'art, la microélectronique, la médecine, la chimie... Dans ce chapitre introductif, nous allons nous intéresser aux nanoparticules métalliques d'or et d'argent, deux métaux chimiquement stables appelés métaux nobles.

L'or

La principale utilisation de l'or aujourd'hui est la bijouterie, suivie de près par l'électronique et la dentisterie. Son nom vient de latin « aurum » qui signifie bijou. Depuis une vingtaine d'années, l'or suscite beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique. Ce métal, tellement inerte à l'échelle macroscopique qu'il n'intéressait pas les chimistes, a révélé des propriétés inattendues lorsqu'il se trouve sous sa forme nano, notamment en chimie (grâce à sa très bonne réactivité), en biologie (biocompatibilité) et en physique (optique).

L'argent

Tout comme l'or, l'argent est principalement utilisé en bijouterie, mais également en électronique et en photographie. Le mot scientifique « argent » est un dérivé du latin « argentum » et du grec « argyros » qui signifie blanc étincelant. Outre les propriétés de conductivité électrique et de photosensibilité, l'argent sous forme nanométrique, possède des actions germicides et bactéricides intéressantes. Il est connu depuis des millénaires en phytothérapie pour ses propriétés médicinales irréfutables. Il est également utilisé dans diverses applications industrielles en tant qu'additifs pour textile, ou encore dans les cosmétiques, déodorants, vaporisateurs, revêtements de matériaux métalliques, vernis, peintures, éléments climatiseurs...

i. Pourquoi utiliser des nanoparticules ?

Depuis une vingtaine d'années, les nanoparticules intéressent fortement la communauté scientifique à cause de leurs propriétés particulières dues à leur taille nanométrique. Celles-ci sont des assemblages de quelques atomes à quelques millions d'atomes, de taille typiquement comprise entre le nanomètre et la centaine de nanomètres. Trois effets importants se produisent lorsque nous passons d'un métal massif à des particules nanométriques :

- Il y a prédominance des effets de surface. Dans le cas d'un cristal macroscopique, les atomes de surface sont une infime minorité devant les atomes enfouis dans le volume. Comme l'or et l'argent cristallisent en réseau CFC (cubique face centrée), chaque atome du volume est entouré par 12 voisins. En revanche, en surface, les atomes ont moins de voisins. Lorsque nous passons d'un cristal massif à des nanoparticules, il y a relativement beaucoup plus d'atomes en surface et c'est pourquoi les propriétés des nanoparticules changent par rapport au volume. Ces effets se traduisent

par exemple par une diminution importante de la température de fusion. L'or massif fond à 1064°C alors qu'une particule de 3nm fond aux alentours de 300°C.

- Il y a des effets de confinement électromagnétique. L'or massif est jaune (absorbe dans le bleu), tandis que ce même matériau devient rouge rubis (absorbe dans le vert) quand il est sous forme de nanoparticules d'une dizaine de nanomètres. Cette variation de longueur d'onde absorbée s'explique par un effet de confinement de l'onde électromagnétique lumineuse dans les nanoparticules.

- Il y a des effets quantiques qui apparaissent pour des très petites nanoparticules. Les propriétés électroniques deviennent intermédiaires entre celles d'un atome et celle d'un métal. Ces effets quantiques sont invoqués pour comprendre la réactivité chimique de très petites nanoparticules par exemple.⁹⁹

ii. Etat de l'art

La célèbre coupe en verre de Lycurgue, datée du IV^e siècle après J.C. est sans doute le premier exemple où nous avons constaté l'utilisation de nanoparticules métalliques. Celle-ci apparaît verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie), et rouge lorsqu'elle est illuminée de l'intérieur (lumière transmise) (voir figure 1). Ce phénomène est expliqué par une méthode originale de fabrication du verre de la coupe : le verre est coloré par adjonction d'or et d'argent, introduits dans la composition lors de sa fabrication, et surtout à des conditions de recuit du verre assez particulières, qui conduisent à la formation de petits agrégats d'or et d'argent (nanoparticules d'environ 70nm de diamètre), état physique de la matière totalement inconnu à cette époque, et dont la technique de production était pourtant maîtrisée empiriquement.



Figure 1 : La Coupe de Lycurgus en lumière réfléchie (gauche) et en lumière transmise (droite). The Trustees of the British Museum¹⁰⁰

Plus tard, nous notons l'utilisation des nanoparticules d'argent et d'or par de nombreux artisans pour donner un aspect lustré particulier aux céramiques, ainsi qu'à certains verres colorés. Nous pouvons citer par exemple le pourpre de Cassius (1685), synthétisé à partir d'un sel d'or, qui fut très longtemps utilisé comme pigment lors de la fabrication de pièces d'émaux et de porcelaine. Le pourpre de Cassius reste utilisé aujourd'hui en cristallerie pour colorer le verre en rouge (ainsi le rubis doré ou « verre groseille » est obtenu), en peinture sur porcelaine, dans la glaçure des céramiques et dans la fabrication des émaux. Au moyen âge, les maîtres verriers ont également utilisé ce même procédé pour iriser leurs vitraux de reflets rouges (voir figure 2).

⁹⁹ Nanoparticules d'or, Pluchery O. et Carriere M., Techniques de l'ingénieur, 2011, NM900, p1-23

¹⁰⁰ L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité !, J.C. Lehmann, <http://www.mediachimie.org>

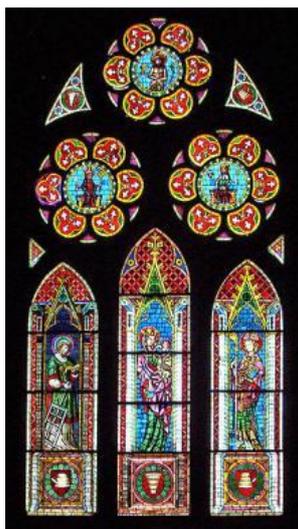


Figure 2 : Cathédrale Notre-Dame (Fribourg-en-Brisgau), dans le Land de Bade-Wurtemberg en Allemagne

La première synthèse d'or nanométrique reportée scientifiquement est celle de Michael Faraday en 1857. Celle-ci utilisait un chlorure d'or (NaAuCl_4) et une solution réductrice à base de phosphore dissous dans du disulfure de carbone. Près de 150 ans après, ces colloïdes sont toujours stables et peuvent être admirés à la Royal Institution of Great Britain (voir figure 3). Faraday est donc le premier à mentionner l'existence de ce qui sera connu sous le vocable de nanoparticules métalliques.



Figure 3 : Colloïdes d'or synthétisé par M. Faraday et visible à la Royal Institution of Great Britain

Ce n'est que cent ans après les travaux de Faraday, dans les années 1950, que John Turkevich¹⁰¹ caractérisa, à l'aide d'un microscope, la taille des colloïdes d'or (6 ± 2 nm) obtenus par la méthode de Faraday et développa une voie de synthèse similaire qui utilise un sel précurseur d'or (HAuCl_4 ou KAuCl_4) et une solution contenant un agent réducteur et stabilisant : le citrate de sodium. Cette synthèse, revue par Frens¹⁰² dans les années 1970 continue actuellement à susciter la curiosité de nombreux chercheurs et fait très souvent l'objet de travaux de recherche fondamentale et appliquée.

¹⁰¹ The Formation of Colloidal Gold, J. Turkevich et al., J. Phys. Chem., 1953, 57 (7), 670–673

¹⁰² Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, G. Frens, Nature, 1973, 241, 20-22

Beaucoup de méthodes de synthèse de nanoparticules d'or ont été mises en place selon l'application visée. Nous pouvons citer les synthèses par méthode chimique en solution aqueuse (méthode de Turkevich et Frens, méthode de Perrault et Chan...)¹⁰³, ou organique (méthode de Brust¹⁰⁴), les synthèses chimiques sur des surfaces, les synthèses par radiolyse, le dépôt par nucléation croissance sous vide, la nanolithographie, la croissance photochimique¹⁰⁵...

Du côté de l'argent, ce n'est qu'en 1889 que M.C. Lea reporte la synthèse des premiers colloïdes d'argent stabilisés d'environ 8 nm de diamètre¹⁰⁶. Cependant celui-ci était déjà utilisé depuis l'antiquité par de nombreux médecins et alchimistes pour ses multiples vertus thérapeutiques. Hippocrate (460-370 av JC) utilisait déjà la fleur d'argent (poudre extra-fine) pour cicatriser les blessures ulcérées. Plus de 60 préparations à base d'argent étaient comptées dans la pharmacopée du XIXe siècle. Avec la découverte révolutionnaire des antibiotiques dans les années 1940, l'argent colloïdal fut de moins en moins utilisé. Mais depuis quelques années à cause de l'utilisation croissante et parfois inappropriée des antibiotiques, de nombreuses souches microbiennes ont développés des résistances fortes face aux antibiotiques¹⁰⁷. C'est pourquoi, actuellement, on constate une forte recrudescence de l'intérêt pour l'argent colloïdal¹⁰⁸. Son efficacité a été démontrée contre plus de 650 agents pathogènes par le docteur Larry C. Ford de l'École de médecine de l'UCLA dans les années 1980. Il possède des actions cicatrisantes pour les lésions, un potentiel régénérant pour les organes internes, des propriétés calmantes en dermatologie...

Comme pour l'or, un grand nombre de voies de synthèse ont été mises en place, nous pouvons citer la stabilisation de nano-argent par des protéines mise en place dès 1902, l'électrolyse, la nano-lithographie, la réduction de sels⁹...

Historiquement, l'utilisation des nanoparticules a commencé dans les années 1980 en tant que médicament alternatif. Leur commercialisation a débuté en 2000, pour atteindre un développement exponentiel à partir de l'année 2007¹⁰⁹.

II. Dépôt sur verre et sur PDMS : comparaison

Lors de cette thèse, afin d'exalter les propriétés optiques des surfaces texturées, nous avons voulu déposer un film fin métallique (argent et or) au-dessus de celles-ci. Parmi les méthodes de production de films fins, l'évaporation thermique est une des méthodes connues les plus vieilles et les moins onéreuses. La difficulté de cette méthode réside dans le contrôle précis du dépôt

¹⁰³ From aqueous to organic: A step-by-step strategy for shape evolution of gold nanoparticles, Z.C. Xu et al., *Chemical Physics Letters*, 2005, 415, 342–345

¹⁰⁴ Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system, M. Brust et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 7, 801-802

¹⁰⁵ Size Controlled Formation of Gold Nanoparticles Using Photochemical Growth and Photothermal Size Reduction by 308 nm Laser Pulse, S. Inasawa et al., *J. Appl. Phys.*, 2003, 42, 6705–6712

¹⁰⁶ On allotropic forms of silver, M.C. Lea, *Am. J. Sci.*, 1889, 37, 476-491

¹⁰⁷ Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, A. Panáček et al., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (33), 16248–16253

¹⁰⁸ 120 Years of Nanosilver History : Implications for Policy Makers, B. Nowack et al., *American Chemical Society*, 2011, 45, 1177-1183

¹⁰⁹ Nanoparticules pour des applications antibactériennes, antifongiques et antivirales, J. Vidic, *Technique de l'ingénieur*, 2013, NM 4 060, 1-12

(épaisseur, continuité...) et sa reproductibilité. Cependant, cette technique offre un compromis intéressant en termes de simplicité d'utilisation, de coût, de facilité d'adaptation à une opération automatisée, et à son transfert à l'échelle industrielle. Elle est décrite en détail dans l'[annexe 2.1](#). C'est la méthode qui nous a paru la plus « naturelle » et la plus simple pour former un film métallique sur les surfaces polymères texturées ou non.

i. Protocole expérimental

Les verres utilisés sont des lamelles de deux épaisseurs différentes :

- Des carrés de 18x18mm d'épaisseur 0,16mm
- Des rectangles de 72x26mm d'épaisseur 1mm découpés en carré de 1x1cm grâce à une pointe de diamant.

Nous utilisons l'un ou l'autre verre en fonction des caractérisations que nous souhaitons réaliser par la suite sachant que le verre le plus épais est plus facile à manipuler mais aussi moins pratique pour les études optiques, en particulier en microscopie de champ proche ou pour tout autre microscopie utilisant un objectif de grande ouverture numérique.

Après découpe, les lamelles sont plongées dans de l'eau milli-Q et passées dans un bain ultrason pendant 15 minutes afin de retirer tous les éclats de verre qui se sont déposés sur la surface lors de la découpe. Le bain ultrason utilisé est un « Branson 1510 Ultrasonic Cleaner », sa fréquence est de 40 kHz. Les lames sont ensuite séchées à l'azote et passées à l'UV-Ozone pendant 20min afin de « brûler » toutes les impuretés organiques présentes sur la surface. L'UV-Ozone utilisé est un « UVOCS modèle T0606E ». Pour finir, le verre est nettoyé avec de l'éthanol absolu et séché à l'azote afin de retirer les dernières impuretés brûlées restantes.

Le PDMS utilisé est celui qui est réticulé au laboratoire selon la méthode vue dans le [chapitre 1](#).

L'évaporation est réalisée avec de l'or ou de l'argent selon le protocole détaillé en [Annexe 2.1](#) à la vitesse de $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

ii. Observations

Le premier dépôt réalisé a été un dépôt d'argent de 30nm sur un substrat de PDMS non traité. En observant les différents échantillons par AFM, nous avons remarqué qu'au lieu de former une couche uniforme plane d'argent comme sur un substrat de verre classique, l'argent formait des îlots nanométriques à la surface du PDMS ([figure 4](#)).

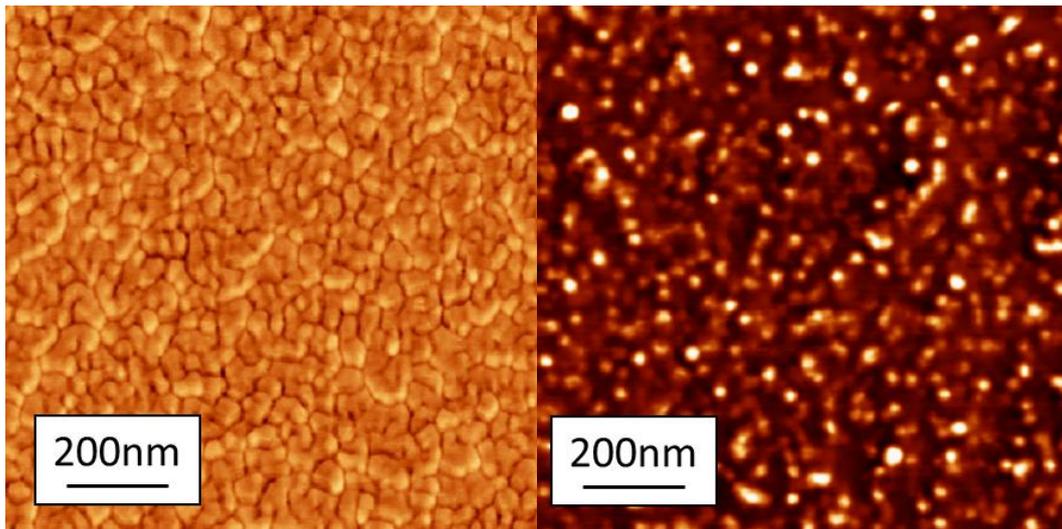


Figure 4 : Image AFM en phase (1x1 μ m) représentant 30nm d'argent évaporé sur du verre (g) et sur du PDMS (d), les points brillants à droite indiquent clairement la présence de zones « dures » à la surface du PDMS « mou »

La formation de ces nanoparticules à la surface du PDMS à température ambiante peut être expliquée par la minimisation de l'énergie de surface totale du système lorsque les vapeurs d'argent atteignent la surface hydrophobe et « liquide » (élastomère faiblement réticulé) du PDMS.

Cette conformation de NPs en surface est une propriété bien connue des fines couches métalliques, sur verre, mais à des températures de recuit bien plus élevées que la température ambiante. Nous allons dans la suite étudier plus en détail ce phénomène.

iii. Etat de l'art de la formation des nanoparticules sur verre

Les films métalliques sur verre se trouvent souvent dans un état métastable ou instable après évaporation : ils peuvent facilement démouiller pour former des îles lorsqu'ils sont chauffés à assez hautes températures. Dans des applications pour des micro ou nano-systèmes où nous avons besoin d'un film fin continu, ce phénomène est souvent indésirable. Cependant, il peut également permettre de former des particules nanométriques pour des applications en électronique ou en photonique par exemple et donc peut être intéressant dans diverses applications. La structuration obtenue lors du démouillage peut être également utilisée pour créer un motif sur la surface. Ce procédé de formation de nanoparticules a souvent été reporté dans la littérature et de nombreuses publications ont été écrites sur le sujet^{110,111,112}. Comme montré en figure 4 (g), le substrat de verre est tout d'abord recouvert de métal. Un recuit thermique permet ensuite le démouillage de la couche métallique et la formation des nanoparticules/plots.

Même si ce procédé est encore mal compris, de nombreux chercheurs ont étudié ses propriétés et un meilleur contrôle du démouillage est actuellement possible. Nous allons maintenant décrire ce phénomène dans ses grandes lignes.

¹¹⁰ Hillock formation by surface diffusion on thin silver films, A.E.B. Presland et al., Surface Science, 1972, 29, 424–434

¹¹¹ Relation between optical scattering, microstructure and topography of thin silver films. 1: Optical scattering and topography, J. M. Bennett et al., Appl. Opt., 1985, 24, 2701

¹¹² Study of the effect of grain boundary migration on hillock formation in Al thin films, D.K. Kim et al., J. Appl. Phys., 2001, 90, 781

a. Stabilité de films minces

Les films minces sont généralement formés dans des conditions pour lesquelles le mouvement des atomes est limité : des structures dans un état hors équilibre sont alors obtenues. Ceci est particulièrement vrai pour des films formés par évaporation thermique où les atomes arrivent à la surface du substrat et où le mouvement atomique est limité au nanomètre ou moins. Par conséquent, la plupart des films formés par évaporation thermique sont instables ou métastables et peuvent facilement dé-mouiller quand ils sont chauffés à des températures où la mobilité des atomes les constituant est suffisamment élevée.

Le dé-mouillage (figure 5) est un procédé guidé par les instabilités thermodynamiques et notamment par la minimisation de l'énergie de surface totale (substrat/métal γ_{SM} , substrat/air γ_{SV} et métal/air γ_{MV}) qui est dictée par l'équation de Young Laplace : $\gamma_{MV} = \gamma_{SM} + \gamma_{SV} \cos\theta$.

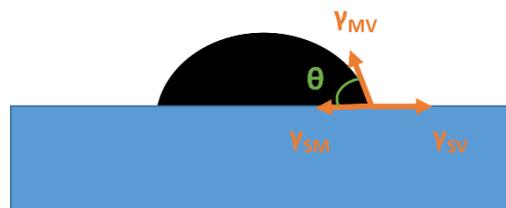


Figure 5 : Relation de Young Laplace

Si $\gamma_{SV} > \gamma_{SM} + \gamma_{MV}$, le film est stable et ne va pas dé-mouiller. Sinon, le film est instable et peut facilement dé-mouiller par un recuit thermique qui apporte une énergie supplémentaire. Les films subissent alors une contrainte supplémentaire causée par la différence de coefficients d'expansion thermiques entre le film et le substrat.

b. Phénomène du dé-mouillage

Le dé-mouillage est un phénomène physique qui décrit la rupture d'un film fin liquide sur un substrat inerte en le cassant en plusieurs gouttes. De façon similaire à un liquide, il peut également y avoir un dé-mouillage sur un film solide par diffusion. Les mécanismes du dé-mouillage à l'état solide sont plus compliqués que les mécanismes du dé-mouillage à l'état liquide. Le dé-mouillage de films liquides peut être décrit à l'aide des interactions de Van der Waals entre atomes ou molécules. Dans le cas de dé-mouillage de films solides, plusieurs processus concurrents doivent être pris en compte et notamment la croissance des grains, la topographie de la surface, la diffusion anisotrope¹¹³...

Le dé-mouillage se fait souvent en trois étapes : la formation de trous, la croissance des trous et la cassure de la structure.

Des trous peuvent être initialement présents sur la surface (défauts) ou être créés. D.J. Srolovitz et S.A. Safran ont montré que leur formation (et donc la densité de trous) était plus importante lorsque l'épaisseur du film et l'énergie de surface métal/air γ_f est faible et lorsque l'énergie de liaison des grains et leur taille est grande¹¹⁴. Ils peuvent également se former à cause

¹¹³ Solid-state dewetting for fabrication of metallic nanoparticles and influences of nanostructured substrates and dealloying, D. Wang et P. Schaaf, Phys. Status Solidi A, 2013, 210 (8), 1544–1551

¹¹⁴ Capillary instabilities in thin films, I. Energetics., D.J. Srolovitz et S.A. Safran, J. Appl. Phys., 1986, 60, 247-254

d'une contrainte que subit le film pendant le traitement en température¹¹⁵. Le procédé de démouillage se produit tout d'abord au niveau des trous préexistants sur la surface (défauts) et sur les côtés¹¹⁶.

Une fois que les trous sont formés, les énergies capillaires vont permettre une rétraction sur les bords des trous et leur croissance (figure 6).

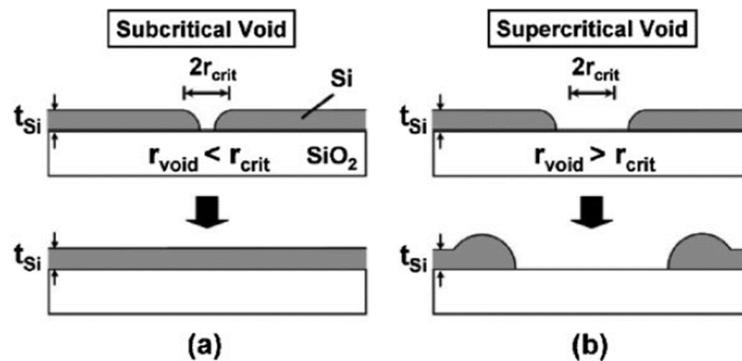


Figure 6 : Illustration du phénomène de rétraction d'après la réf. 113

Le mécanisme de transport dominant pour des films solides est la diffusion de surfaces¹¹⁷. D.J. Srolovitz et S.A. Safran ont montré que la vitesse du démouillage (celui-ci se réalisant par transport thermique) augmente avec la diffusivité de la surface et la température du recuit et diminue avec l'épaisseur¹¹⁸. Pour des températures et des temps assez importants de recuit, les îlots tendent à modifier leur forme en devenant plus ronds pour réduire leur énergie de surface. P. Farzinpour et al.¹¹⁹ ont montré qu'en intercalant une couche d'antimoine Sb entre le substrat et le métal, ils arrivaient facilement à contrôler les longueurs caractéristiques des plots obtenus lors du démouillage en contrôlant l'épaisseur de cette couche. Pour une épaisseur donnée de métal, une épaisse couche de Sb conduit à la formation de grosse structure avec une faible densité de plot alors qu'une fine couche de Sb permet la formation de nombreux plots plus petits. A.B. Tesler et al.¹²⁰ ont également montré que la morphologie du film avant démouillage (rugosité/topographie) avait une forte influence. Une observation similaire a été faite par A.L. Giermann et C.V. Thompson¹²¹ qui ont montré que les structurations obtenues pendant le démouillage étaient fortement dépendantes de la topographie du substrat. Si elle est ordonnée, les structures de démouillage sont elles aussi ordonnées. Nous pouvons citer également l'influence de l'atmosphère lors du recuit. M. S. Rahman Khan a montré par exemple qu'une atmosphère riche en oxygène accélérât les modifications morphologiques de surface en favorisant les mécanismes de diffusion de surface¹²².

¹¹⁵ Thermal strain and stress in copper films, R.P. Vinci et al., Thin Solid Films, 1995, 262, 142-153

¹¹⁶ Capillary instabilities in thin continuous films, E. Jiran et C.V. Thompson, Thin Solid Films, 1992, 208, 23-28

¹¹⁷ Theory of thermal grooving, W.W. Mullins, J. Appl. Phys., 1957, 28, 333-339

¹¹⁸ Capillary instabilities in thin films, II. Kinetics., D.J. Srolovitz et S.A. Safran, J. Appl. Phys., 1986, 60, 255-260

¹¹⁹ Altering the dewetting characteristics of ultrathin gold and silver films using a sacrificial antimony layer, P. Farzinpour et al., Nanotechnology, 2012, 23, 495604

¹²⁰ Solid-State Thermal Dewetting of Just-Percolated Gold Films Evaporated on Glass : Development of the Morphology and Optical Properties, A.B. Tesler et al., J. Phys. Chem., 2013, 117, 11337-11346

¹²¹ Solid state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles, A.L. Giermann et C.V. Thompson, Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 121903

¹²² Hillock and island formation during annealing of gold films, M.S. Rahman Khan, Bulletin of Materials Science

Par la suite lorsque les trous sont formés et ont entraîné la rétraction du film, il y a cassure de la structure au travers d'instabilités de Rayleigh qui ont, à notre connaissance, peu été étudiées dans ce contexte.

Par ailleurs, la vitesse de démouillage est fortement dépendante de l'épaisseur du film. Plus celle-ci est faible, plus la vitesse de démouillage peut être rapide. Par conséquent, la température à laquelle le démouillage se produit diminue également avec l'épaisseur du film^{123,124}.

iv. Conclusion

Comme nous venons donc de le voir, le démouillage d'un film solide métallique est dépendant de nombreux paramètres¹²⁵ : épaisseur de la couche déposée, énergies de surfaces et d'interfaces, énergie de liaison des grains, diffusivité de la surface, température et temps du recuit, atmosphère dans lequel est réalisé le recuit, présence ou non de contaminants, cristallinité du substrat...

Tous ces paramètres rendent en effet très difficile le contrôle de la morphologie du démouillage. Des nanoparticules de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres ainsi que différentes structures peuvent être obtenues.

L'avantage de l'utilisation d'un substrat PDMS est la formation, en une seule étape et à température ambiante de nanoparticules métalliques. Ce résultat, inattendu, nous a laissé entrevoir la possibilité de développer des structures hétérogènes à très petite échelle de façon simple pour des applications optiques ou de mouillage et a donc été plus amplement étudié dans le chapitre suivant.

March, 1987, 9, 55-60

¹²³ In situ AFM, XRD and resistivity studies of the agglomeration of sputtered silver nanolayers, J. Mizsei et V. Lanito, J. Nanopart. Res, 2001, 3, 271-278

¹²⁴ Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO₂, P.R. Gadkari et al., J. Vac. Sci. Technol. A., 2005, 23, 1152-1161

¹²⁵ Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting, Y. Kojima et T. Kato, Nanotechnology, 2008, 19, 255605

Chapitre 5 : Contrôle de la morphologie des plots formés

Afin de bien comprendre et de pouvoir maîtriser la formation des nanoparticules métalliques sur le PDMS, la formation de plots métalliques sur verre a d'abord été étudiée. Celle-ci s'effectue comme nous l'avons vu précédemment : nous déposons une couche métallique sur le verre et nous venons ensuite recuire le verre pour former les nanoparticules. Il y a alors démouillage à l'état solide. Nous nous sommes concentrés sur la formation de nanoparticules d'or et n'avons pas étudié l'argent en raison de sa facilité à s'oxyder rapidement à l'air.

I. Sur verre

i. Protocole expérimental

La préparation des échantillons est détaillée dans le [chapitre 4. II. i.](#)

Une fois la couche métallique évaporée, les échantillons subissent un recuit de façon à former les nanoparticules. Le recuit est effectué dans un four « Nabertherm modèle P330 » qui permet d'effectuer une rampe de température. Le schéma utilisé est décrit sur la figure suivante ([figure 7](#)) :

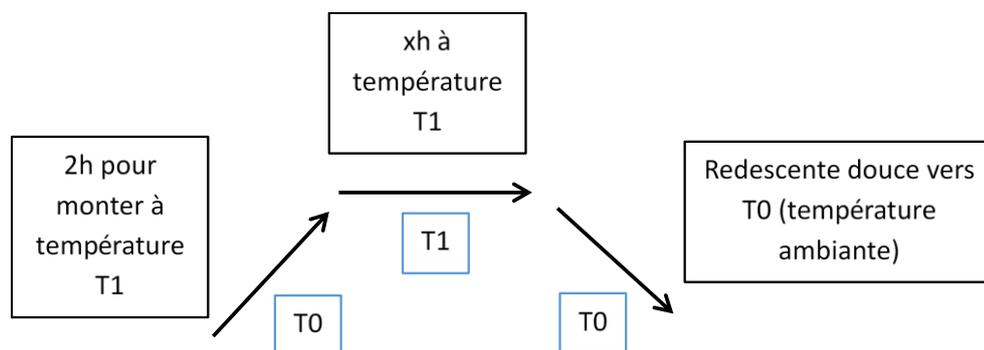


Figure 7 : Rampe utilisée pour le traitement en température des lamelles de verre

Typiquement, T0 est la température ambiante de la salle, nous montons jusqu'à la température T1 (entre 300 et 600°C) en 2h. Les échantillons sont alors laissés xh à cette température (1min<x<6h) puis le four est éteint et nous attendons d'être revenu à T0 pour sortir les échantillons.

ii. Formation du film continu

Les films d'or déposés sur verre ont été observés en AFM. Comme nous le voyons sur les images suivantes ([figure 8](#)), les couches métalliques sont formées de grains accolés constituant un film continu. Ils sont formés par coalescence durant la croissance du film.

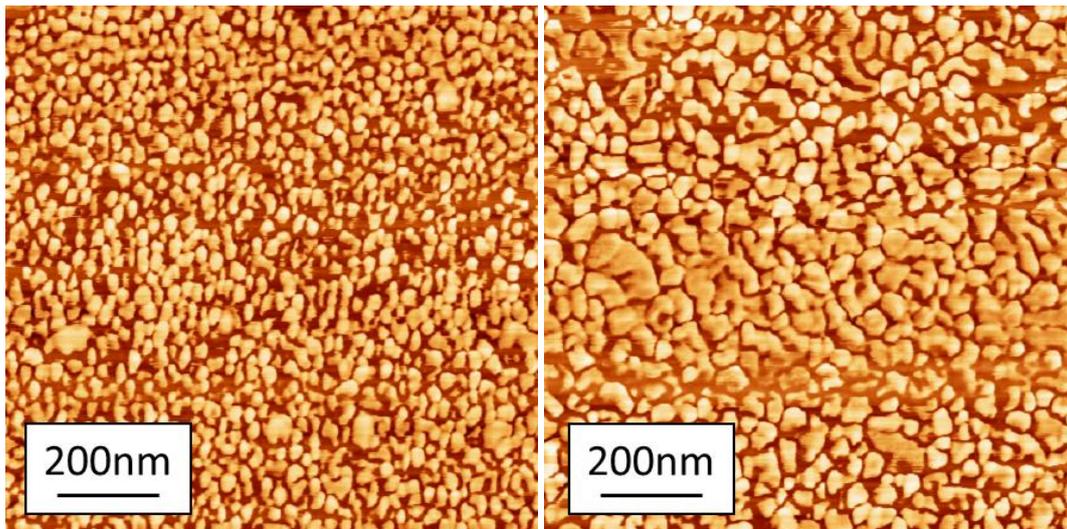


Figure 8 : Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) en phase de 15nm (g) et 45nm (d) évaporé sur du verre

La figure 8 montre clairement que la taille des grains métalliques formés n'est pas identique selon les échantillons observés. Il a été montré dans la littérature qu'elle dépendait principalement de trois facteurs^{126,127} :

- la température du substrat lors de l'évaporation,
- la vitesse d'évaporation du métal,
- l'épaisseur du film déposé.

La taille des grains ayant une influence sur l'évolution de la structure durant le recuit (chapitre 4. II. iii.), l'influence de ces trois facteurs a été étudiée plus en détail et est présentée dans l'annexe 2.2.

Il en ressort que lorsque le substrat est chauffé ou que l'évaporation est réalisée à grande vitesse ou que les épaisseurs sont importantes, l'effet est le même : des films plus plats sont formés c'est-à-dire constitués de grains étendus latéralement et moins épais.

Cependant, il est très difficile de décorrélérer l'effet de la température du substrat à celui de la vitesse d'évaporation ou de l'épaisseur déposée. En effet, dans nos différentes expériences, la température du substrat ne peut pas être contrôlée, elle est dépendante de la température de l'enceinte... Plus la vitesse d'évaporation est élevée, plus il faut chauffer fort et donc plus la température est augmentée. De même, plus l'épaisseur de métal évaporé est grande, plus il faut chauffer longtemps et donc plus le substrat a le temps de se réchauffer.

iii. Effet du recuit

Une fois les films formés, les lamelles de verre sont recuites afin de former les nanoparticules selon le protocole décrit dans le chapitre 5. I. i. Nous avons vu précédemment (chapitre 4. II. iii.) que

¹²⁶ Influence of Deposition Parameters on the Coalescence Stage of Growth of Metal Films, K.L. Chopra et M.R. Randlett, J. Appl. Phys, 1968, 39, 1874

¹²⁷ Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver, R. Gupta, J. Appl. Phys, 2002, 92, 5264

la formation de ces îlots, par diffusion de surface, pouvait être expliquée par la différence du coefficient d'expansion thermique entre le métal et le substrat et par la distribution inhomogène de la contrainte à l'interface métal/verre qui favorise la migration du métal. Nous avons également vu que de nombreux paramètres entraient en compétition et pouvaient modifier la topographie de la surface obtenue.

a. Influence de divers paramètres

Les paramètres influant la morphologie des NPs obtenues, étant très nombreux, ils n'ont pas pu être tous étudiés. Cependant plusieurs paramètres ont été modifiés, afin de pouvoir contrôler de façon globale la taille et la forme des structures obtenues. Le détail de cette étude est donné en [annexe 2.3](#). Nous allons ici nous contenter de faire un récapitulatif de ce que nous avons pu observer. Les diverses structures obtenues s'apparentent à des « hémisphères ».

Vitesse d'évaporation

Lorsque la vitesse d'évaporation est augmentée, après recuit, une légère augmentation de la taille maximale des NPs est constatée, ce qui implique une augmentation de leur taille moyenne et de la rugosité de la surface. Nous pouvons expliquer cette observation par une plus grande diffusivité de la surface et donc une formation des NPs plus aisée lorsque l'on a des films plats et donc moins rugueux à grande vitesse d'évaporation comme nous venons le voir précédemment. La taille minimale des NPs restant inchangée, nous pouvons penser que l'on n'a pas laissé assez le temps au système d'évoluer (le temps de recuit n'est pas suffisant).

Temps et température de recuit

Nous avons ensuite fait varier le temps de recuit. Plus celui-ci est long, plus des particules de grandes tailles sont formées: nous laissons le temps au système de murir, les petites particules coalescent pour en former des plus grandes. Le même effet est observé lorsque la température est augmentée. Au contraire si une trempe est effectuée, les particules n'ont plus le temps de coalescer. Nous observons alors une augmentation de l'aire occupée concomitante à une augmentation significative du nombre de NPs. Ceci n'est possible que si le diamètre des NPs diminue, de même que leur hauteur, par conservation de la masse totale. C'est bien observé sur les clichés AFM montrés en [annexe 2.3](#).

Épaisseur de la couche déposée

L'épaisseur de la couche déposée a également un effet sur la taille des NPs formées. Plus celle-ci augmente, plus la hauteur et la taille des NPs formées est importante.

Nous allons maintenant voir un peu plus en détail l'influence d'un paramètre qui semble jouer un rôle essentiel sur la morphologie des NPs formées : la physico-chimie de la surface du substrat de verre.

b. Effet du traitement de surface

La chimie de surface a un rôle essentiel sur la formation des nanoparticules puisque, comme nous l'avons vu précédemment, les NPs se forment par minimisation de l'énergie de surface grâce à la diffusion des atomes ou des particules à la surface.

Influence du nettoyage de la surface de verre

La première expérience réalisée a été de faire varier les paramètres de nettoyage de la surface en verre ([paragraphe B. II.i](#)) en effectuant ou non un traitement UV-Ozone de 20 minutes. A cause d'une longue panne d'AFM, seules les caractérisations optiques ont été réalisées. Nous n'avons constaté aucune différence significative lors de la formation du film continu sur cette surface « hydrophile » de verre. Lors du recuit, une petite différence a été observée entre les surfaces ayant subi ou non un traitement UV-Ozone que nous discuterons plus en détail dans le chapitre consacré à l'optique ([Partie 3](#)).

Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de trichlorométhylsilanes

Nous avons voulu changé de façon importante la chimie de surface afin de voir son influence sur la morphologie finale. Le verre étant très hydrophile après traitement UVO, nous avons utilisé un verre rendu hydrophobe par greffage de trichlorométhylsilanes ($\theta \approx 105^\circ\text{C}$). L'évaporation de 15nm d'or a été faite à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Le recuit, quant à lui, a duré 3h à 300°C . Un verre hydrophile standard a été utilisé (même évaporation, même recuit) comme référence. Les surfaces obtenues ont ensuite été observées en AFM ([figure 9](#)).

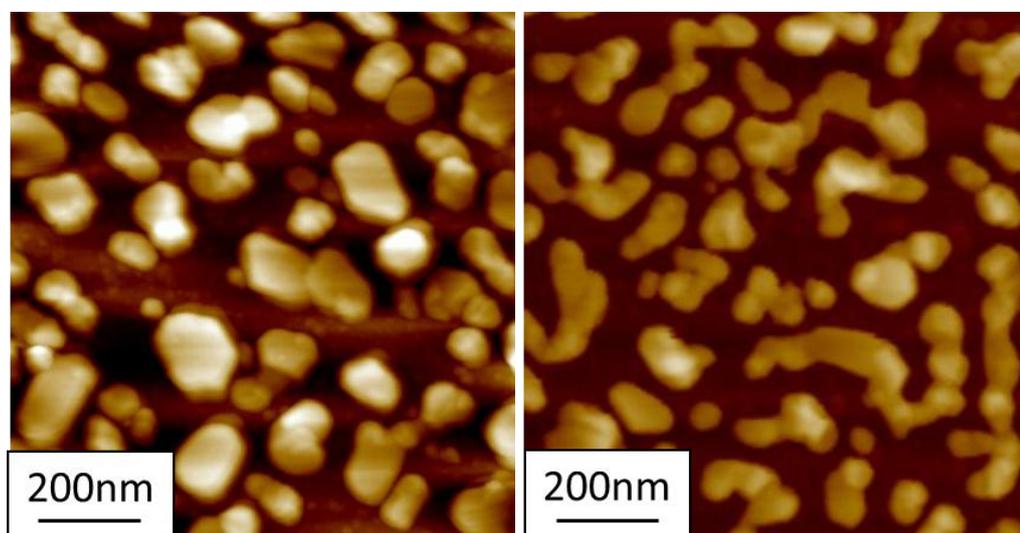


Figure 9 : Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ en hauteur (50nm à g et 85nm à d) de 15nm d'or évaporé à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une surface de verre standard (g) et sur une surface de verre silanisé (d)

Nous constatons une importante différence morphologique. Sur du verre hydrophile, nous observons la formation de plots standards alors que sur du verre silanisé hydrophobe, nous observons la formation d'une structure « fractale ». Afin de mieux comprendre ce phénomène, deux autres expériences ont été réalisées en utilisant un silane différent encore plus hydrophobe : le PES.

Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de perfluorooctyltriéthoxysilanes (PES)

Le protocole expérimental et la caractérisation par mouillage des surfaces réalisées sont donnés en [annexe 2.4](#).

Après évaporation de 15nm d'or et recuit, comme précédemment, nous observons la formation d'une structure fractale ([figure 10](#)).

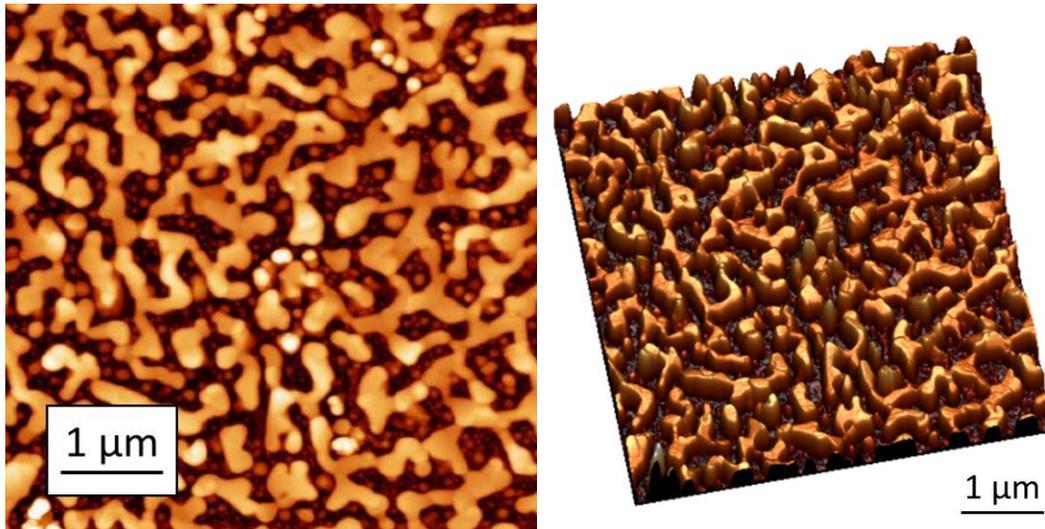


Figure 10 : Images AFM 5x5µm en hauteur (80nm) de 15nm d'or déposé sur une surface de verre greffée de PES et recuite 3h à 300°C (g) et son image 3D (d)

Pour le même recuit, nous voyons que la structure formée sur PES est plus proche du film continu que celle formée sur du trichlorométhylsilane qui se rapproche des NPs. Afin de mieux cerner le phénomène observé, nous avons d'abord fait varier le temps et la température du recuit et ensuite réalisé un gradient d'hydrophobie sur une surface de PES ($\theta \approx 115^\circ$).

Comme précédemment pour des verres hydrophiles standards, nous pouvons émettre l'hypothèse que le temps et la température jouent un rôle important sur la morphologie de ces structures. Trois autres échantillons ont été réalisés :

- Avec un traitement moins long : 1min à 300°C et 1h à 300°C,
- Et un traitement plus élevé en température : 3h à 400°C.

La morphologie de ces structures est présentée sur les [figures 11 et 12](#).

Nous constatons que lorsque l'échantillon est chauffé, la coalescence des plots d'or est permise ([figure 11 g](#)) : ils vont s'organiser pour former un « réseau percolé » d'or ([figure 11 d](#)) et ensuite se séparer petit à petit ([figure 10](#)). Comme pour les NPs d'or formées sur verre hydrophile, plus nous chauffons fort, plus les structures formées sont grosses : nous passons de structure de taille de 250nm et environ 40nm d'épaisseur à des structures de taille de 500nm et d'environ 70nm d'épaisseur ([figure 12](#)). Nous pouvons émettre l'hypothèse que lorsque nous allons chauffer encore plus fort ou plus longtemps on formera alors des NPs d'or assez grosses similaires à celles que l'on forme sur une surface hydrophile. La diffusion de surface semble se faire moins rapidement sur une surface silanisée que sur une surface hydrophile. Nous allons confirmer cette tendance par la réalisation d'un gradient d'hydrophobicité.

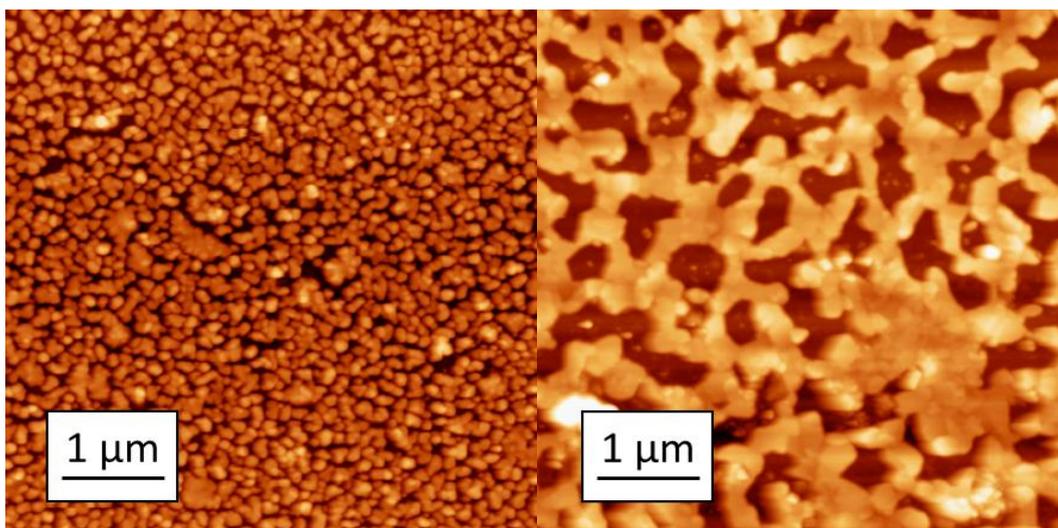


Figure 11 : Image AFM 5x5μm en hauteur (80nm) de 15nm d'or évaporé à la vitesse de 2nm.min⁻¹ sur du verre silanisé (PES) et recuit 1min à 300°C (g) et 1h à 300°C (d)

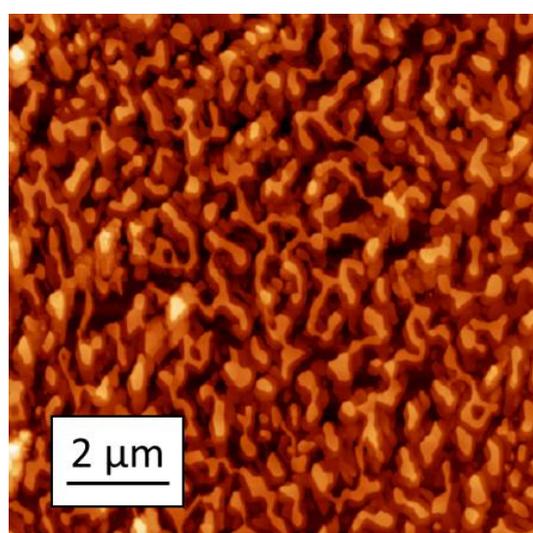


Figure 12 : Image AFM 10x10μm en hauteur (80nm) de 15nm d'or évaporé à la vitesse de 2nm.min⁻¹ sur du verre silanisé (PES) et recuit 3h à 400°C

Modification de l'hydrophobicité de la surface par des molécules de perfluorooctyltriéthoxysilanes (PES) : gradient d'hydrophobicité

Le gradient d'hydrophobicité a été réalisé avec du perfluorooctyltriéthoxysilane (PES), le protocole expérimental est donné en [annexe 2.5](#). Après greffage, la surface présente un angle de contact supérieur à 110° et une faible hystérèse inférieure à 20°. Ces caractéristiques sont vérifiées avant le dépôt sur une autre lame ayant subi le même traitement au même moment afin de ne pas altérer la surface lors de la caractérisation.

La référence, non greffée, avant dépôt, présente un angle de contact de 40° avec une hystérèse de 18°.

La lame, quant à elle, montre un joli gradient d'hydrophobie comme nous pouvons le voir sur la photographie ([figure 13](#)) : plus l'endroit était proche de la lampe UV, plus il est hydrophile et inversement. Les angles de mouillage ont été mesurés et sont résumés dans le [tableau 1](#).

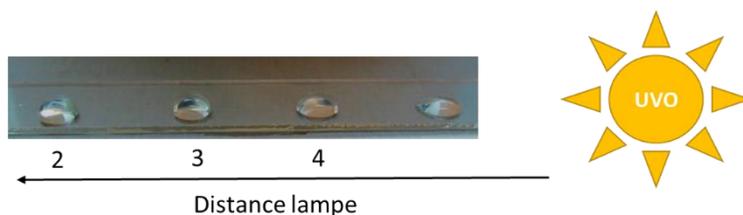


Figure 13 : Gradient d'hydrophobicité sur lame de verre recouverte de PES

Tableau 3 : Résumé des angles de mouillage et d'hystérèse du gradient d'hydrophobie réalisée sur lame de verre fonctionnalisée PES

Endroit sur lamelle	Angle de contact (°)	Hystérèse (°)
Place 1	112	16
Place 2	93	36
Place 3	63	40
Place 4	57	40

Nous constatons une augmentation de l'angle d'hystérèse avec l'augmentation de l'hydrophilie. Ceci est expliqué par l'augmentation de l'hétérogénéité de la surface. En effet, sur la partie non brûlée par la lampe, nous avons une surface homogène chimiquement et hydrophobe qui présente une faible hystérèse de 16°. Lorsque nous nous déplaçons sur la lame, nous arrivons sur des parties de plus en plus hétérogènes où de plus en plus de PES a été brûlé. Ceci se traduit par une augmentation de l'angle d'hystérèse. A partir d'un certain seuil (nous pouvons émettre l'hypothèse que dans notre cas c'est environ 50°), nous pouvons nous attendre à avoir l'effet inverse : une diminution de l'hystérèse avec une augmentation de l'hydrophilie expliquée par le fait que plus nous nous déplaçons sur la lame, plus nous allons vers surface homogène chimiquement et hydrophile.

Après greffage, la lame de verre est alors recouverte d'un film de 15nm d'or à la vitesse d'évaporation de 2nm.min⁻¹ et recuite 3h à 300°C. La morphologie de ce gradient d'hydrophobicité recouvert d'or et recuit a été imagée en AFM (voir [figure 14](#)).

Comme nous pouvons le voir sur ces images, la morphologie des surfaces obtenues semble être fort dépendante de la mouillabilité de la surface. Une surface plutôt hydrophile a tendance à former des plots alors qu'une surface hydrophobe formerait plutôt une structure « fractale ».

Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il se produit un ralentissement de la diffusion de surface lorsque des molécules hydrophobes sont greffées. En effet, la tension interfaciale PES/or étant plus importante que la tension verre/or, le système devrait démoiller plus facilement sur une surface PES. Or nous observons l'inverse, plus les molécules greffées sont hydrophobes, plus la structure évolue lentement vers des NPs : d'une part, la structure formée sur PES est plus proche du film continu que celle formée sur du trichlorométhylsilane (moins hydrophobe) qui se rapproche des NPs, d'autre part nous observons une évolution similaire avec le gradient d'hydrophobicité qui permet la formation de NPs sur sa partie hydrophile et d'une structure fractale sur sa partie hydrophobe. La rugosité pourrait également jouer un rôle ici : le greffage de molécules hydrophobes rend la surface plus rugueuse ce qui diminue la diffusité de la surface et donc limite l'évolution du système vers les NPs.

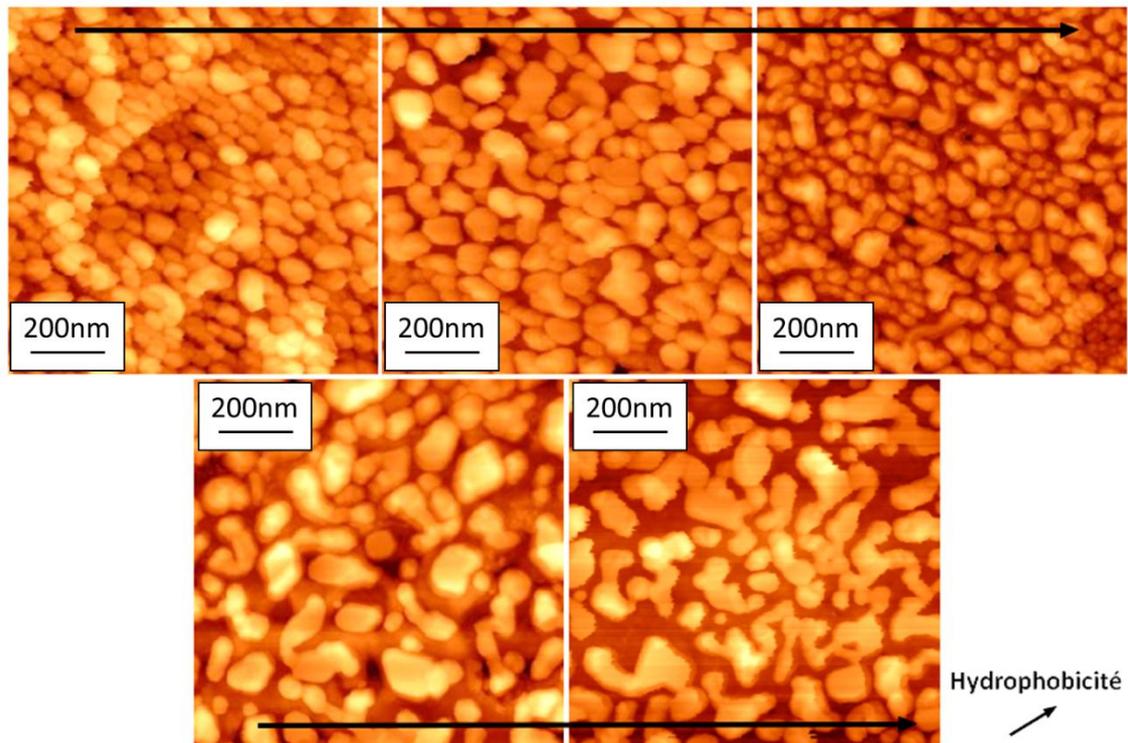


Figure 14 : Images AFM (1x1 μ m) en hauteur (80nm) d'un gradient d'hydrophobicité (du plus hydrophile en h à g au plus hydrophobe en b à d) réalisé sur une même lame de verre recouvert de 15nm d'or et recuit 3h à 300°C

iv. Conclusion

Cette étude sur la formation de nanoparticules métalliques sur verre nous a permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors d'un démouillage d'un film solide.

Nous avons vu que le démouillage était un procédé guidé par la minimisation de l'énergie de surface totale et qu'il se produisait grâce à une diffusion de surface. Il dépend de très nombreux paramètres et il est donc difficile à bien contrôler. Nous nous sommes attachés ici à étudier l'influence de quelques paramètres clés seulement. Nous avons vu d'une part que la vitesse d'évaporation du métal, la température et le temps de recuit ainsi que l'épaisseur du film déposé produisent tous les trois des NPs de plus grandes tailles lorsqu'ils augmentent. Comme ils sont facilement modifiables, ils permettent un contrôle relativement aisé de la taille des îlots. Nous avons vu d'autre part, que le contrôle de la rugosité et de l'hydrophobicité de la surface, permettait la formation de structures fractales en limitant/ralentissant la diffusion de surfaces.

II. Sur PDMS

Maintenant que nous comprenons mieux la formation de nanoparticules à haute température sur verre, nous allons exposer comment nous avons essayé de contrôler la formation de nanoparticules métalliques sur un substrat de type PDMS.

Nous avons vu précédemment que le démouillage permettant la formation des nanoparticules sur verre, était contrôlé en partie par la minimisation d'énergie de surface. Ici,

contrairement au verre, nous avons un substrat non rigide. Nous ne formons donc pas des « hémisphères », mais plutôt des îlots avec une forme de lentille (figure 15).

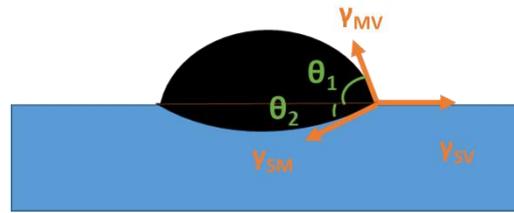


Figure 15 : Formation des îlots sur le PDMS en forme de lentille

L'équation de Young Laplace se transforme¹²⁸ alors en :

$$\cos \theta_1 = \frac{\gamma_{SV}^2 + \gamma_{MV}^2 - \gamma_{SM}^2}{2 \gamma_{SV} \gamma_{MV}} \text{ et } \cos \theta_2 = \frac{\gamma_{SV}^2 - \gamma_{MV}^2 + \gamma_{SM}^2}{2 \gamma_{SV} \gamma_{SM}}$$

Nous avons constaté d'autre part que la formation et la morphologie des nanoparticules sur verre dépendait notamment :

- de la température du substrat lors de l'évaporation
- de la vitesse d'évaporation du métal
- de l'épaisseur du film déposé
- du temps et de la température du recuit
- de la physico-chimie du substrat

Nous allons maintenant étudier un certain nombre de ces paramètres clés afin de pouvoir contrôler au mieux la formation des nanoparticules métalliques sur le PDMS.

i. Influence des paramètres d'évaporation

Nous avons tout d'abord étudié un des paramètres de l'étape d'évaporation : l'épaisseur du film déposé.

L'or ($19,3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) étant plus dense que l'argent ($10,5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et son énergie interfaciale étant plus grande ($\gamma_{\text{or}/\text{air}} \approx 1,1\text{N/m}$ et $\gamma_{\text{argent}/\text{air}} \approx 0,8\text{N/m}$), il s'enfonce plus rapidement dans le PDMS « liquide » et il nous est alors très difficile de voir les nanoparticules en surface. Nous le constatons sur les images AFM réalisées dans les minutes suivant le dépôt de 15, 30 et 45nm d'or sur PDMS (figure 16).

¹²⁸ Solid-State Dewetting of Thin Films, C.V. Thompson, Annu. Rev. Mater. Res., 2012, 399-434

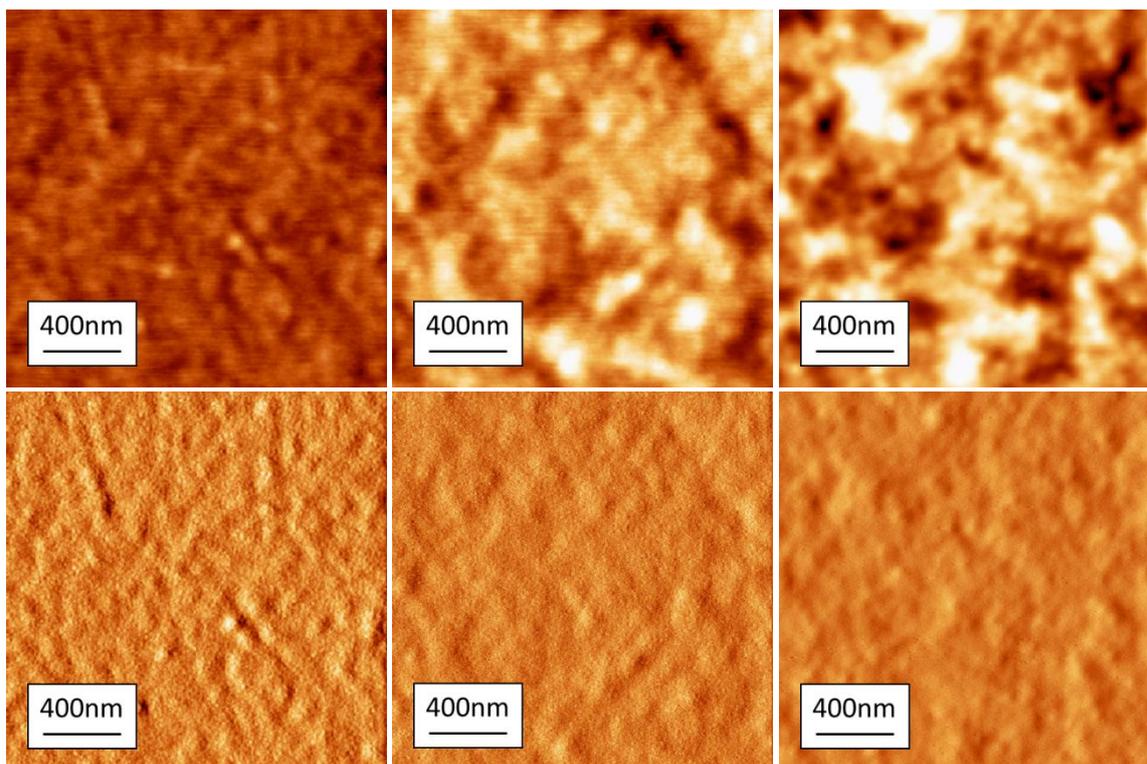


Figure 16 : Image AFM $2 \times 2 \mu\text{m}$ en hauteur (h) et en phase (b) de 15 (g), 30 (m) et 45nm (d) d'or déposé sur PDMS à la vitesse de $2 \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$

L'argent est plus facile à imager juste après évaporation. Nous avons donc déposé plusieurs épaisseurs d'argent afin de voir l'influence de celle-ci sur la formation de NPs (figure 17).

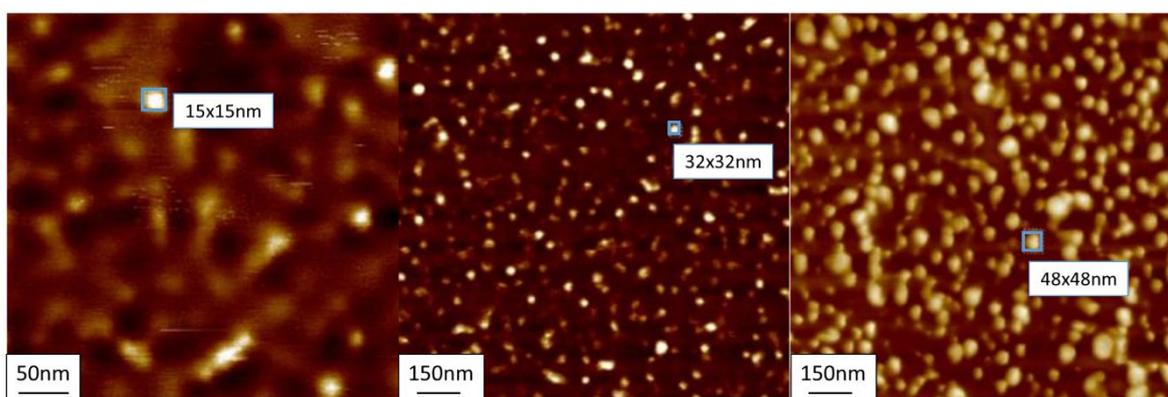


Figure 17 : Images AFM en phase $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}$ (g) et $1 \times 1 \mu\text{m}$ (m et d) de 15nm (g), 30nm (m) et 50nm (d) d'argent évaporé sur PDMS à la vitesse de $2 \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Comme nous le voyons sur ces images, plus la quantité d'argent déposée est importante, plus grosses sont les nanoparticules en surface. Cela va dans le même sens que ce qui a été observé pour le dépôt sur verre : à mesure que le film s'épaissit, les agrégats initialement formés grossissent. Comme la vitesse d'évaporation est assez lente ($2 \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$) et que le PDMS est hydrophobe, les grains ont tendance à grossir en hauteur tout en s'enfonçant dans le PDMS qui est un « liquide faiblement réticulé ». De même, comme nous l'avons vu pour le verre, la rugosité augmente avec l'épaisseur, conséquence directe de l'augmentation de la taille des îlots. Nous passons d'une rugosité

(Rms) de 0,89nm pour un dépôt de 15nm d'argent à une rugosité de 4nm pour une épaisseur de 50nm (rugosité mesurée sur une image de $1 \times 1 \mu\text{m}$).

ii. Influence du temps et de la température du recuit

Comme le recuit a une forte influence sur la formation des NPs sur verre, il nous a semblé intéressant de voir ce qu'il se passait lorsque l'on effectuait un recuit sur le PDMS recouvert de NPs. L'idée est ici de contrôler l'évolution éventuelle de la structure des NPs à la surface en chauffant à une température beaucoup plus basse que sur verre.

a. Sur les NPs d'argent

Influence du recuit

Les premiers recuits ont été effectués à 95°C sur une série d'échantillons de PDMS ayant subi une évaporation de 15nm d'argent à la vitesse de $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure 18).

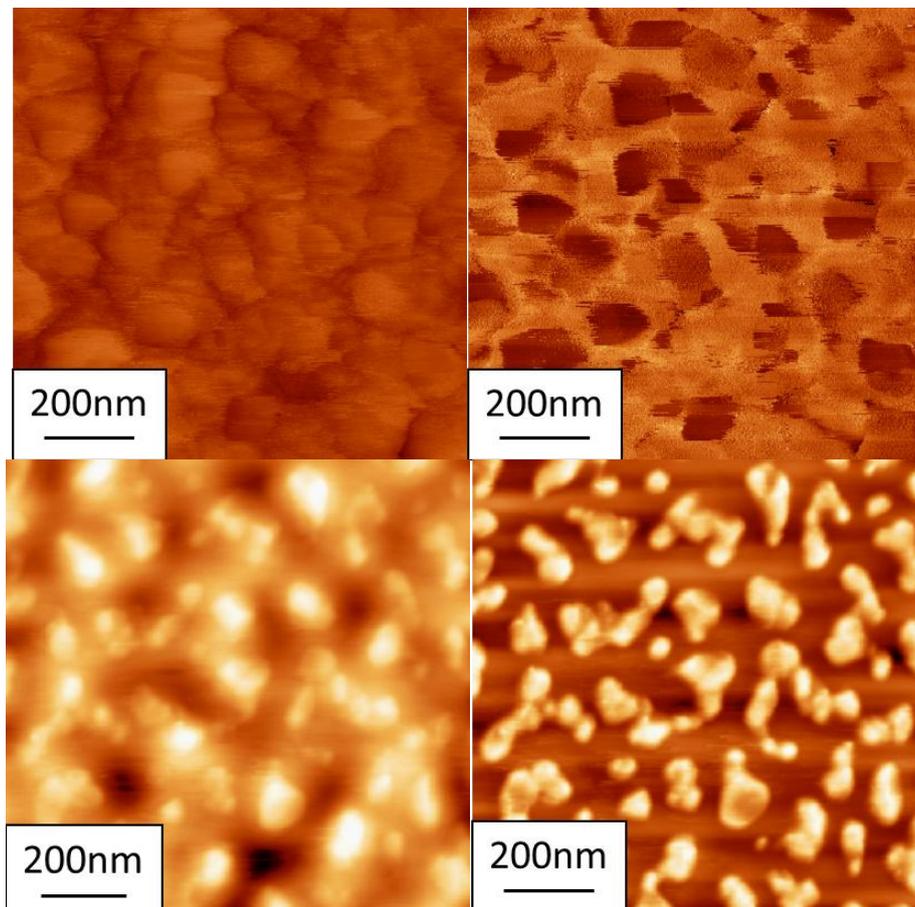


Figure 18 : Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ en hauteur 35nm (g) et en phase (d) de 15nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 15min à 95°C (h) et 30min à 95°C (b)

Comme nous le constatons sur ces images, il semble que le recuit (même à basse température comme c'est le cas ici : 95°C contre 300°C sur verre) conduise les îlots métalliques à grossir sous l'effet de la minimisation de l'énergie. Nous sommes, pour le moment, pas capables de

définir si le phénomène est une coalescence ou un murissement. Au bout d'un certain temps, ils ressortent/émergent de la matrice PDMS. En effet, en 15min (figure 18 h), les NPs semblent commencer à se rassembler sous forme de gros agrégats sans toutefois remonter à la surface du PDMS : l'énergie apportée est insuffisante. Ce n'est qu'au bout de 30min de recuit (figure 18 b) que les îlots d'argent commencent à apparaître.

Deux phénomènes consécutifs peuvent expliquer cet effet très intéressant. Lorsque nous chauffons, les NPs/ilots vont coalescer entre eux afin de minimiser l'énergie interfaciale du système or/PDMS. Nous augmentons donc leur taille et par conséquent leur hauteur. Mais cette augmentation de taille se fait au détriment du « réseau » PDMS qui doit se déformer de plus en plus. La pénalité élastique induite va conduire les NPs à ressortir quelque peu de la matrice PDMS. L'équilibre se fait alors entre la déformation élastique et la pression d'étalement du PDMS hydrophobe sur des NPs d'or hydrophile (figure 19).

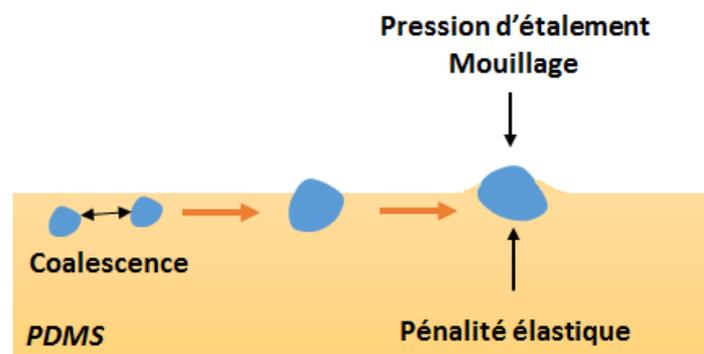


Figure 19 : Remontée des NPs métalliques à la surface du PDMS

Cette émergence des NPs à l'interface PDMS/air est d'une certaine façon le symétrique du phagocytage partiel de NPs hydrophiles à la surface de films fins de polymère (figure 20)¹²⁹.

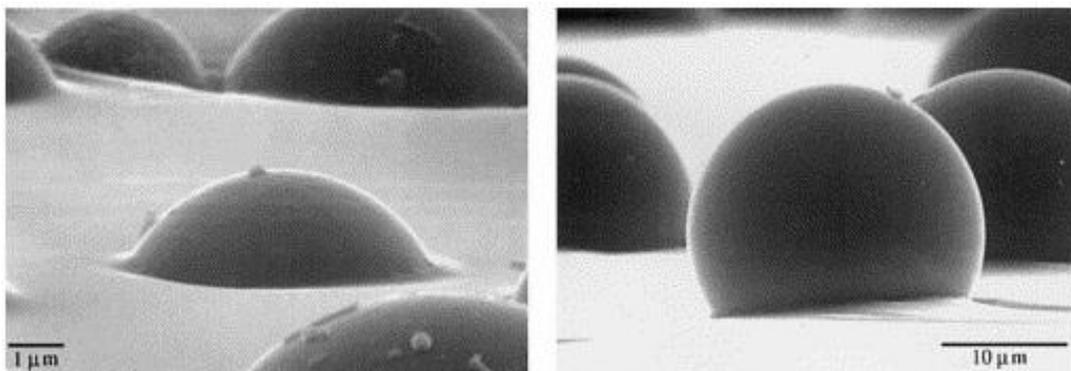


Figure 20 : Particules de verre de 4 et 11µm de rayon sur un substrat polystyrène, d'après Réf. 129

Dans le contexte de la théorie JKR¹³⁰, si une particule sphérique rentre en contact avec la surface d'un substrat plan, un rayon de contact fini apparaît. Ce modèle suppose que cette

¹²⁹ The adhesion of dry particles in the nanometer to micrometer size range, D.S. Rimai et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 165, 3–10

¹³⁰ Physical interactions affecting of dry particles, D.S. Rimai et L.P. DeMejo, Annu. Rev. Mater.Sci., 1996, 26, 21-41

déformation « adhésive » est purement élastique et prédit, en l'absence de charge spécifique appliquée (pression), que le rayon de contact « a » entre une particule rigide de rayon R et un substrat compliant de module d'Young E et de coefficient de poisson ν s'écrit sous la forme :

$$a = \left(\frac{9 \omega_A \pi (1 - \nu^2)}{2E} \right)^{\frac{1}{3}} R^{\frac{2}{3}}$$

Avec ω_A le travail d'adhésion donné par $\omega_A = \gamma_{Particule} + \gamma_{Substrat} - \gamma_{Particule/Substrat}$ (γ la tension superficielle).

Lorsque a et R sont du même ordre de grandeur, Rimai et DeMejo¹³⁰ ont proposé la présence d'un rayon critique R_c définie avec la condition $R_c = a$. Si $R < R_c$, la particule peut en partie être phagocytée par le substrat avec $R_c \sim \frac{7 \gamma_{Particule/Substrat}}{E}$. L'immersion de la particule est donc bien un compromis entre le mouillage de la particule par le substrat (coefficient d'étalement $S = -\omega_A$) et sa composante élastique (déformation). Ce phénomène a déjà été montré sur un substrat PDMS par Simovic et Prestidge¹³¹.

Lorsque nous chauffons plus longtemps et à plus haute température, nous observons un comportement similaire au cas du verre ([Chapitre 5.I.iii.a.](#)) : la taille des NPs formées augmente et l'inter-distance entre deux NPs également comme nous le constatons sur la [figure 21](#) où 15nm d'argent ont été évaporés sur du PDMS et recuit 1h à 150°C. Cependant la taille observée est relative, la nature du PDMS que nous venons de décrire nous empêche de connaître l'état exact d'immersion des NPs à sa surface.

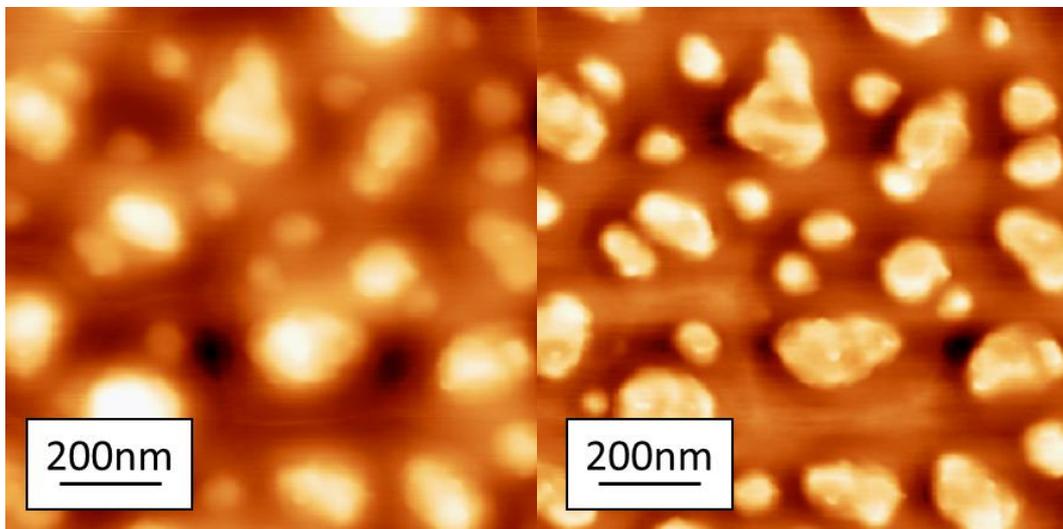


Figure 21 : Images AFM 1x1µm en hauteur (g 80nm) et en phase (d) du 15nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 1h à 150°C

La seconde expérience a été réalisée sur une série d'échantillons de PDMS recouverts de 50nm d'argent à la vitesse de 2nm.min⁻¹, une épaisseur de métal plus de trois fois supérieure à la précédente. Le recuit est toujours réalisé à 95°C, seule l'épaisseur déposée change. Contrairement à

¹³¹ Hydrophilic Silica Nanoparticles at the PDMS Droplet–Water Interface, S. Simovic et C.A. Prestidge, Langmuir, 2003, 19 (9), 3785–3792

l'expérience précédente, nous constatons qu'au bout de 30min de recuit, les îlots ne se sont pas encore remontés à la surface (figure 22). Nous voyons bien sur l'image de phase qui est très homogène que la surface n'est constituée que d'un seul matériau.

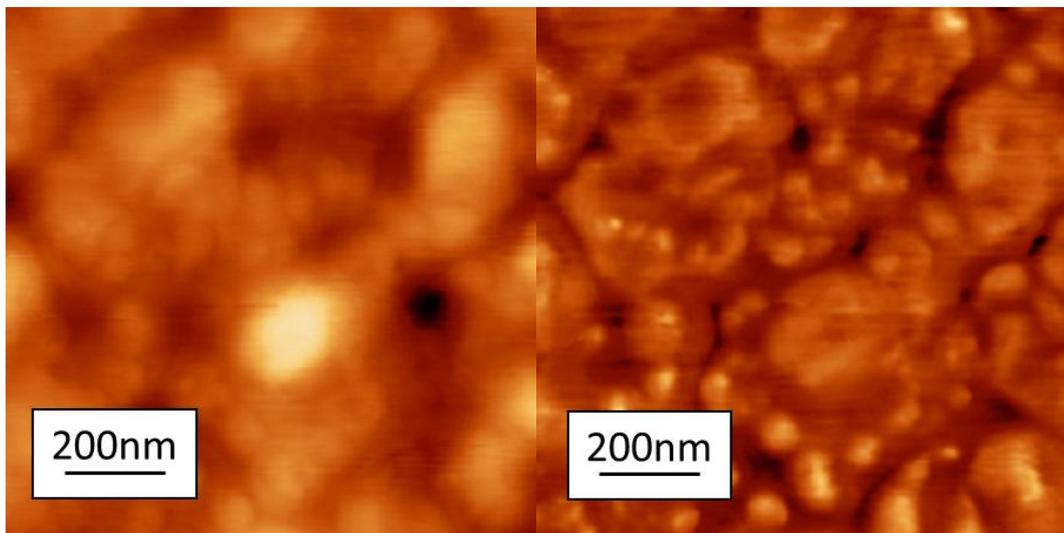


Figure 22 : Images AFM 1x1µm en hauteur (g 80nm) et en phase (d) de 50nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 30min à 95°C

Il faudra alors apporter plus d'énergie et donc chauffer plus longtemps pour voir apparaître les NPs d'argent dans la matrice de PDMS comme nous le voyons sur la figure 23. En effet, l'épaisseur de la couche étant plus grande, la taille des NPs formées lors de l'évaporation est sans doute plus importante. La quantité d'argent à déplacer est donc plus grande et cela demande ainsi plus d'énergie pour permettre la diffusion du métal. La coalescence est plus facile lorsque l'épaisseur de la couche déposée est faible : la quantité de métal à déplacer est plus petite.

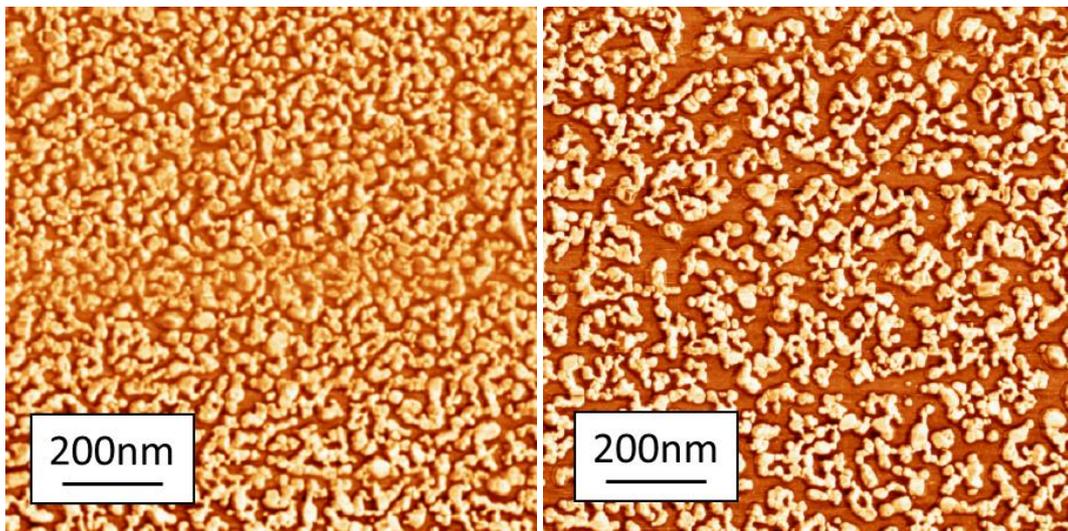


Figure 23 : Images AFM 10x10µm en phase de 50nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 1h à 95°C (à gauche) et 5h à 95°C (à droite)

Nous constatons également sur la figure 23 que, plus le temps de recuit est augmenté, plus les particules grossissent et s'éloignent. Cette observation va dans le même sens que ce qui a été observé pour le verre : le système a le temps de « mûrir ».

De plus, pour une épaisseur importante, la forme des NPs change : elles ne sont plus sphériques et nous avons une structure qui se rapproche des structures « fractales » observées sur verre. L'énergie apportée pour une telle épaisseur ne permet sans doute pas une grande diffusivité de surface. Nous pouvons alors « figer » les structures de démouillage dans un état métastable comme nous l'avons observé pour des surfaces de verre recouvertes de molécules hydrophobes.

Cette augmentation de taille va de pair avec l'augmentation de la rugosité comme nous le constatons sur la [figure 24](#).

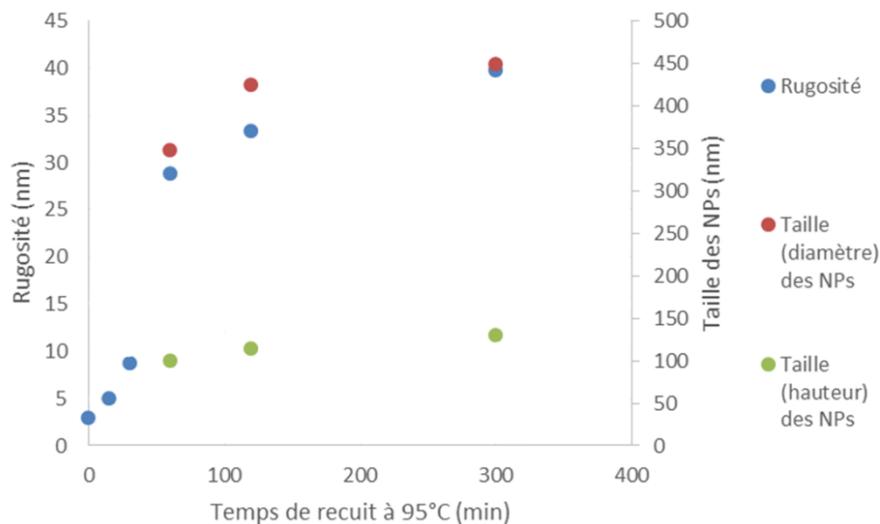


Figure 24 : Evolution de la rugosité en fonction du temps de recuit à 95°C pour un échantillon de PDMS recouvert de 50nm d'argent

La taille des NPs est celle que nous mesurons en surface. Elle n'est donc pas le reflet des agrégats formés dans le volume pour des temps de recuit courts.

Homogénéité et stabilité après recuit

L'homogénéité et la stabilité après recuit ont été étudiées et sont présentées en [annexe 2.6](#).

La surface se révèle être très homogène : les images AFM réalisées à des endroits différents sur plusieurs échantillons sont très similaires.

La stabilité dans le temps de la structuration de la surface n'est pas la même selon les morphologies obtenues. Lorsque le recuit est court et ne permet pas la remontée en surface des NPs métalliques, nous observons une évolution de la surface amenant à la disparition des agrégats qui semblaient s'être formés sous la surface. Lorsque le recuit est plus long et selon la taille des NPs en surface, nous observons ou non une plongée des NPs dans le volume. Il semble que plus les particules sont petites, plus ce phénomène est rapide (faible pénalité élastique). Comme nous l'avons décrit précédemment, la pression d'étalement du PDMS sur les NPs de petites tailles les fait plonger à l'intérieur de la matrice PDMS.

b. Sur les NPs d'or

Nous avons voulu voir si le dépôt d'or se comportait de façon semblable au dépôt d'argent. Les résultats sont donnés en détail dans l'[annexe 2.7](#).

Les évolutions obtenues sont les mêmes : nous avons une remontée des îlots d'or à la surface lorsque le recuit (temps/température) est suffisant. Plus le temps de recuit va être long, plus nous formons des NPs de grande taille, et, plus l'épaisseur déposée est importante, plus le recuit doit être important pour voir apparaître les NPs en surface.

Une différence nette est néanmoins observée quant à la durée du traitement en température permettant la remontée des îlots à la surface : elle est beaucoup plus longue pour l'or que pour l'argent (28h à 130°C contre 30min à 95°C pour 15nm de métal déposé). L'énergie interfaciale PDMS/or est sensiblement plus importante que celle PDMS/argent ($\gamma_{\text{or}} \approx 1100 \text{ mN/m}$, $\gamma_{\text{argent}} \approx 890 \text{ mN/m}$ et $\gamma_{\text{PDMS}} \approx 20 \text{ mN/m}$). La coalescence de l'or est donc légèrement favorisée à une température donnée créant des structures plus grandes qui vont finir par plonger dans la matrice d'autant plus rapidement que l'or est presque deux fois plus dense que l'argent. Il faudra donc attendre plus longtemps que les NPs coalescées remontent sous l'effet de l'élasticité du PDMS.

iii. Influence de la physico-chimie du substrat

Nous avons remarqué dans le chapitre consacré au verre que la physico-chimie du substrat avait une influence considérable sur la formation des NPs métalliques de par son influence sur la diffusivité de surface. Nous allons voir si c'est le cas également sur une surface PDMS, en réalisant deux expériences différentes qui sont présentées ci-après.

a. Influence du traitement plasma

Comme nous l'avons vu dans le [chapitre 1](#) consacré au PDMS, le traitement plasma crée une couche rigide et hydrophile SiO_x en surface du PDMS. Nous allons observer son influence sur la formation des NPs d'argent. La [figure 25](#) représente des échantillons de PDMS ayant subi un traitement plasma plus ou moins long puis une évaporation de 15nm d'argent.

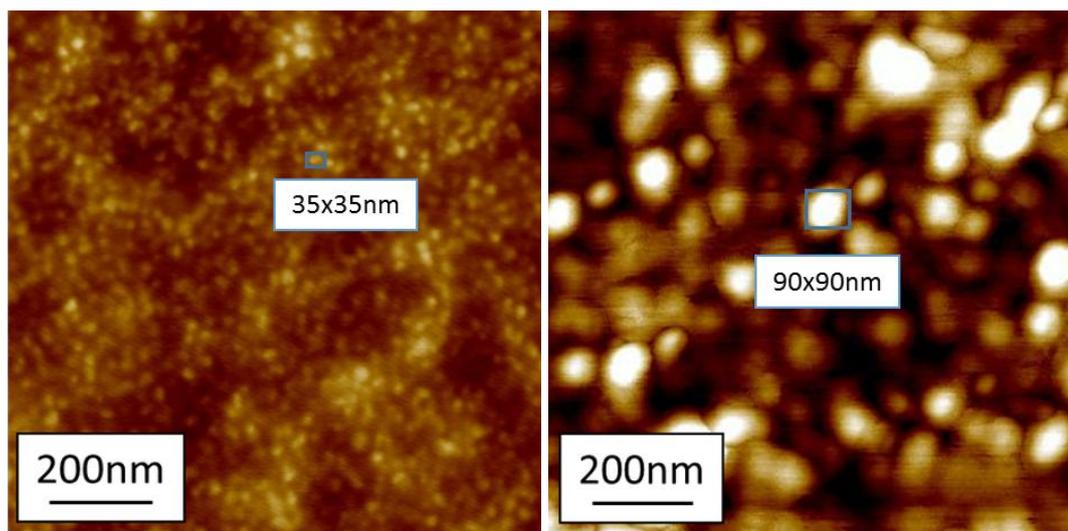


Figure 25 : Image AFM 1x1 μm en hauteur (10nm) d'un échantillon de PDMS ayant subi 15min (g) et 30min (d) de traitement plasma avec 15nm d'argent

Par rapport à une surface PDMS n'ayant subi aucun traitement plasma ([figure 17](#)), les grains formés sont beaucoup plus gros en surface : 90nm et 35nm de diamètre en moyenne pour un

traitement plasma de 30min et 15 minutes respectivement contre seulement 15nm sans aucun traitement. Ils semblent également beaucoup moins s'enfoncer dans le volume. En effet, la couche « rigide » (très forte pénalité élastique) et hydrophile (pression de mouillage quasi nulle) créée par le plasma en surface sur quelques dizaines de nanomètres empêche leur immersion partielle dans le PDMS. Du coup, les particules restent en partie en surface et grossissent par coalescence lors de l'évaporation afin de minimiser leur énergie de surface. A la différence de ce que nous avons pu observer précédemment sur surface de verre, ici, la coalescence se fait directement sous évaporation, il n'y a besoin d'aucun recuit thermique. La présence d'une couche très fine plus « rigide » semble donc permettre de contrôler la taille des NPs formées sans recuit et à température ambiante. Plus le traitement plasma est important, plus les nanoparticules formées sont de grandes tailles. Si le traitement plasma est trop important, une couche très rigide (SiO_2) est alors formée, elle se comporte comme du verre massif. Cependant, l'échantillon étant soumis à une évaporation thermique, la chaleur dégagée lors de l'expérience va gonfler le PDMS et induire une contrainte importante amenant à la formation de rides non souhaitées.

Lorsqu'une quantité beaucoup plus importante d'argent est évaporée, cette différence s'estompe. En effet, à mesure que la couche d'argent s'épaissit, la physico-chimie de la surface s'homogénéise et devient la même : elle est constituée de nanoparticules d'argent et est donc rigide. Il se forme alors des plots de tailles similaires en surface comme nous pouvons le voir sur la [figure 26](#).

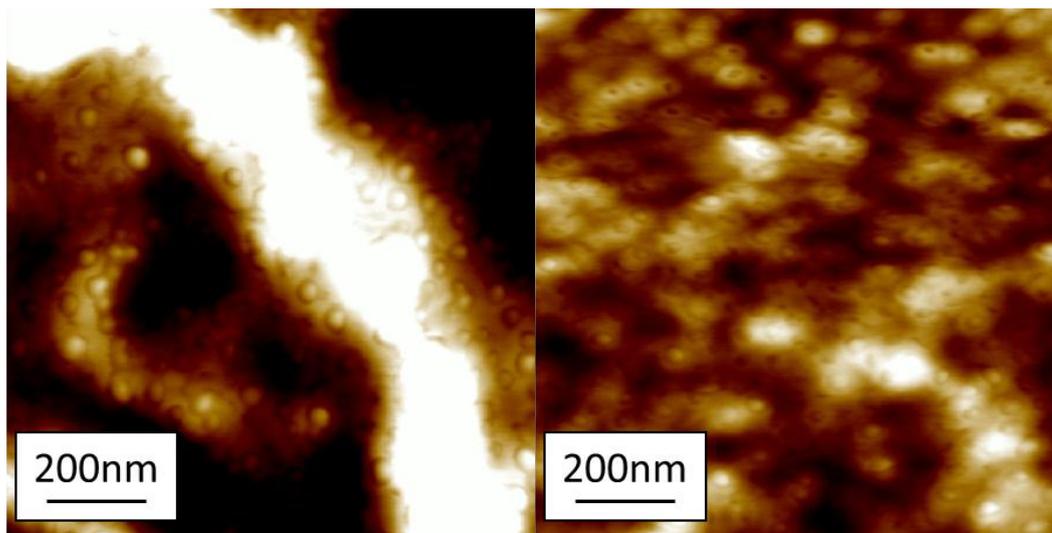


Figure 26 : Image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ en hauteur (10nm) d'un échantillon de PDMS recouvert de 50nm d'argent sans (g) et avec traitement plasma de 30min (d)

La différence entre ces deux images AFM vient principalement du fait que l'échantillon n'ayant pas subi de traitement plasma est ridé à plus petite échelle que celui qui est traité. En effet, comme l'évaporation se fait à vitesse lente ($2\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$), elle dure environ 25min durant lesquelles le PDMS a le temps de « chauffer ». Une couche rigide est donc évaporée sur un PDMS expansé. Lors du refroidissement, le PDMS se contracte, il y a alors flambage. Le PDMS traité quant à lui gonfle et se rétracte également mais comme l'argent se dépose sur une surface déjà rigide, il ne ride pas à la même échelle, l'épaisseur de la couche rigide est plus importante. Nous observons également des cracks dus au gonflement de la surface « rigide ».

Si nous faisons subir un recuit en température à une surface ayant subi, ou non, un traitement plasma, nous observons la formation d'îlots de beaucoup plus grandes tailles sur la surface traitée : nous avons une surface plus rigide et plus plane permettant une meilleure diffusivité de la surface conduisant à la formation de structures NPs plus facilement. Les images sont données en [annexe 2.8](#).

b. Influence de la présence de chaînes macromoléculaires à la surface

Après avoir formé une couche rigide à la surface du PDMS (plasma) et constaté la formation de NPs de plus grande taille, nous avons étudié l'influence d'une couche organique anionique ou cationique moins rigide sur la formation des NPs. Pour cela, nous avons utilisé deux polyélectrolytes : le PDDAC et le PSS, respectivement chargés positivement et négativement que nous avons adsorbé séquentiellement à la surface rigidifiée du PDMS couche par couche (dépôt LbL).

Le protocole expérimental est donné en [annexe 2.9](#).

Les caractérisations de ces surfaces ont été réalisées par AFM ([figure 27](#)).

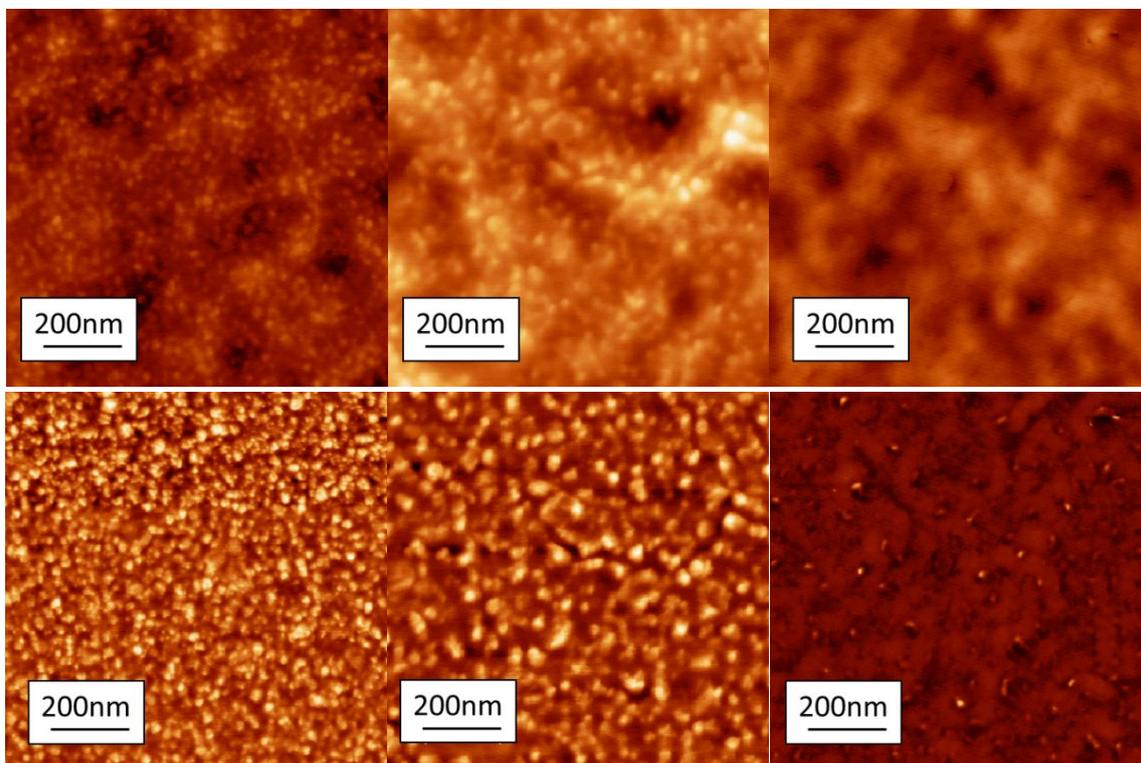


Figure 27 : Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ en hauteur (h) et en phase (b) de 15nm d'argent évaporé sur du PDMS ayant subi un traitement plasma de 15min (g) et recouvert d'une couche de PDDAC (m) ou d'une bicouche PDDAC/PSS (d)

Nous constatons que la morphologie des NPs formées est très différente lorsque les macromolécules sont présentes ou non sur la surface. Sans elle, la couche d'argent est similaire à celle formée sur verre. La présence d'une seule couche PDDAC en surface fait apparaître des plots similaires à ceux formés sur le PDMS brut mais de taille un peu plus importante. A partir de la seconde couche, (bicouche PDDAC/PSS), la morphologie des plots formés est très similaire à celle obtenue sur le PDMS brut ([figure 17](#)) : l'influence « rigidifiante » du traitement plasma, semble être détruite par l'adsorption de macromolécules. La présence de cette bicouche chargée, semble fragiliser la couche plasma et faire réapparaître le caractère hydrophobe et « mou » (faible module d'Young) du PDMS, provoquant à nouveau la formation de NPs.

c. Conclusion

Comme nous l'avons déjà remarqué pour le verre dans le [chapitre 5.I.iii.b](#), la physico-chimie du substrat a également une influence considérable sur la formation des NPs métallique sur PDMS.

Nous avons vu qu'en modifiant la surface, par un traitement plasma, on pouvait former des NPs de différentes tailles. Plus la couche est rigide, plus les NPs formées in situ lors de l'évaporation sont grandes. La couche rigide et plane, permet d'augmenter la diffusivité de surface, et donc d'accélérer la formation des NPs.

L'inconvénient de la présence d'une couche « plasma » est la formation de rides/cracks lors du refroidissement, conséquence directe du gonflement du PDMS lors de l'évaporation de la couche métallique. Nous pouvons néanmoins palier légèrement à cela en évaporant lentement une faible couche métallique : le substrat n'a alors pas le temps de chauffer et donc de gonfler.

Nous avons également étudié l'influence du dépôt de polyélectrolytes à la surface du PDMS, après traitement plasma. Leur présence semble déstabiliser la couche de plasma et induire un comportement similaire à du PDMS brut.

iv. Conclusion

Nous avons vu dans cette partie qu'il était possible de contrôler la formation de nanoparticules métalliques sur du PDMS de façon rapide et reproductible.

Contrairement au verre, le PDMS permet la formation d'ilots à température ambiante ou avec recuit à des températures beaucoup plus faibles. Il peut donc être très intéressant dans de nombreuses applications. Nous verrons quelques exemples dans la [partie 3](#).

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules formées peut se faire grâce à différents paramètres modulables. De manière générale, l'évolution en fonction de ces divers paramètres est la même que celle observée sur verre : une augmentation de la taille des NPs avec l'épaisseur déposée et le temps et la température du recuit.

La taille des ilots formés peut également être contrôlée sans recuit post évaporation en contrôlant l'épaisseur déposée et/ou la rigidité de la surface. Celle-ci peut être modifiée par un traitement plasma ou en agissant directement sur le module d'Young du PDMS en faisant varier son taux de réticulation par exemple.

III. Sur du PS

Les substrats de polystyrène (PS) ayant été quelque peu étudiés lors de cette thèse, il nous a semblé intéressant de faire quelques expériences, d'évaporation contrôlée avec ce polymère vitreux amorphe, présentant des caractéristiques intermédiaires entre le verre et le PDMS.

En effet ce polymère est rigide à température ambiante. Sa température de transition vitreuse est beaucoup plus haute que celle du PDMS (~100°C pour le PS contre -120°C pour le PDMS). Il a donc un comportement non caoutchouteux à température ambiante. Lorsqu'on le chauffe au-

dessus de sa T_g , son comportement devient en partie comparable à celui du PDMS à température ambiante.

Nous avons donc déposé de l'argent sur un substrat PS. L'évaporation a été réalisée sur 4 échantillons d'épaisseurs différentes : 130, 250, 400 et 1000nm. L'épaisseur du PS est contrôlée selon le procédé décrit dans le [chapitre 2.III.iii.a](#). Lors du dépôt, quelle que soit l'épaisseur déposée, une couche d'argent homogène est formée comme nous pouvons le voir sur la [figure 28](#). En accord avec sa nature vitreuse (rigide) à température ambiante, il se comporte d'une façon similaire à une surface de verre lors du processus d'évaporation.

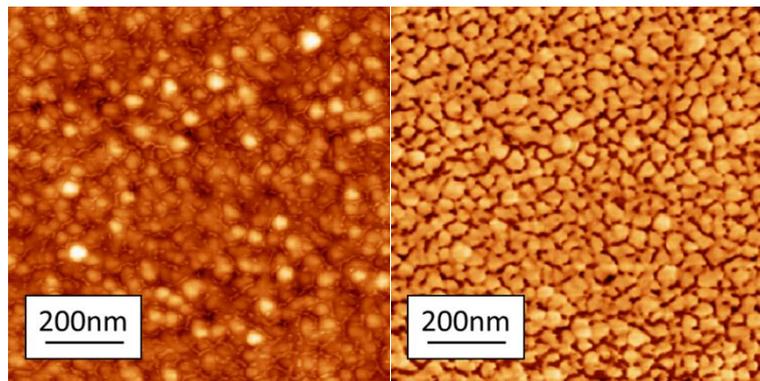


Figure 28 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (10nm) (g) et en phase (d) de 1000nm de PS recouvert de 15nm d'argent

Lors d'un recuit à $T > T_g$, des plots métalliques qui ne semblent pas dépendre de l'épaisseur de PS qui se trouvent dessous sont obtenus ([figure 29](#)). Le PS passe à l'état caoutchouteux et permet ainsi la formation de NPs qui ne serait pas permise sur verre à cette température.

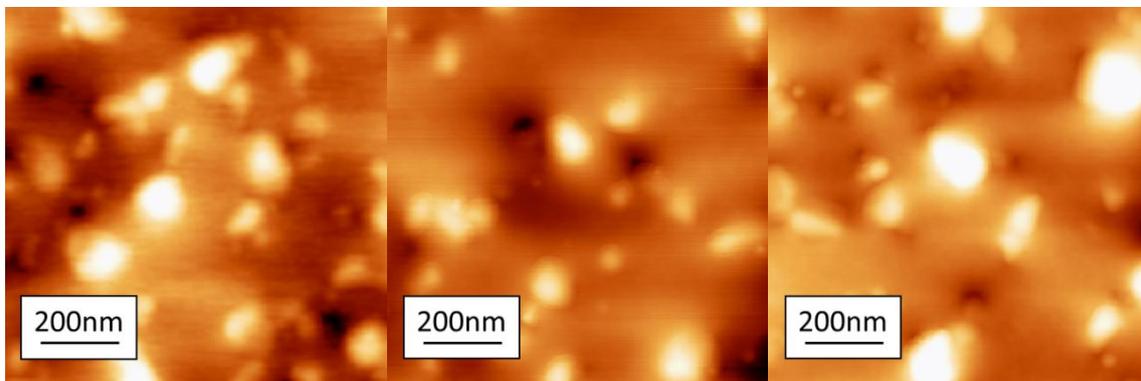


Figure 29 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (40nm) de 130 (g), 250 (m) et 1000nm (d) de PS recouvert de 15nm d'argent recuit 1h à 150°C

A la différence du PDMS ayant subi le même recuit ([figure 21](#)), les NPs formées sur le PS sont beaucoup plus inhomogènes et plus espacées. La diffusion de surface sur PS et sur PDMS est visiblement différente. Elle semble se faire nettement plus rapidement sur PS. La surface de PS étant une surface de moins haute énergie que celle de PDMS, nous aurions pu nous attendre à observer l'effet inverse. Nous comprenons, une fois de plus ici, la complexité du contrôle de la diffusion de surface. A 150°C, le PS est complètement liquide (visqueux) d'où sans doute une plus grande facilité pour les NPs de coalescer. Au contraire, le PDMS (faiblement réticulé) a toujours une composante élastique.

Conclusion

Cette partie s'est consacrée à la génération de nanoparticules métalliques sur verre, sur PDMS et sur PS.

Dans un premier chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux nanoparticules d'or et d'argent. Nous avons vu qu'elles pouvaient être utilisées dans de nombreux domaines et qu'un grand nombre de procédés de synthèse ont été développés, ces dernières années, afin d'en produire de manière reproductible et sous forme monodisperse. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation de celles-ci par évaporation thermique. Nous avons constaté que lorsqu'une évaporation métallique était réalisée sur PDMS, la formation de plots métalliques à la surface du substrat était observée. Ce phénomène, intéressant parce que très simple à réaliser, peu coûteux et rapide, a été étudié en détail dans une seconde partie.

Afin de mieux le comprendre et d'essayer de contrôler la formation de ces nano-plots sur le PDMS, une étude concernant la formation des nanoparticules sur verre par un recuit en température a été réalisée. Cela a permis de mieux comprendre le phénomène de démouillage à l'état-solide et donc de pouvoir par la suite contrôler la formation des NPs sur le PDMS.

Les résultats obtenus sont encourageants et laissent entrevoir de nombreuses possibilités pour former et contrôler la taille des NPs au sein d'une matrice PDMS notamment en modifiant cette surface PDMS soit mécaniquement (modification du module d'Young par traitement plasma, dépôt de multicouches polymères LbL, modification du taux de réticulation de PDMS...), soit en la structurant (comme nous l'avons vu dans la partie 1 par exemple, la structure de la surface influant directement sur la morphologie des NPs formées). La facilité de mise en œuvre (basses températures) et l'aspect bon marché font du PDMS un matériau de choix comparé au verre pour la formation de NPs.

Partie 3 :

Vers des propriétés optiques et de mouillage



Sommaire

Introduction	139
Chapitre 6 : Propriétés optiques	140
I. Structures formées sur PS	140
i. Avant flambage	140
a. Epaisseur du PS	140
b. Influence du temps d'exposition aux UVO	140
ii. Après flambage	140
a. Formation des rides	140
b. Mesures en transmission	143
c. Evolution du spectre sur les structures radiales	144
II. Propriétés optiques de nanoparticules d'or de morphologie déterminée	146
i. Etat de l'art	146
a. La résonance plasmon, qu'est-ce que c'est ?	146
<i>Découverte</i>	
<i>En détails</i>	
b. Comment déplacer la résonance plasmon ?	148
<i>Influence de la forme des nanoparticules</i>	
<i>Influence de la taille des nanoparticules</i>	
<i>Influence de l'organisation des nanoparticules</i>	
<i>Influence de la physico-chimie du substrat</i>	
<i>Influence du milieu environnant</i>	
<i>Influence cœur/coquille</i>	
<i>Particules bimétalliques Au/Ag</i>	
c. Les applications visées	151
<i>Coloration de verre et autres matériaux</i>	
<i>Détecteurs biologiques et chimiques</i>	
<i>Photothermie</i>	
<i>Confinement de la lumière</i>	
<i>Amélioration SERS et SEF</i>	
<i>Autres applications</i>	
ii. Inclusion de nanoparticules d'or pré-formées dans le PDMS	155
a. Protocole expérimental	155

b.	Simulation en transmission	155
c.	Résultats en transmission	157
	<i>Influence de la quantité de nanoparticules présentes dans le volume</i>	
	<i>Influence de la taille des nanoparticules d'or</i>	
d.	Résultats de champ proche	158
iii.	Dépôt Layer by Layer de couches Au@Si	160
iv.	Observations : comparaison verre/PDMS	160
III.	Plots métalliques sur verre	161
i.	Caractéristiques du film continu	161
a.	Influence de la vitesse d'évaporation	162
b.	Influence de l'épaisseur du film	162
ii.	Effet du traitement en température	164
a.	Influence de la vitesse d'évaporation	164
b.	Influence de la température et du temps de recuit	165
	<i>Recuit à températures faibles</i>	
	<i>Influence du temps de recuit</i>	
	<i>Influence de la température de recuit</i>	
c.	Influence de l'épaisseur de la couche déposée	167
d.	Influence du refroidissement : effet d'une trempe	169
iii.	Effet du traitement de surface	169
a.	Influence du nettoyage de la surface	169
b.	Modification de la surface par du trichlorométhylsilane	170
c.	Modification de la surface par du perfluorooctyltriéthoxysilane (PES)	171
d.	Gradient hydrophobe	172
e.	Influence du dépôt de couches successives	173
IV.	Plots métalliques sur PDMS	174
i.	Effet des paramètres d'évaporation	174
ii.	Effet du traitement en température	175
a.	Influence du temps et de la température du recuit	175
	<i>Temps de recuit</i>	
	<i>Épaisseur de la couche déposée</i>	
	<i>Température de recuit</i>	
b.	Influence de l'épaisseur de la couche déposée	178
iii.	Effet du traitement de surface	180
a.	Influence du dépôt de couches successives	180
	<i>Effet mémoire du PDMS</i>	
	<i>Insertion de couches de PDMS entre les couches d'or</i>	
iv.	Couche continue sur le PDMS	183

V. Conclusion	185
Chapitre 7 : Propriétés de mouillage	188
I. Effet de la structuration	188
i. Etat de l'art	188
ii. Effet de la structuration sur le mouillage	189
a. Effet de l'étirement	189
b. Effet de la structuration linéaire	190
iii. Structures NPs « patchy »	191
II. Structures métalliques « patchy »	192
i. Protocole expérimental	193
ii. Caractérisations du mouillage sur surface recouverte d'argent	193
iii. Caractérisations du mouillage sur surface recouverte d'or	194
Conclusion	197

Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés résultantes des différentes structurations formées, plus particulièrement dans les domaines de l'optique et du mouillage.

Dans une première partie, nous nous sommes consacrés à l'étude des spectres optiques des modes résultants des différentes textures obtenues présentées dans la partie 1 et 2. La plupart des mesures ont été réalisées en transmission, le signal étant collecté sur tous les angles à l'aide d'une sphère intégrante.

Nous nous sommes, tout d'abord attachés à étudier, les structures radiales formées sur du PS. La plupart des structures formées sur PDMS, ayant un rapport λ/A trop petit, ne nous ont donné aucun résultat significatif. Leurs spectres UV-visible ne seront pas présentés ici.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés optiques des NPs métalliques formées sur verre et sur PDMS. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié les caractéristiques de NPs préformées de taille connue, que nous avons introduites dans le PDMS.

Dans une seconde partie, nous avons regardé les propriétés de mouillage en mesurant l'angle de contact et l'hystérèse de différentes surfaces. L'effet de la structuration sur le mouillage a été mis en évidence et nous nous sommes particulièrement intéressés aux caractéristiques de structures hétérogènes à petite échelle qui peuvent être intéressantes en biologie.

Chapitre 5 : Propriétés optiques

I. Structures formées sur PS

i. Avant flambage

Avant tout, il est important de bien connaître les spectres optiques des échantillons non ridés, afin de pouvoir tirer des conclusions quant aux échantillons ridés. Il nous a alors semblé important d'étudier le spectre d'un échantillon de PS par rapport au verre, et celui d'un échantillon de PS traité UVO comparé à un échantillon non traité.

a. Epaisseur du PS

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du dépôt de PS sur une lame de verre sur la réflexion obtenue. Les résultats sont exposés dans l'[annexe 1](#). Nous constatons une diminution de la réflexion due à la présence d'une couche de PS en surface ainsi que des oscillations plus ou moins grandes selon l'épaisseur déposée, dues aux interférences de type Fabry-Pérot.

b. Influence du temps d'exposition aux UVO

Nous avons ensuite regardé l'influence d'un traitement UVO sur la transmission d'une couche de PS. Les résultats sont exposés sur la [figure 1](#) pour un échantillon de 630nm de PS ayant subi différents temps de traitement (référence échantillon de 630nm de PS).

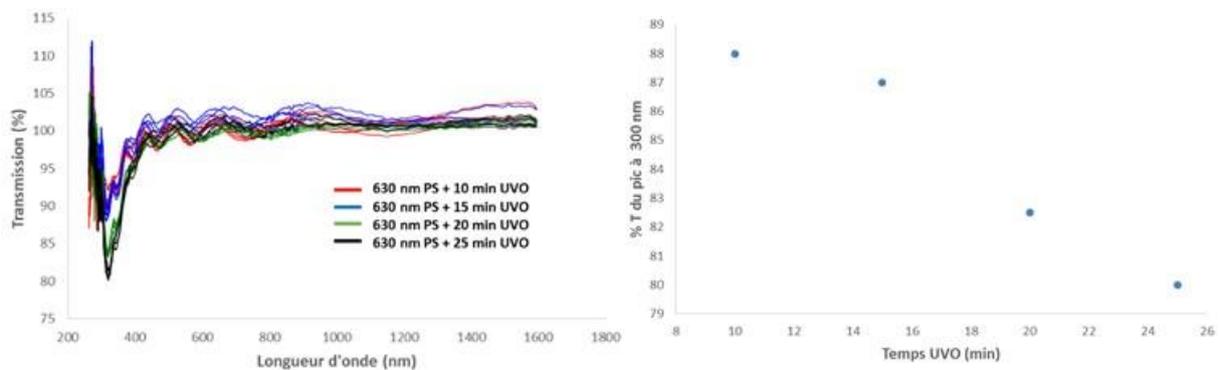


Figure 1 : Influence du traitement UVO sur la transmission

Nous constatons alors l'apparition d'un pic d'absorbance à 300nm s'intensifiant avec le temps d'exposition. Ce pic est le résultat du changement chimique de la couche de PS lors de son exposition aux UVO.

ii. Après flambage

a. Formation des rides

La formation des rides est tout d'abord étudiée par réflexion. Pour cela, la référence est prise sur la surface avant l'apparition des rides. Plusieurs mesures sont ensuite effectuées. Les images correspondantes aux mesures sont également enregistrées. Nous pouvons donc voir l'évolution du spectre optique en fonction de la structuration de surface.

Plusieurs échantillons ont ainsi été observés. Nous présentons ici deux couches de PS seulement de 300 et de 500nm ayant subi un traitement UVO de 15min. Les deux forment une structure en « étoiles ». Nous avons choisi d'étudier ces surfaces, plutôt que des surfaces « cibles », parce qu'elles se forment beaucoup plus lentement ($D \sim \sqrt{t}$ pour des surfaces étoilées, alors que $D \sim t$ pour des structures « cibles ») ([chapitre 2.III.](#)). Bien que le système d'acquisition soit relativement lent, cela va nous permettre de réaliser un grand nombre de mesures, impossible à réaliser dans le cas de textures type « cibles ».

Les résultats sont exposés sur les [figures 2 et 3](#) ci-après. Le carré noir sur les images optiques correspond à la zone mesurée.

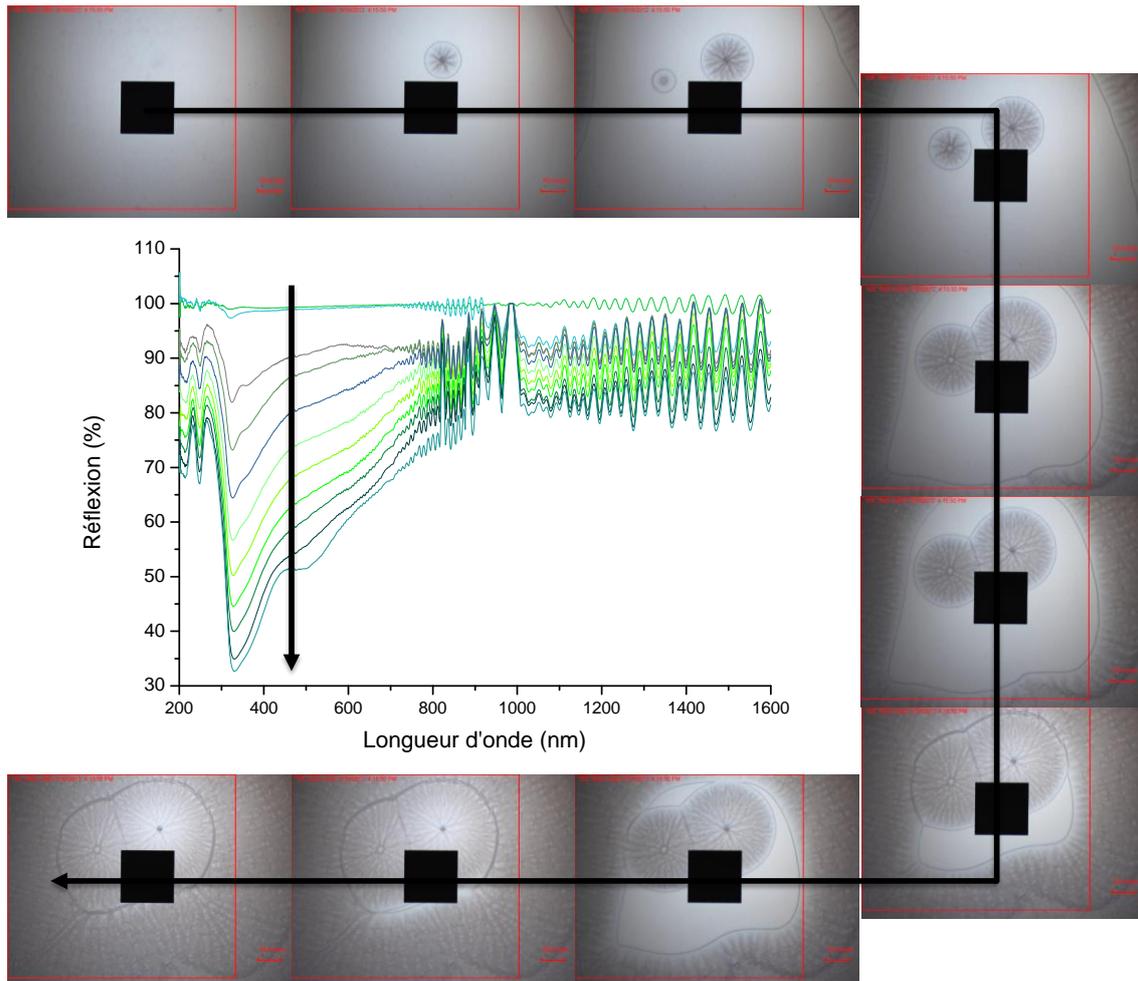


Figure 2 : Réflexion d'un échantillon de 300nm de PS ayant subi un traitement UVO de 15min et images optiques des zones mesurées correspondantes

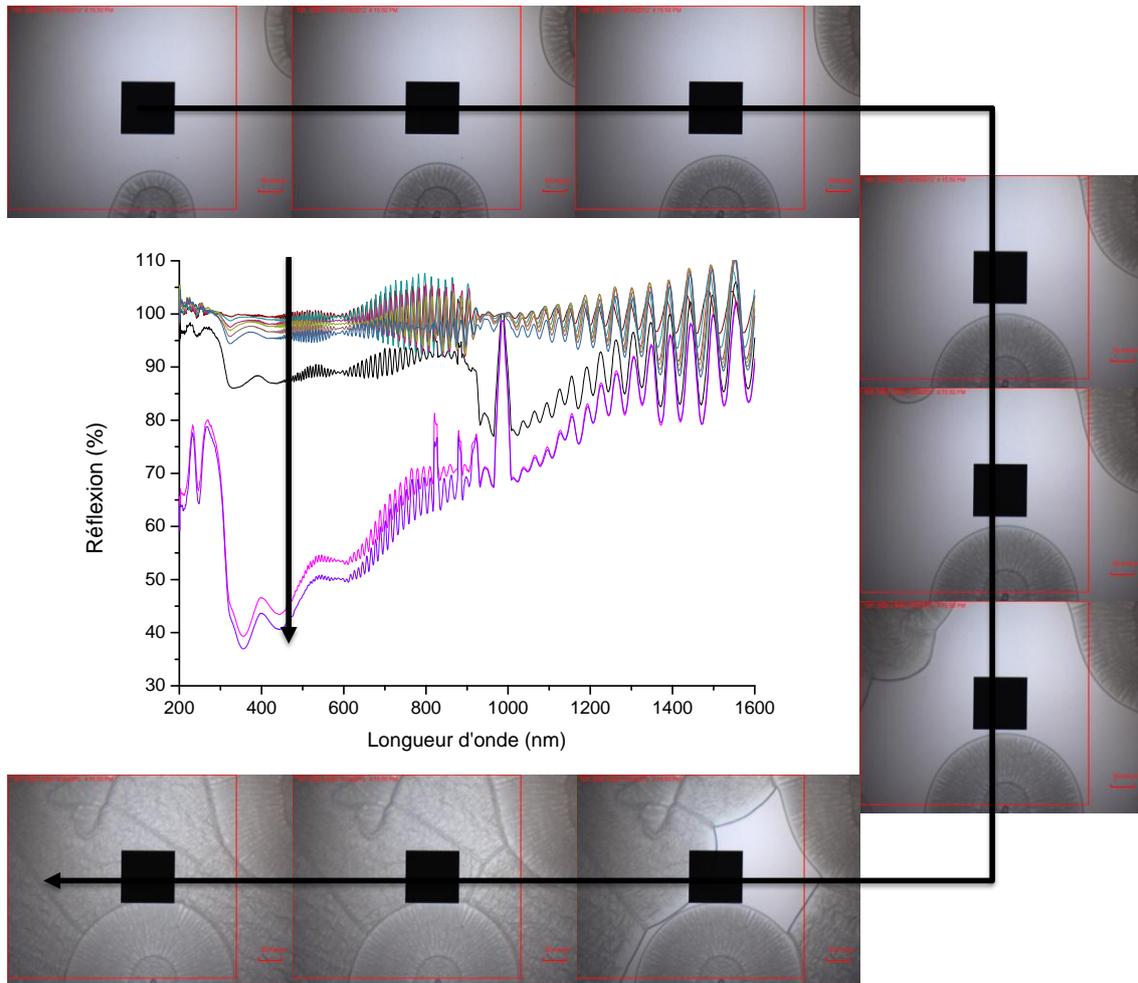


Figure 3 : Réflexion d'un échantillon de 500nm de PS ayant subi un traitement UVO de 15min et images optiques des zones mesurées correspondant

Pour chaque échantillon, nous constatons un grand nombre d'oscillations. Ces oscillations sont dues aux diverses interfaces air/verre traversées par le faisceau lumineux (l'échantillon se trouvant dans une enceinte en verre fermée et reposant sur un plot en verre) et non pas caractéristiques de nos échantillons.

Pour tous les échantillons que nous avons réalisés, nous observons que, lorsque la zone mesurée (zone noire sur les figures) n'est pas structurée, la réflexion reste la même autour de 100%, quelle que soit la longueur d'onde. Lorsque les mesures sont réalisées dans une zone ridée, une diminution de la réflexion à certaines longueurs d'onde apparaît et augmente avec le pourcentage de surface structurée traversé par le faisceau incident et collecté par l'appareil.

Si nous regardons un peu plus en détail, nous pouvons voir que le creux de réflexion de l'échantillon de 300nm de PS se situe à une plus petite longueur d'onde que l'échantillon de 500nm (320 contre 360nm). Ceci est sans doute dû à la différence d'épaisseur des deux couches polystyrène. Les creux secondaires sont également décalés selon l'épaisseur de la couche de PS déposée sur le verre. Nous avons vu dans le [chapitre 2.III.iii.b.](#), que la longueur d'onde λ et l'amplitude A des rides formées augmentaient en fonction de l'épaisseur déposée de PS. L'apparition du décalage en longueur d'onde des creux de réflexion correspond donc à la formation de rides dans l'échantillon, dont la périodicité dépend de l'épaisseur de PS déposée.

b. Mesures en transmission

Nous avons également réalisé des mesures en transmission après formation de la structure. Les références sont prises soit sur un échantillon de même épaisseur ayant subi le même traitement (à l'exception des vapeurs de solvant), soit sur une partie de l'échantillon non structurée. En effet, le processus de structuration étant facile à arrêter, il suffit de retirer les vapeurs pour générer des zones structurées/non structurées sur un même échantillon.

Comme précédemment, les deux premiers échantillons ont subi 15min d'UVO. Les structures formées se situent entre la structure en « fleur » et la structure « étoilée ». Leurs spectres sont exposés sur les figures 4 et 5.

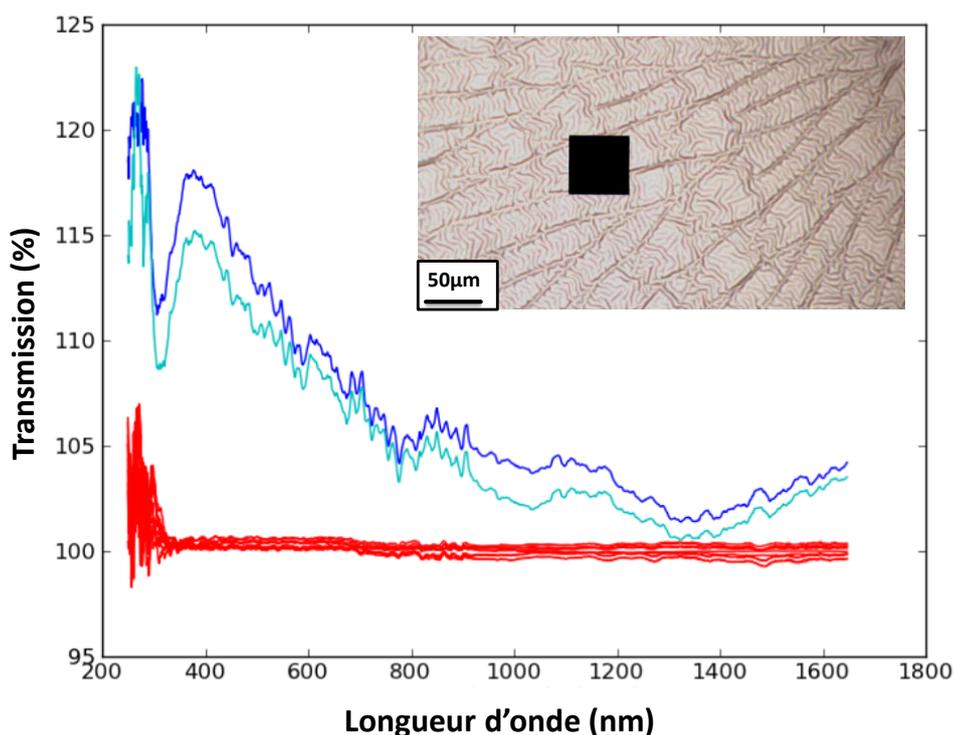


Figure 4 : Spectre en transmission d'un échantillon de 630nm de PS ayant subi 15min UVO

La courbe rouge représente la référence effectuée sur un échantillon non ridé. Le léger dépassement par rapport à 100% observé à basse longueur d'onde ($\lambda \approx 250$ nm) correspond à une zone où l'intensité de la lampe est faible. Il y a donc apparition d'un léger bruit (environ 5%) lors de la normalisation. Deux endroits différents sont ici observés et leurs signaux de transmission présentent une évolution similaire. Un pic de transmission supérieur à 100% (super transmission) apparaît à 400nm, révélateur de la structuration sous-jacente. La longueur d'onde est ici liée à la périodicité des rides et l'amplitude du pic correspond grossièrement à l'amplitude des rides formées. Une différence d'intensité de ce pic est observée selon l'endroit où nous nous plaçons, dû à une différence d'amplitude de structuration.

La figure 5 montre les différences obtenues dans une zone non structurée (rose) et structurée (bleu/vert/violet). Le pic observé, légèrement décalé vers le rouge (410nm contre 350nm) par rapport au spectre de la figure 4 obtenu pour un échantillon de PS plus fin, est donc bien dû à la structuration de la surface. Son intensité varie également en fonction de l'endroit où nous nous plaçons. De nouveau, les variations d'intensité sont dues à une variation de l'amplitude des rides formées, puisque comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.III.ii., l'amplitude sur ce type de structure n'est pas constante. Afin de mieux

comprendre ces observations, il nous faudrait pouvoir imager à petite échelle (AFM) la zone exacte mesurée.

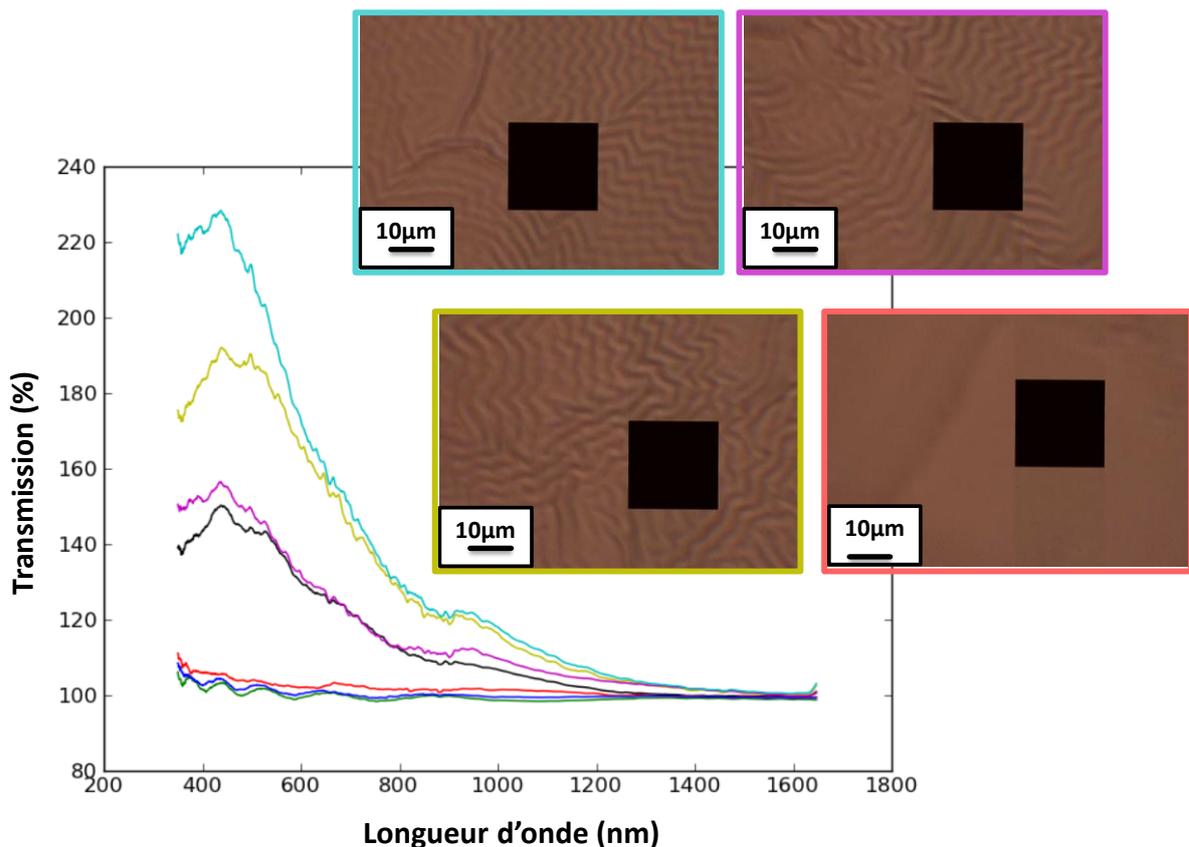


Figure 5 : Spectre en transmission d'un échantillon de 850nm de PS ayant subi 15min UVO

c. Evolution du spectre sur les structures radiales

Comme nous l'avons dans le [chapitre 2. III. iii.](#), les cibles présentent une évolution radiale de l'amplitude et de la longueur d'onde. Ces différences ont été étudiées et sont présentées sur les [figures 6 et 7](#) qui représentent respectivement une cible standard et une cible « morcelée ».

Notons tout d'abord les différences qualitatives de l'allure des spectres :

- Les spectres de la structure continue (non morcelée) présentent une série d'oscillations plus importante en nombre que les spectres de la structure morcelée témoignant de l'excellente périodicité de cette structure.
- La structure morcelée présente un pic de transmission décalé vers le rouge par rapport à la structure continue, témoin de rides formées de plus grande longueur d'onde dans la structure morcelée. Ce décalage de la longueur d'onde avec le temps d'exposition aux UVO est en accord avec les équations présentées dans l'état de l'art : nous avons décalage vers le rouge lorsque le temps d'exposition aux UVO augmente à cause d'une augmentation de la longueur d'onde des rides formées (épaisseur et module d'Young de la couche plus importants).

Ensuite, nous observons une intensité croissante importante lorsque nous allons du centre du cercle vers sa périphérie. Nous pouvons expliquer cette évolution par l'augmentation de l'amplitude (observée en AFM) lorsque nous nous éloignons du centre.

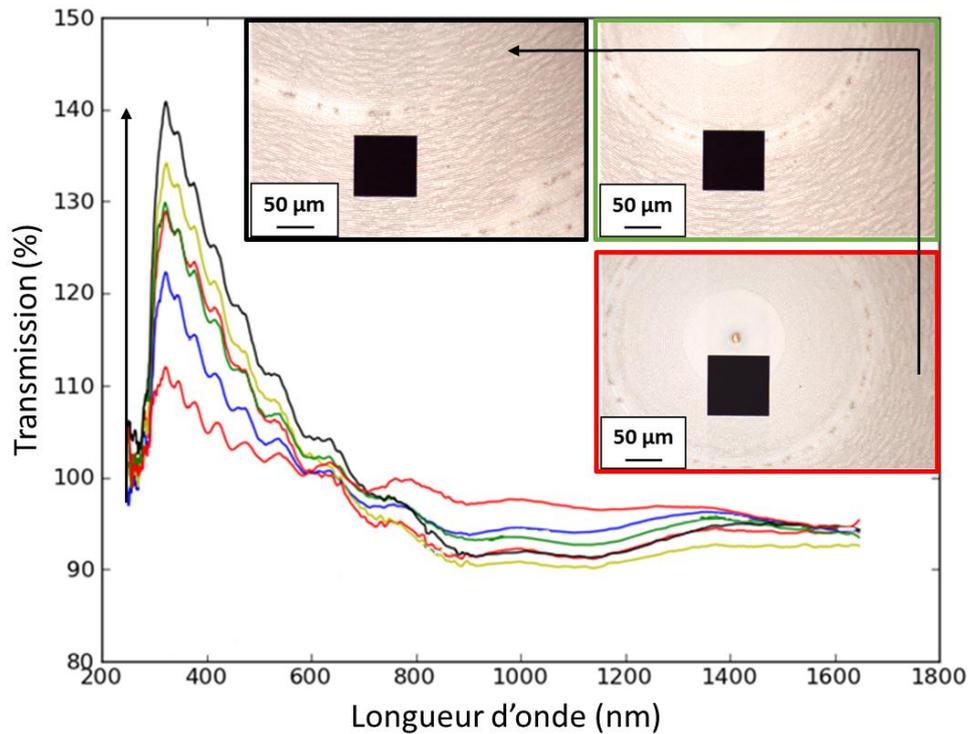


Figure 6 : Spectre en transmission de 850nm de PS ayant subi 20min d'UVO/Etude d'une cible

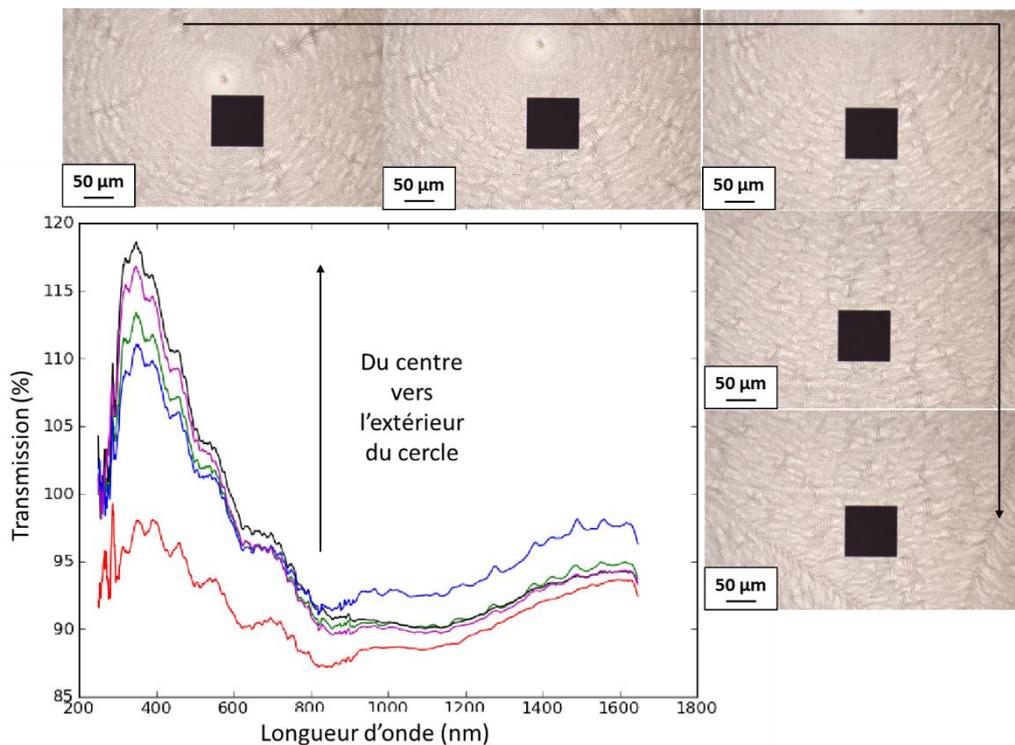


Figure 7 : Spectre en transmission de 850nm de PS ayant subi 30min d'UVO/Etude d'une cible « morcelée »

iii. Conclusion

Ces premières mesures nous montrent des résultats prometteurs pour ce type de structure dans le cadre d'applications pour l'optique. Cependant, de nombreuses mesures supplémentaires, des

comparaisons avec la théorie, et des simulations sont nécessaires pour bien comprendre l'origine des pics observés. Il faudrait pouvoir faire des mesures systématiques, spectres/morphologie, pour bien saisir tout ce qu'il se passe. Il est malheureusement très difficile voire impossible de retrouver, en AFM, une zone de $50\mu\text{m}^2$ observée préalablement au microscope.

II. Propriétés optiques de nanoparticules d'or de morphologie déterminée

i. Etat de l'art

a. La résonance plasmon, qu'est-ce que c'est ?

Découverte

L'or massif est un métal noble constitué d'atomes possédant 79 électrons, chacun réparti selon la configuration électronique suivante : $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14}] 5d^{10} 6s^1 6p^0$. Son orbitale d est complètement remplie et il possède un seul électron sur une orbitale de type s. La dernière bande remplie $5d^{10}$ est la bande de valence et les bandes $6s^1 6p^0$ forment la bande sp de conduction, résultat de l'hybridation des bandes s et p. Le réseau cristallin est quant à lui de type cubique à faces centrées (cfc).

Les métaux nobles ont une première bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée énergétiquement de la bande sp de conduction. Des transitions inter-bandes des niveaux de cœur peu profonds appartenant à la bande 5d vers des niveaux de la bande de conduction 6s sont alors possible à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons, du domaine visible ou du proche UV. En marge de ces transitions inter-bandes, les transitions induites entre deux niveaux de la bande sp, situées dans le domaine IR, sont qualifiées de transitions intra-bandes.

Comme nous l'avons vu précédemment, une solution de nanoparticule d'or a une couleur rouge-rubis alors que l'or sous forme massif est jaune. Michael Faraday, en 1857, est le premier à exposer ses travaux sur l'interaction de la lumière et des particules d'or colloïdal rouge rubis, lors d'une conférence à la Royal Society à Londres. Il expliqua, de manière empirique, comment les nanoparticules métalliques pouvaient modifier la couleur de l'or massif¹³². Cependant, il faut attendre 1908 pour que G. Mie élabore une théorie qui explique la relation entre la couleur observée et la taille des nanoparticules. En résolvant les équations de Maxwell, il apporte une solution rigoureuse au problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique sur une sphère métallique. La théorie de Lorentz Mie, en hommage également aux contributions du physicien Ludwig Lorentz, permet de décrire l'interaction de la lumière avec une particule sphérique. En effet, l'or massif absorbe les longueurs d'onde dans le bleu et renvoie donc la couleur complémentaire : le jaune. Cette coloration s'explique directement, par les transitions inter-bandes qui impliquent une absorption des photons dans le métal pour une longueur d'onde située dans le bleu. Lorsque l'or est conditionné sous forme de nanoparticules, les particules métalliques ayant des dimensions inférieures à la longueur d'onde qui les éclaire, ces transitions inter-bandes n'interviennent plus de la même façon. Les électrons libres du nuage électronique, se mettent à osciller collectivement sous l'effet de l'onde électromagnétique : c'est la résonance plasmon. Si ils rentrent en résonance avec l'onde, ils absorbent une partie du spectre optique, et les particules prennent donc la couleur complémentaire de

¹³² Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light, M. Faraday, The Royal Society, 1857, 147, 145-181

celle qui est absorbée. La couleur des nanoparticules est alors dominée par l'absorption liée à la résonance de plasmon. Pour des particules sphériques de taille comprise entre 3 et 80 nm cette résonance se traduit par une très forte absorption de la lumière, autour de 520nm, longueur d'onde qui correspond à une couleur verte : la couleur des nanoparticules apparaît donc rouge. Cette modification de la couleur est le signe immédiatement visible du confinement de l'onde électromagnétique dans les nanoparticules.¹³³

En détails...

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction, subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. En effet, si les ions sont supposés fixes, que les électrons libres peuvent se déplacer en bloc, et que x est la position du centre de masse des électrons par rapport au centre de masse des ions, lorsque x est différent de zéro, il existe un excès de charges positives d'un côté du système et un excès de charge négative du côté opposé. Ces excès de charges constituent une force de rappel qui tend à ramener x à zéro. Comme il n'y a pas de dissipation (négligées dans ce modèle), l'énergie mécanique totale étant conservée, le centre de masse des électrons va effectuer des oscillations (figure 8)¹³⁴.

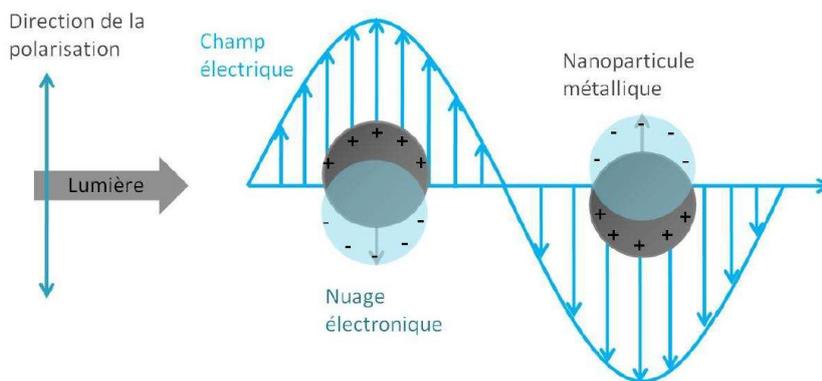


Figure 8 : Illustration de l'excitation des résonances plasmons de NPs métalliques par une onde incidente électromagnétique

Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance. Il y a couplage, entre les photons incidents arrivant sur l'interface métallique et les électrons libres proches de l'interface, ce qui induit une onde de densité d'électrons libres, située à l'interface entre un milieu conducteur (le métal) et un milieu diélectrique- appelée résonance de plasmon de surface. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour certaines nanoparticules dont l'or et l'argent, d'où la coloration particulière de celles-ci.

La réponse optique de ce phénomène est caractérisée par une bande d'absorption due à l'excitation collective des électrons de conduction au sein des nanoparticules (*Surface Plasmon Resonance : SPR*). La longueur d'onde correspondant à l'extinction maximale λ_{\max} du SPR est fortement dépendante de nombreux paramètres dont la taille, la forme et les propriétés diélectriques des nanoparticules métalliques, qui sont autant de moyens pour moduler le spectre d'absorption. Nous allons voir en détails ces paramètres dans le chapitre suivant.

¹³³ Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, G. Mie, Annalen der Physik, Vierte Folge, Band 25, 3, 1908, 377-445

¹³⁴ Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique, L. Nadar, thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne, chapitre I, 2011, 44-50

b. Comment déplacer la résonance plasmon ?

Pour de nombreuses technologies il est important de savoir moduler et prédire la longueur d'onde de la résonance plasmon. Nous allons voir ici les différents facteurs qui peuvent l'influencer.

Influence de la forme des nanoparticules

Du fait de sa forte influence sur le déplacement de la résonance, le facteur le plus souvent modulé est la forme des nanoparticules. Comme nous le voyons sur les figures 9 et 10, en modifiant la forme des NPs, une gamme allant de 450nm à 9000nm est couverte.

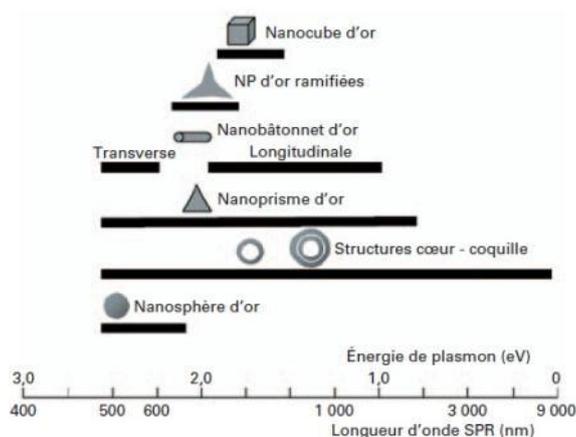


Figure 9 : Position de la résonance plasmon pour différentes géométries de particules d'or¹³⁵



Figure 10 : Photographie optique de dispersions colloïdales de nano-bâtonnets d'or de différents rapports d'aspect (de gauche à droite : du plus petit au plus grand rapport d'aspect)

Tout comme pour l'or, la résonance plasmon de surface de l'argent peut être déplacée sur une vaste gamme de longueur d'onde allant du visible à l'infrarouge moyen (de 400 à 6000nm) en contrôlant précisément la taille, la hauteur et la forme des nanoparticules. T.R. Jensen et al. ont montré qu'en contrôlant indépendamment le diamètre plan et la hauteur des nanoparticules d'argent, ils déplacent la résonance plasmon de surface sur toute la gamme du visible (400-800nm)¹³⁶. Ils ont démontré une influence très forte de la hauteur des nanoparticules : pour des nanoparticules triangulaires d'une taille de 145nm de hauteurs respectives de 59, 55 et 50nm, le λ_{\max} se décalait de 720 à 747 à 782nm. De même, pour des particules de 90nm, un changement d'un nanomètre de hauteur impliquait un déplacement de 2nm de la résonance. Le changement de forme, quant à lui, peut impliquer un décalage beaucoup plus important : pour des particules de même taille et de même hauteur, il se produit un shift de 200nm en passant d'un triangle à une ellipse.

¹³⁵ Nanoparticules d'or, O. Pluchery et M. Carriere, Techniques de l'ingénieur, 2011, NM900, 1-23

¹³⁶ Nanosphere Lithography : Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles, T.R. Jensen et al., Journal Phys. Chem. B, 2000, 104, 10549-10556

Bien que très efficace, le contrôle de la taille et de la forme des NPs demande des techniques de préparation lourdes et coûteuses comme la lithographie qui consiste par exemple à déposer un masque sur le substrat puis venir déposer le métal par évaporation thermique ou par dépôt par faisceau électronique ou pulsation laser. L'épaisseur déposée est alors contrôlée. Le masque est ensuite retiré par sonication dans un solvant.

Influence de la taille des nanoparticules

De manière générale, plus les particules métalliques sont petites, plus le spectre est décalé vers les petites longueurs d'onde (bleu) et, plus les particules sont de grandes tailles, plus il est décalé vers les grandes longueurs d'onde (rouge). Ainsi pour des particules d'or de 2nm, la résonance se situe autour de 480nm, tandis que pour des NPs de 100nm de diamètre, le maximum d'extinction se situe autour de 580nm en solution aqueuse. R. Gupta montre que ces tendances sont similaires pour l'or et pour l'argent¹³⁷.

Link S. and El-Sayed M.A. montrent également que pour des NPs d'or de 9, 15, 22, 48, et 99nm de diamètre en une solution aqueuse, la largeur de la bande plasmon dépend de la taille des NPs. Pour des NPs de diamètre inférieur à 25nm, plus la taille augmente plus la largeur de la bande plasmon diminue, à contrario pour des diamètres supérieurs à 25nm, la taille de la largeur de la bande augmente avec la tailles des NPs.¹³⁸

Influence de l'organisation des nanoparticules

Diverses publications ont montré que l'organisation des NPs sur une surface avait une influence sur la résonance plasmon^{139,140}.

Il a été montré par exemple qu'en augmentant le taux de couverture de nanoparticules d'or de 32nm, l'extinction optique augmente et un décalage de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d'onde de 620 à 700nm s'effectue. De même, Tsutsui Y. et al. ont contrôlé la distance inter-particulaire en modifiant la longueur de la chaîne alkyl de l'alkanethiol adsorbé sur les nanoparticules et en modifiant l'état de gonflement du PDMS dans lequel les NPs étaient plongées. Ils obtiennent alors un décalage vers le rouge quand la longueur de la chaîne est réduite (quand celle-ci est longue C=12, le pic est localisé aux petites longueurs d'onde autour de 605nm, quand celle-ci est courte C=4, le pic est localisé aux grandes longueurs d'onde autour de 710nm). Ils observent également un décalage vers le bleu lorsque l'huile de silicole est introduite dans le PDMS : les NPs modifiées avec l'octanethiol ont un pic autour de 587nm dans le PDMS ; après gonflement, ce pic se décale vers 547nm et revient à 587 nm quand l'huile s'évapore : un contrôle réversible de la longueur d'onde du plasmon est donc obtenu¹⁴¹. Le gonflement du PDMS dépend de la viscosité de l'huile silicone : une faible viscosité permet un gonflement plus important et donne un décalage plus important. Lorsque la distance inter-particulaire augmente, un décalage vers les petites longueurs d'onde est observé. En fait, lorsque deux nanoparticules s'approchent l'une de l'autre, leurs

¹³⁷ Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver, R. Gupta, Journal of Applied Physics, 2002, 92, 5264

¹³⁸ Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, S. Link and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 4212-4217

¹³⁹ Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering, Félidj N. et al, Physical Review B, 2002, 65, 075419-1

¹⁴⁰ Surface Plasmon Resonance of Au Colloid-Modified Au films : Particle Size Dependence, L. Andrew Lyon et al., J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 5826-5831

¹⁴¹ Reversible Control in Surface Plasmon Resonance Wavelength of Gold Nanoparticles by Using Polydimethylsiloxanes (PDMS), Y. Tsutsui et al, Materials Science and Engineering, 18, 2011, 082008

plasmons de surface se couplent et la longueur d'onde se décale vers le rouge.

Influence de la physico-chimie du substrat

Malinski et al. ont montré que l'indice de réfraction avait une influence sur la longueur d'onde d'extinction maximale : un décalage vers le rouge est observé quand l'indice de réfraction du substrat est augmenté. Cette relation entre l'indice et la résonance est approximativement linéaire dans leur cas (NPs d'argent de 100nm de largeur et de 25nm en hauteur produites par lithographie).¹⁴²

Influence du milieu environnant

S.V. Gaponenko a montré que la résonance plasmon de surface ω_{SP} dépend du milieu dans lequel les nanoparticules se trouvent plongées par le biais de la permittivité ϵ_m : $\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\epsilon_m}}$ avec ω_p la résonance plasmon dans le volume¹⁴³. Ainsi, dans de l'air $\epsilon_m=1$, $\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ la résonance de NPs d'or se trouve à 503nm, dans de l'eau $\epsilon_m=1,77$, la résonance est alors décalée à 519nm. De même, dans de la silice $\epsilon_m=2,13$, $\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{5,2}}$ la résonance est encore décalée vers les grandes longueurs d'onde à 526nm. Plus la permittivité du milieu dans lequel les particules se trouvent augmente, plus la résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde.

Il faut aussi prendre en compte que les NPs non modifiées sont susceptibles d'avoir une forme changeante dans les 3 dimensions de l'espace quand elles sont exposées à divers solvants comme l'ont montré Malinski M. D. et al. Ces effets structuraux peuvent avoir des effets très importants sur la résonance plasmon. Ils ont montré un décalage possible jusqu'à 100nm. Il est possible de réduire cette sensibilité au milieu extérieur d'environ 20% quand les NPs sont modifiées avec une longue chaîne alkanethiol¹⁴⁴.

Influence cœur/coquille

Des efforts importants sont actuellement réalisés pour développer des structures cœur/coquille permettant de faire varier très fortement les propriétés optiques.

Par exemple, une NP constituée d'un cœur de silice de 60nm entouré d'une coquille de 20nm d'or résonne à 750nm alors que si la coquille d'or est de seulement 5nm, la résonance apparaît à 1030nm !¹⁴⁵ Plus l'écorce métallique est importante, plus le décalage vers les petites longueurs d'onde est important.

Le contraire a également été étudié pour des NPs d'argent qui ont cette fois-ci été encapsulées par du SiO_x. Nous observons ici qu'un déplacement de la résonance dans le rouge de 4nm est induit pour

¹⁴² Nanosphere Lithography : Effect of Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectrum of Silver Nanoparticles, M. D. Malinski et al., J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 2343-2350

¹⁴³ Introduction to nanophotonics, S.V. Gaponenko, Cambridge University Press, 2010, Surface plasmons in a nanoparticle, 180-186

¹⁴⁴ Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, M. D. Malinski et al., J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, 1471-1482

¹⁴⁵ Au nanoparticles target cancer, P. K. Jain et al., Nano Today, 2007, 2, 18-29

chaque nanomètre d'épaisseur de film SiO_x .¹⁴⁶ Plus l'écorce de silice est importante, plus le décalage vers les grandes longueurs d'onde est important.

Une observation similaire a été faite par Malinski M. D. et al. en modifiant chimiquement la surface des NPs par un alkanethiol (croissance monocouche) : un déplacement linéaire de 3nm du pic de la résonance plasmon vers le rouge est observé par atome de carbone présent dans la chaîne alkyl¹⁴⁷.

Particules bimétalliques Au/Ag

Recemment, J. Sancho-Parramon et al. ont utilisé des particules Au-Ag pour modifier la résonance plasmon, ceux-ci étant les métaux les plus couramment utilisés en tant que nanoparticules de base pour des applications plasmoniques mais aussi comme détecteurs chimiques et biologiques par exemple¹⁴⁸. Pour cela il suffit de déposer une couche d'argent puis une couche d'or dans diverses proportions puis de recuire. M. Kracker et al. ont également étudié la formation de ces particules de manière similaire mais à une autre température. Ils ont observé que, plus la couche d'argent augmentait, plus la résonance était décalée vers les petites longueurs d'onde.¹⁴⁹

c. Les applications visées

La recherche autour des nanoparticules d'or et d'argent connaît un engouement très marqué dans la communauté scientifique^{150,151}. Elles intéressent des communautés bien diverses comme cela va être décrit dans ce chapitre bien que les applications industrielles en soient encore à leurs débuts.

Coloration de verre et autres matériaux

La première application que nous pouvons citer, la plus ancienne, est la coloration de verre et autres matériaux comme nous l'avons vu dans le **chapitre 4.I.** avec les vitraux et la coupe de Lycurgus (matériau dichroïque).

Actuellement, rares sont les industries qui utilisent les NPs métalliques en tant que colorant au vu des avancées réalisées dans d'autres domaines et du coût engendré par l'utilisation de ces métaux. Quelques établissements de luxe cependant les utilisent.

Nous pouvons citer :

- La firme Nippon Paint a proposé d'inclure des NPs dans des peintures automobiles.¹⁵²
- Baccarat a inclus des NPs d'or dans sa collection cristal Véga pour donner une coloration rouge

146 Nanosphere Lithography : Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles, T.R. Jensen et al., Journal Phys. Chem. B, 104, 2000, 10549-10556

¹⁴⁷ Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, M. D. Malinski et al., J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, 1471-1482

148 Optical and structural properties of Au-Ag islands films for plasmonic applications, J. Sancho-Parramon et al., Appl Phys A, 103, 2011, 745-748

149 Optical properties of dewetted thin silver/gold multilayer films on glass substrates, M. Kracker et al., Thin Solid Films, 539, 2013, 47-54

¹⁵⁰ Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, Nature, 391, 1997, 667-669

¹⁵¹ Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing, Kawata S. et al., Nature Photonics, 3, 2009, 388 - 394

¹⁵² Coating materials containing gold nanoparticles, Iwakoshi et al., Gold Bulletin, 38, 2005, 107-112

rubis profonde (figure 11).¹⁵³



Figure 107 : Collection cristal Véga de Baccarat

- Une firme néozélandaise a utilisé des inclusions de NPs dans les fibres textiles afin de réaliser une écharpe en laine teintée en violet¹⁵⁴.

Détecteurs biologiques et chimiques

Actuellement, de nombreuses recherches se sont orientées vers le contrôle du plasmon de surface localisé afin d'utiliser les NPs d'argent ou d'or comme détecteur chimique ou biologique^{155,156,157,158,159}.

En effet, en plus de leurs propriétés de brillance qui les rendent détectables dans différents milieux, les NPs métalliques peuvent servir de capteurs convertissant les infimes changements d'indice de réfraction local (à sa surface ou près de sa surface) en déplacement spectral de la résonance plasmon. Dans la mesure où la plupart des molécules organiques ont un indice de réfraction supérieur à celui de la solution tampon dans laquelle elles sont plongées, une augmentation de la concentration de ces molécules autour des NPs se traduit par un décalage vers le rouge de la courbe d'extinction de la solution contenant les NP. Comme le champ électromagnétique local issu de la résonance de plasmon s'estompe très rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la NP (quelques dizaines de nm), une information très localisée autour de la NP est ainsi obtenue par le biais d'une mesure spectroscopique assez simple à mettre en œuvre¹⁶⁰.

Photothermie

Une autre application possible est celui du nano-émetteur thermique. En effet, l'énergie lumineuse absorbée par les NPs à la fréquence de résonance plasmon se transforme en chaleur : les électrons

¹⁵³ Service Vega, Verre à vin du Rhin Rubis, <http://www.baccarat.fr/>

¹⁵⁴ Real gold scarf created in New Zealand, <http://www.goldbulletin.org/news>

¹⁵⁵ Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles, R. Elghanian et al., 1997, 277 (5329), 1078-1081

¹⁵⁶ Bioanalytical Sensing Using Noble Metal Colloids, C. Mayer et Th. Schalkhammer, Topics in Fluorescence Spectroscopy, 2005, 8, 135-195

¹⁵⁷ Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, M. D. Malinsky et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1471-1482

¹⁵⁸ A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors, Haes A.J. et al., Anal Bioanal Chem, 2001, 379, 920-930

¹⁵⁹ Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, M. D. Malinski et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1471-1482

¹⁶⁰ Biosensing with plasmonic nanosensors, Anker J.N. et al., Nature Materials, 2009, 8, 442-453

absorbent les photons. Le « gaz d'électrons libres », ayant une faible capacité calorifique, peut atteindre rapidement de très hautes températures. Les électrons subissent alors des collisions entre eux et avec les ions du réseau, dues à l'agitation thermique. La température des particules augmente, parfois de plusieurs centaines de degrés (selon l'énergie lumineuse envoyée) et transmettent la chaleur au milieu. Des impulsions d'énergie de l'ordre de la femtoseconde à la nanoseconde peuvent suffire à provoquer cet effet thermique. L'échauffement d'un milieu contenant des particules métalliques est donc une succession de phénomènes sur des temps très courts : absorption de la lumière par les électrons, redistribution de l'énergie au sein du gaz d'électron, relaxation vers le milieu cristallin du métal de la NP puis transfert de chaleur de la particule vers le milieu environnant. Les particules peuvent ainsi jouer le rôle de nano-émetteur thermique¹⁶¹. Ces propriétés de photothermie peuvent donner lieu à de nombreuses applications, en particulier en biologie. Le nano-émetteur peut ainsi permettre d'échauffer très localement des cellules malades et finalement de les détruire.

Confinement de la lumière

Les plasmons de surface, qui se déplacent le long de l'interface, entre un métal et un diélectrique, permettent le confinement de l'énergie optique à l'intérieur de très petits volumes et exaltent notablement le champ électrique local. Cet effet permet d'envisager des applications centrées autour du confinement de la lumière¹⁶².

Récemment, les NPs plasmoniques ont été étudiées comme un moyen d'améliorer l'efficacité des cellules solaires à couches minces de silicium^{163,164}. En effet, pour parvenir à des rendements élevés, les cellules solaires doivent présenter une forte absorption de la lumière. Une perte importante de photons est due à l'absorption incomplète du spectre de la lumière. Afin de parvenir à des rendements élevés, il est alors important de développer de nouvelles structures ou dispositifs optiques capables d'améliorer le piègeage de la lumière au sein de la couche active des cellules solaires : cela permet alors d'accroître l'absorption lumineuse. Lorsqu'une onde lumineuse interagit avec une NP métallique, une augmentation importante du champs électromagnétique est observée à l'intérieur et au voisinage de la NP.

Amélioration SERS et SEF

De nombreuses publications récentes sont portées sur l'amélioration de la technique de détection de surface SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)^{165,166,167,168} et sur l'exaltation de la fluorescence

¹⁶¹ Gold nanoparticle assemblies : Thermal behaviour under optical excitation, B. Palpant et al., Gold Bulletin, 2008, 41, 105-115

¹⁶² Optical trapping of metallic Rayleigh particles, Svoboda K. and Block S. M., Optics Letters, 1994, 19 (13), 930-932

¹⁶³ Intégration de nanostructures plasmoniques au sein de dispositifs photovoltaïques organiques : étude numérique et expérimentale, S. Vedraïne, thèse Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, 2012, chapitre 2, 33-103

¹⁶⁴ Plasmonics for photovoltaic applications, S. Pillai et M.A. Green, Solar Energy Materials Solar Cells, 2010, 94, 1481-1486

¹⁶⁵ Surface-enhanced Raman scattering, A. Campion and P. Kambhampati, Chem. Soc. Rev., 1998, 27, 241-250

¹⁶⁶ Nanostructured Thin-Film Materials with Surface-Enhanced Optical Properties, D. J. Maxwell, Chem. Mater., 2001, 13, 1082-1088

¹⁶⁷ Direct Observation of Size-Dependent Optical Enhancement in Single Metal Nanoparticles, S.R. Emory, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 8009-8010

¹⁶⁸ Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals A.M. Michaels et al., J. Am. Chem. Soc., 1999, 121 (43), 9932-9939

par une surface SEF (Surface Enhanced Fluorescence)^{169,170,171} ou sur l'amélioration d'autres techniques de caractérisation^{172,173}.

En effet, l'excitation d'un plasmon de surface localisé, peut induire une exaltation du champ électromagnétique local d'un facteur 10. L'exaltation de la diffusion Raman (SERS) s'approximant en E^4 , le facteur d'exaltation électromagnétique est de l'ordre de 10^4 . Un facteur chimique d'exaltation de 10^2 a été interprété comme provenant de l'excitation des résonances électroniques localisées de l'adsorbat ou des résonances de transfert de charge du métal vers l'adsorbat. La combinaison de la diffusion Raman de résonance avec le SERRS (Surface Enhanced Resonant Raman Scattering) peut aboutir à des facteurs de l'ordre de 10^8 - 10^9 . Les mécanismes électromagnétiques dans l'effet SERS dépendent fortement de la structure électronique et de la rugosité du substrat métallique, le choix d'un substrat de nature et de structure optimisées est donc essentiel. Par exemple, Olson L.G. et al. ont utilisé des particules d'or colloïdales recouvertes d'une couche d'alkylsilane C18 en tant que substrat¹⁷⁴.

De même, pour les applications SEF, les surfaces présentant des résonances plasmoniques vont permettre des interactions très importantes avec les émetteurs placés à proximité de la surface. Cela va donc permettre l'exaltation de la fluorescence par la surface.

Autres applications

Il serait difficile de faire le tour de toutes les applications concernées par les recherches autour des NPs métalliques.

Nous pouvons citer de manière non exhaustive :

- Les microscopes optiques à balayage qui utilisent des particules d'or et d'argent de taille micrométrique ou sub-micrométrique pour améliorer l'efficacité de la diffusion afin d'obtenir une amélioration du contraste de l'image¹⁷⁵.
- Les filtres optiques où la luminosité et l'efficacité de l'affichage par cristaux liquides peut être amélioré en utilisant un seul film de polyéthylène contenant des NPs d'argent monodisperses¹⁷⁶.
- L'optique guidée où les dimensions très réduites de puissants nano-oscillateurs permettent de localiser et de diriger une onde lumineuse dans des espaces très inférieurs à la longueur d'onde. Il a été montré récemment que la mise en « relation » de plusieurs plasmons de surface dans des chaînes de NPs métalliques permettait le transport de la lumière le long de la chaîne métallique.¹⁷⁷

¹⁶⁹ Surface enhanced fluorescence, E. Fort et S. Grésillon, J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41, 013001

¹⁷⁰ Aggregation of antitumoral drug emodin on Ag nanoparticles: SEF, SERS and fluorescence lifetime experiments, P. Sevilla et al., Phys Chem Chem Phys., 2009, 11 (37), 8342-8348

¹⁷¹ The use of gold and silver nanoparticles for surface enhanced fluorescence (SEF) of dyes, T. Öztürk, 2010, 1-81

¹⁷² Surface-enhanced second-harmonic diffraction: Experimental investigation of selective enhancement, A. Pipino et al., Phys. Rev. B 53, 1996, 4162-4169

¹⁷³ Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: A Comparison of Metal Island Films with Discrete and Nondiscrete Surface Plasmons, T. R. Jensen et al., Applied Spectroscopy, 2000, 54 (3), 371-377

¹⁷⁴ Characterization of Silane-Modified immobilized Gold Colloids as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, L.G. Olson et al., Anal. Chem., 2001, 73, 4268-4276

¹⁷⁵ Image enhancement in near-field scanning optical microscopy with laser-trapped metallic particles, M. Gu et P.C. Ke, Optics letters, 1999, 24, 74-76

¹⁷⁶ Oriented Pearl-Necklace Arrays of Metallic Nanoparticles in Polymers: A New Route Toward Polarization-Dependent Color Filters, Y. Dirix et al., 1999, 11 (3), 223-227

¹⁷⁷ Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles, J.R. Krenn et al., Physical Review Letters, 82 (12), 1999, 2590-2593

- Les pinces optiques¹⁷⁸...

ii. Inclusion de nanoparticules d'or pré-formées dans le PDMS

La présence de différentes NPs d'or au sein de la matrice PDMS a été étudiée par différentes méthodes de caractérisation optique. De par le caractère caoutchouteux du PDMS, ce système peut se révéler intéressant dans diverses applications optiques stimulables. En 2011, Massaro et al. ont montré par exemple que des nanoparticules présentes dans le PDMS pouvaient être utiles pour réaliser des capteurs optiques¹⁷⁹.

a. Protocole expérimental

Les NPs d'or ont été synthétisées au CRPP par l'équipe de Serge Ravaine. Elles sont fonctionnalisées avec du polyéthylène glycol (PEG) et dispersées dans du toluène.

Leur caractérisation morphologique est réalisée en MEB haute résolution comme nous pouvons le voir par exemple pour les NPs d'or de 60nm de diamètre (figure 12 g). La distribution de taille, réalisée à partir de plusieurs images MEB montre une bonne monodispersité des solutions (figure 12 d).

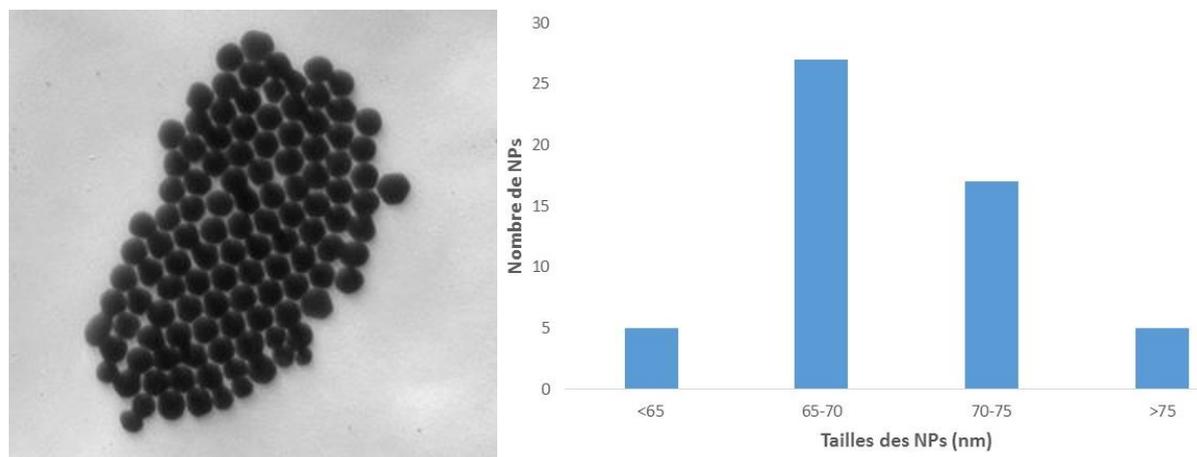


Figure 12 : Images MEB 100x100nm de NPs d'or de 60nm de diamètre (g) et sa distribution (d)

Elles sont introduites dans le PDMS lors de la réticulation. Pour cela, la solution de NPs est tout d'abord incorporée dans le réticulant (bien miscible avec le toluène). Réticulant et monomère sont ensuite mélangés en suivant le protocole standard (chapitre 1.1.iii.). La quantité de solution de NPs ne doit pas être supérieure à la quantité de réticulant sans quoi il est nécessaire d'évaporer le toluène avant de suivre le protocole standard. Si ce n'est pas réalisé, le film de PDMS obtenu ne sera pas homogène.

b. Simulation en transmission

Lors de cette thèse, des simulations en transmission de NPs d'or sphériques dispersées aléatoirement dans une matrice de PDMS ont été réalisées par Renaud Vallée afin de mieux comprendre les résultats obtenus. Plusieurs tailles (3, 15 et 30nm de rayon) et concentrations (de 0,01%v à 10%v) de

¹⁷⁸ Optical trapping by highly focused laser beams has been extensively used for the manipulation of submicronsize particles and biological structures, L. Novotny et al., Physical Review Letters, 1997, 79, 4

¹⁷⁹ Innovative Optical Tactile Sensor for robotic system by gold nanocomposite material, Massaro et al., Progress In Electromagnetics Research M, 2011, 16, 145-158

NPs ont été simulées pour un échantillon de PDMS infini latéralement (conditions périodiques) et d'épaisseur de 500nm. Quelques résultats sont présentés sur les figures 13 et 14.

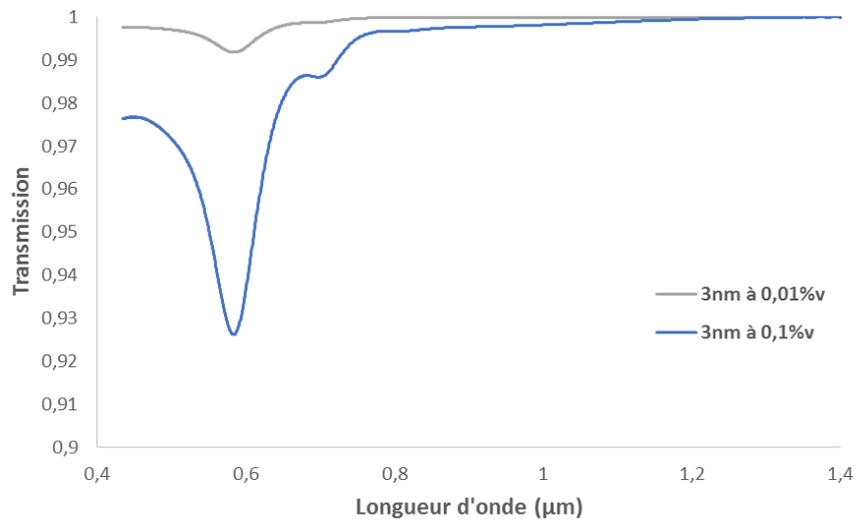


Figure 13 : Simulation en transmission de NPs d'or dispersées dans une matrice de PDMS

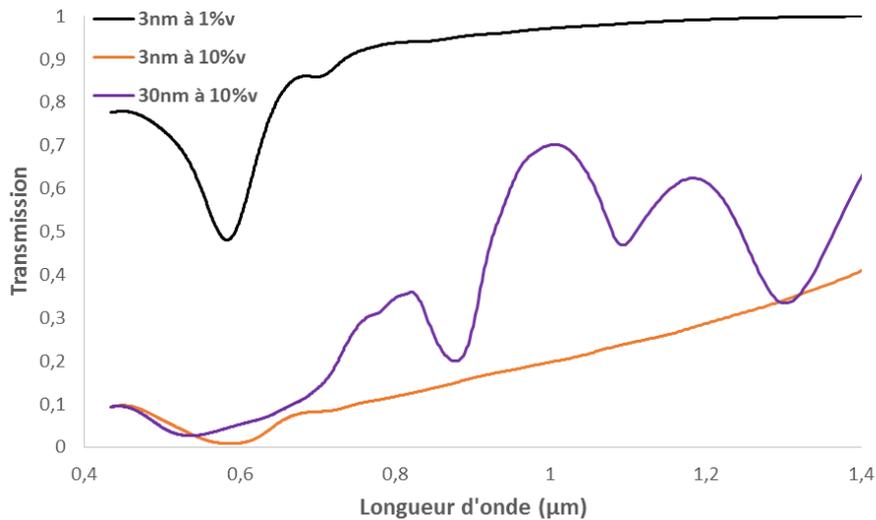


Figure 14 : Simulation en transmission de NPs d'or dispersées dans une matrice de PDMS

Nous constatons d'une part que la transmission diminue avec la concentration : plus il y a de NPs, plus celles-ci absorbent et diffusent la lumière. D'autre part, le pic plasmon des NPs s'élargit lorsque la quantité de NPs augmente au-delà d'un certain seuil (lié à la proximité des particules). En effet, à faible concentration, nous pouvons considérer les NPs comme isolées, elles n'interagissent pas les unes avec les autres. Au contraire, à plus grande concentration, il y a des interactions multiples entre elles. Nous observons alors un élargissement du spectre et, sur certaines simulations (par ex 30nm à 0,1%v), divers creux apparaissent à de plus grandes longueurs d'onde, révélant des couplages plasmons inter-particulaires. Plus la distance séparant deux particules diminue, plus ces particules se « parlent » (sont capables d'interagir entre elles), et plus la résonance plasmon du couplage est décalée vers le rouge. Les divers creux observés correspondent ainsi à des particules interagissant entre elles sur différentes distances. Les coupes en x, y et z de l'échantillon 3D confirment cela. Quelques-unes sont présentées sur la figure 15 en fonction du diamètre et de la concentration des NPs.

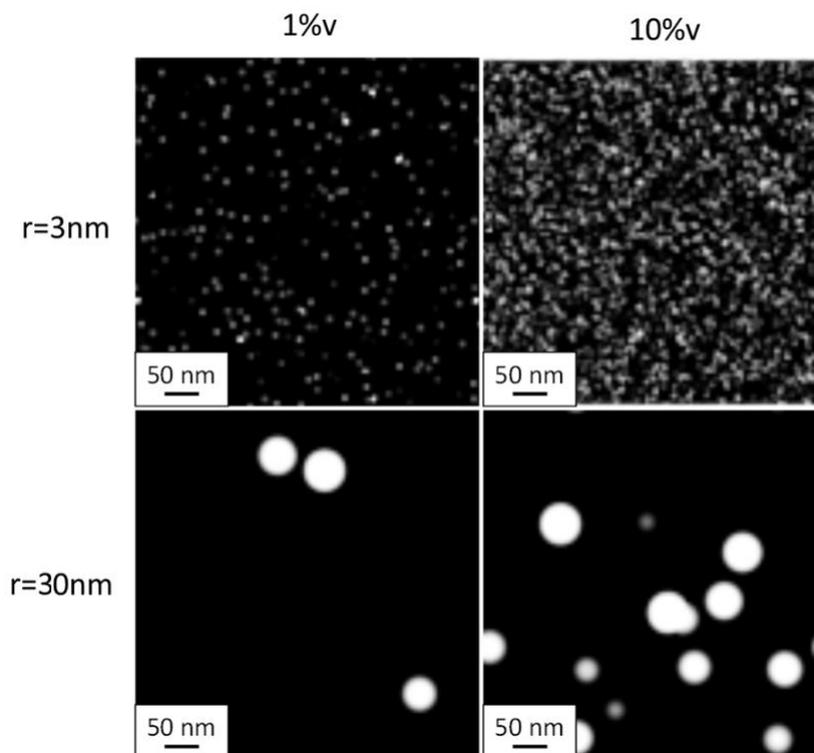


Figure 15 : Coupe en x de différentes simulations de NPs d'or dans le PDMS

c. Résultats en transmission

Expérimentalement, la transmission est mesurée sur tous les angles grâce à une sphère intégrante. Le protocole expérimental de la mesure est donné en [annexe 2](#).

Influence de la quantité de nanoparticules présentes dans le volume

Dans la première expérience réalisée, des billes de 6nm de diamètre ont été incorporées en différente quantité dans le PDMS ([figure 16](#)).

Nous observons un pic d'absorption autour de 510nm qui se décale légèrement vers les grandes longueurs d'onde lorsque la concentration de NPs augmente. En augmentant la concentration, nous diminuons la distance entre les particules et on se décale donc vers les grandes longueurs d'onde.

Nous observons également, contrairement à ce qui a été vu dans les simulations ([figure 13](#)), des valeurs en transmission très basses aux petites longueurs d'onde. Dans la littérature¹⁸⁰, une diminution et un élargissement du pic plasmon a été observé à des petites longueurs d'onde pour de très petites particules (diamètre < 2-3nm) à cause d'effets de confinement quantique. Nous pouvons donc penser que de très petites particules se trouvent en solution.

¹⁸⁰ Quantum Sized Gold Nanoclusters with Atomic Precision, H. Qian et al., Accounts of Chemical Research, 2012, 45 (9), 1470-1479

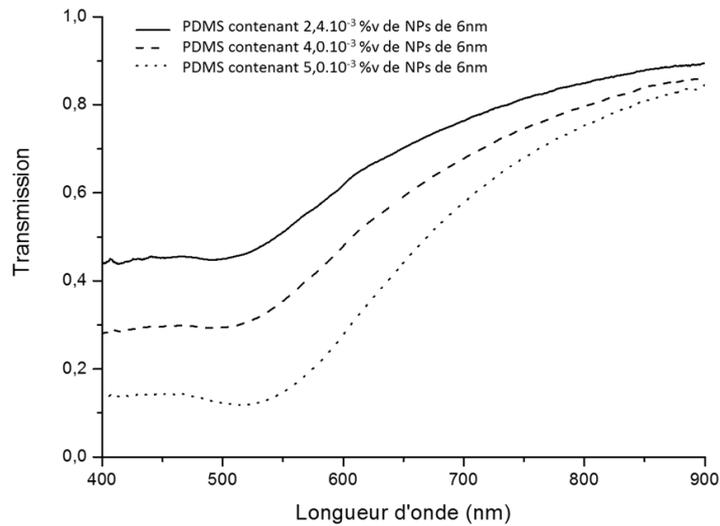


Figure 16 : Influence de la concentration de billes dans le PDMS

Influence de la taille des nanoparticules d'or

Nous avons regardé par la suite l'influence de la taille des NPs (figure 17).

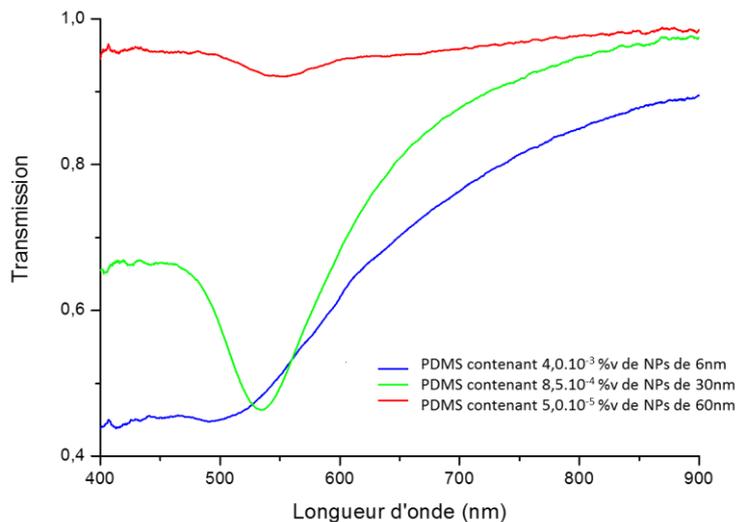


Figure 17: Influence de la taille des billes dans le PDMS

Nous constatons que plus celle-ci augmente, plus un décalage vers les grandes longueurs d'onde est observé, comme cela est décrit dans la littérature. Malheureusement, les expériences n'ont pas pu être réalisées à des concentrations similaires en NPs. Les concentrations des différentes solutions étaient trop différentes. Si les concentrations volumiques avaient été plus proches, l'effet du « redshift » aurait sans doute été plus important encore. Il serait intéressant de réaliser ces expériences à des concentrations plus élevées par la suite.

d. Résultats de champ proche

Le microscope optique en champ proche est un type de microscope à sonde locale qui permet d'imager des objets à partir de la détection des ondes évanescentes confinées au voisinage de leur surface. Les mesures ont été réalisées à l'ESPCI sous la direction de Yannick De Wilde.

Basés sur l'expérience acquise en élaboration de structures diffusantes pendant mon travail de thèse, nous avons voulu tester une théorie établie par R. Carminati, à l'ESPCI, concernant l'observation de speckles de champ proche¹⁸¹. En particulier, l'observation de ces figures d'interférences, a été montrée théoriquement, être très sensible aux objets enfouis directement sous la surface observée. Afin que cette dernière soit suffisamment diffusante, nous avons déposé une couche ou une double couche de CeO₂ sur différents substrats PDMS selon le protocole présenté en annexe 3. Sous cette couche diffusante, différents types de NPs, en différentes concentrations ont été enfouis.

Deux échantillons ont été observés : un contenant des NPs d'or de 30nm à 8,5x10⁻⁴%v recouvert d'une double couche de CeO₂ et un autre contenant des NPs de 6nm à 4,0x10⁻²%v recouvert d'une seule couche de CeO₂. Les mesures ont été effectuées à différents endroits (figures 18 et 19).

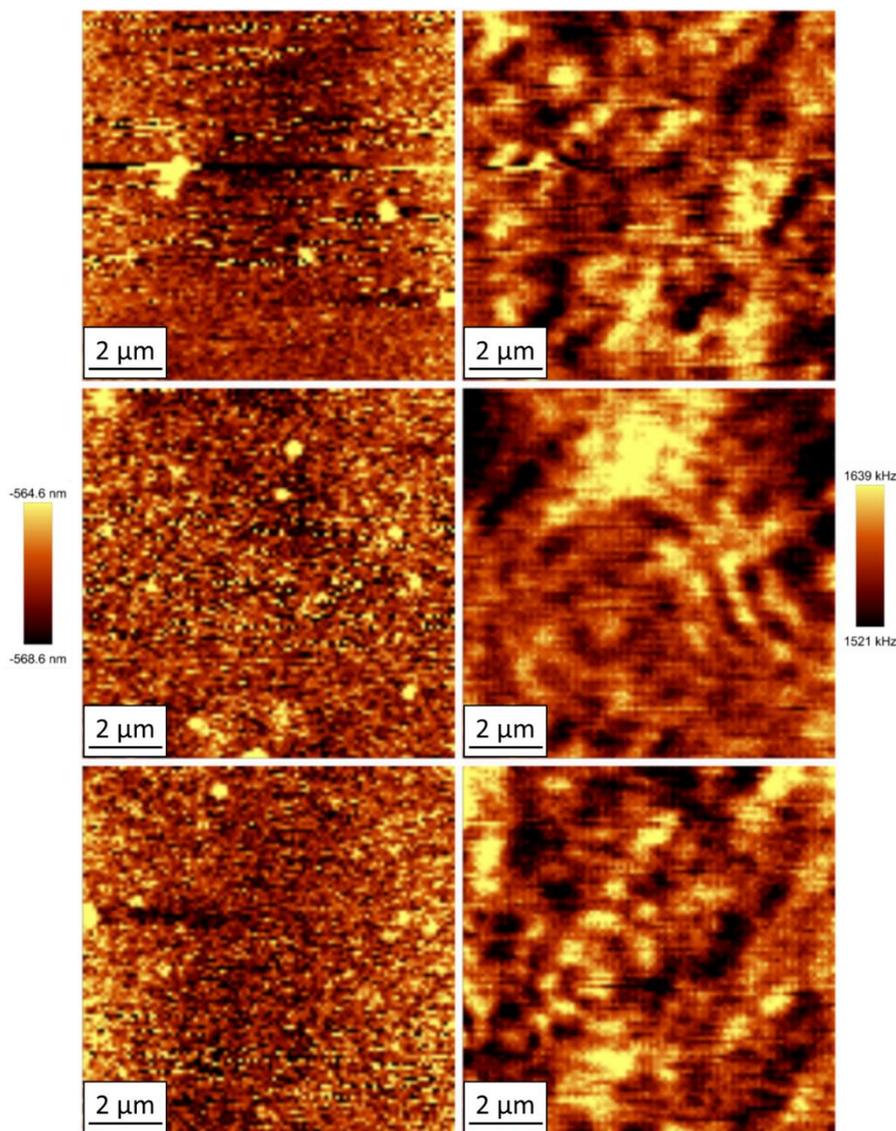


Figure 18 : Images de topographie (g) et de champ proche optique (d) d'un échantillon de PDMS contenant des NPs de 30nm à 8,5x10⁻⁴%v recouvert d'une double couche de CeO₂

¹⁸¹ Subwavelength spatial correlations in near-field speckle patterns, R. Carminati, Physical Review A, 2010, 81, 053804

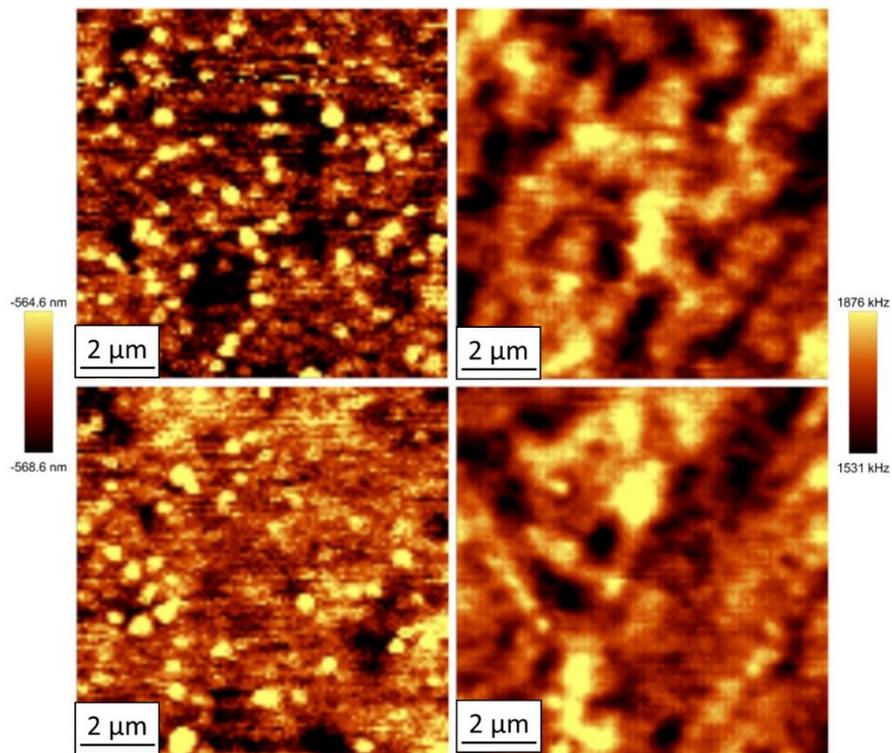


Figure 18 : Images de topographie (g) et de champ proche optique (d) d'un échantillon de PDMS contenant des NPs de 6nm à $4,0 \times 10^{-2} \%v$ recouvert d'une couche de CeO_2

Nous remarquons que l'image optique (d) collectée en champ proche varie de place en place et n'est pas corrélée à la topographie (g) de l'échantillon. Nous n'observons donc pas une diffusion directe classique mais bien une figure d'interférence avec ses zones d'ombre et de lumière. Le spectre semble dépendre uniquement de la disposition aléatoire des NPs d'or dans le volume. Nous avons alors un spectre changeant selon l'endroit où nous nous plaçons.

Nous remarquons également que les zones d'interférences, alternances de zones d'intensité faibles et brillantes, sont plus grandes pour les particules de 6nm que pour celles de 30nm.

Afin de pouvoir mieux exploiter ces données il faudrait réaliser ces mesures de champ proche en les associant à une coupe structurale dans le volume et comparer avec la théorie.

Ces mêmes échantillons avaient préalablement été mesurés en transmission : aucune différence significative n'a été observée entre les échantillons non recouverts et les échantillons recouverts de CeO_2 . Les spectres sont similaires à ceux montrés sur les figures 16 et 17.

iii. Dépôt Layer by Layer de couches Au@Si

Une autre façon d'incorporer des NPs sur un substrat PDMS est de les déposer par Layer by Layer (LbL). Cette méthode permet de mettre en surface des NPs de morphologie contrôlée. Les résultats sont présentés en annexe 4. Nous montrons que le pic plasmon de surface reste inchangé à 540nm quel que soit le nombre de couches déposées. Seule la transmission diminue avec le nombre de couches.

iv. Observations : comparaison verre/PDMS

Maintenant que nous avons vu les spectres de NPs de morphologie déterminée, nous allons nous intéresser au dépôt métallique par évaporation thermique. Comme nous l'avons vu dans la partie II, le dépôt de métal ne conduit pas à la même structure sur PDMS que sur verre. Le PDMS permet la formation de NPs métalliques à sa surface, contrairement au verre qui permet la formation d'un film continu. La

caractérisation en transmission de 30nm d'or évaporé sur verre et sur PDMS confirme cette différence comme nous l'observons sur la **figure 20**.

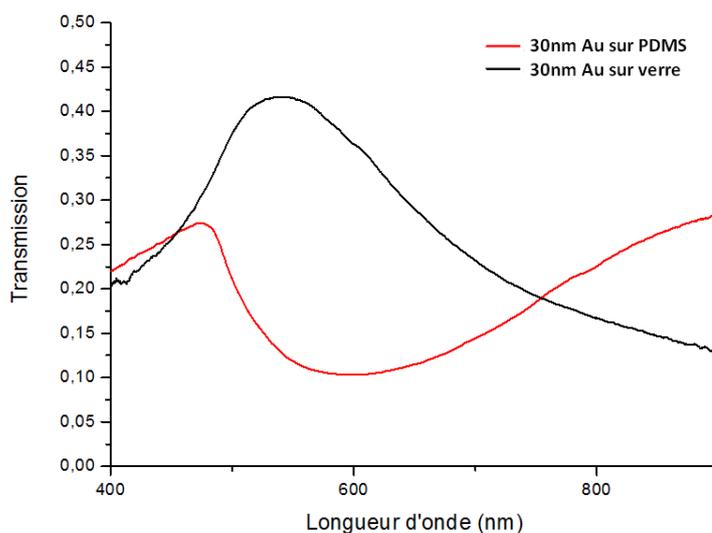


Figure 20 : Différence de spectre entre un dépôt métallique effectué sur verre et sur PDMS

La forme du spectre obtenu pour les NPs sur PDMS change considérablement par rapport à celle observée sur verre. Le pic autour de 550 nm obtenu avec le verre est similaire à celui observé dans la littérature pour un film plat d'or d'une trentaine de nanomètre¹⁸². Au contraire, la courbe obtenue avec le PDMS se rapproche de ce que nous obtenons lorsque des NPs d'or sont formées comme nous l'avons vu lors des simulations (**figures 13 et 14**). La largeur du creux nous indique une forte polydispersité. Ce phénomène pouvant se révéler intéressant dans de nombreuses applications, nous allons donc maintenant nous intéresser aux différents spectres obtenus sur verre et sur PDMS.

III. Plots métalliques sur verre

Afin de pouvoir maîtriser la formation des NPs métalliques sur le PDMS, nous avons étudié la formation de NPs d'or sur verre et leurs réponses optiques. Ceci a été uniquement réalisé pour l'or car sa résonance plasmon se trouve dans le visible autour de 520nm alors que pour l'argent elle se trouve en limite de détection de notre appareil vers 400nm.

Toutes les mesures en transmission sont réalisées selon le protocole en **annexe 2**. La reproductibilité sur une même évaporation et sur plusieurs évaporations est correcte (environ 5% de différence maximum) (**annexe 5**). De même, la stabilité des films a été vérifiée dans le temps et aucun changement n'a été observé (**annexe 6**).

i. Caractéristiques du film continu

La formation du film continu sur verre a été étudiée en premier lieu. Comme nous l'avons vu dans le **chapitre 5. I. ii**, la taille des grains métalliques constituant le film plat dépend :

- de la température du substrat,
- de la vitesse d'évaporation du métal,
- de l'épaisseur du film.

¹⁸² Characterisation of gold surface plasmon resonance sensor substrates, B.A. Sexton et al., Sensors and Actuators, 2008, 141, 471–475

La température du substrat n'étant pas contrôlable sur notre évaporateur, nous avons étudié l'influence des deux autres paramètres sur les spectres optiques.

a. Influence de la vitesse d'évaporation

Comme vu précédemment ([chapitre 5. I. ii.](#)), plus la vitesse d'évaporation augmente, plus le diamètre des grains formés augmente et plus la hauteur de ceux-ci diminue. Nous avons donc évaporé 15nm d'or à 3 vitesses différentes : 0,5nm/min, 2nm/min et 4nm/min. Les résultats sont exposés sur la [figure 21](#).

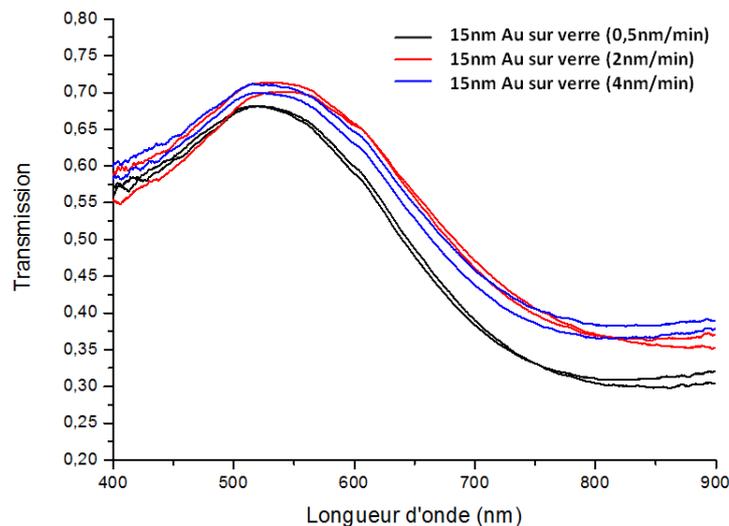


Figure 21: Transmission de 15nm d'or évaporé sur du verre en fonction de la vitesse d'évaporation

Les spectres observés sont caractéristiques des films continus quelle que soit la vitesse d'évaporation avec un pic de transmission autour de 530nm. Nous constatons une légère augmentation de la transmission et un léger décalage dans le rouge lorsque l'on augmente la vitesse d'évaporation. Ces phénomènes s'expliquent bien par la diminution de la hauteur des grains et l'augmentation de leur diamètre à vitesse d'évaporation croissante ([chapitre 5. I. ii.](#)).

Nous avons donc *in fine* une faible influence de la vitesse d'évaporation sur le pic de résonance plasmon pour les conditions présentées ici.

b. Influence de l'épaisseur du film

Comme vu précédemment ([chapitre 5.I.ii.](#)), pour une vitesse d'évaporation de 2nm/min, le film d'or commence à être continu autour de 10nm. Les mesures en transmission réalisées sur des films d'or d'épaisseur variable de 3 à 45nm sont cohérentes avec cette observation ([figure 22](#)).

Nous constatons ici un changement important entre les courbes correspondant à 3, 5 et 10 nm et celles à 15, 30 et 45nm mettant clairement en évidence le passage entre des NPs métalliques « isolées » et le film continu.

Par ailleurs, nous observons bien une diminution de l'intensité avec l'épaisseur du film. En contrôlant la taille de la couche déposée, nous pouvons donc contrôler l'intensité de la transmission.

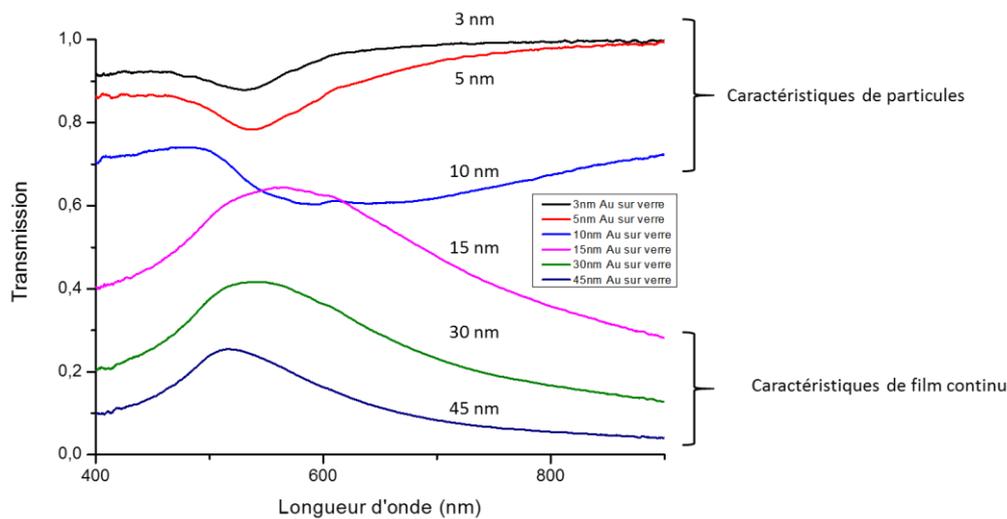


Figure 22 : Transmission de différentes épaisseurs d'or évaporé sur du verre à 2nm/min

De plus, nous remarquons un décalage du pic vers les grandes longueurs d'onde avec l'épaisseur du film en dessous de 10nm et un décalage vers les petites longueurs d'ondes en dessus de 10nm.

En dessous de 10nm, lorsque nous augmentons la quantité d'or déposée, la taille des NPs nucléées est augmentée et nous remplissons progressivement la couche. Nous augmentons alors le taux de couverture, la tailles des NPs et la distance inter-particulaire diminue. Par conséquent, le pic se décale vers les grandes longueurs d'onde comme nous l'avons vu au [chapitre 5.I.ii](#).

Au-dessus de 10nm, lorsque nous augmentons l'épaisseur du film, nous passons d'une surface mince d'or entre air et verre à une couche continue d'or massive : nous nous approchons donc de la résonance du bulk à 520nm.

B.A. Sexton et al. ont également constaté un décalage similaire en évaporant différentes épaisseurs d'or sur du verre (avec une accroche de Titane)¹⁸³ comme nous pouvons le voir sur la [figure 23](#).

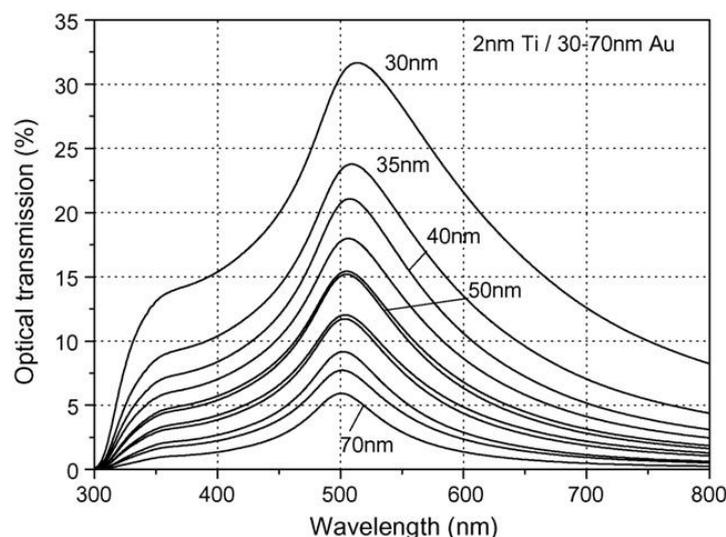


Figure 23 : Transmission de différentes épaisseurs d'or évaporé sur du verre par B.A. Sexton et al.

¹⁸³ Characterisation of gold surface plasmon resonance sensor substrates, B.A. Sexton et al., Sensors and Actuators, 2008, 141, 471–475

ii. Effet du traitement en température

Maintenant que nous avons vu les caractéristiques d'un dépôt d'or, nous allons nous intéresser à l'effet du recuit en température sur ces dépôts. Nous avons vu dans le [chapitre 5. I. iii.](#) que la morphologie des grains formés sur verre après recuit dépend de plusieurs paramètres. Nous allons donc voir l'influence de ces paramètres sur le spectre de transmission des différents échantillons.

a. Influence de la vitesse d'évaporation

Nous avons vu précédemment dans le [chapitre 5. I. iii](#) que la vitesse d'évaporation avait une légère influence sur la taille des grains formés. Nous avons donc une augmentation de la taille maximale des NPs avec la vitesse d'évaporation conduisant à une augmentation de la taille moyenne des grains et de la rugosité de la surface.

Comme nous le voyons sur la [figure 24](#), cette légère augmentation de taille avec la vitesse d'évaporation est répercutée sous la forme d'un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde corrélée également à l'augmentation de la largeur du pic d'extinction, signature d'un système de plus en plus polydisperse ([voir images AFM partie II. annexe 3. Figure 5](#)).

Il est à noter également que les spectres sont bel et bien caractéristiques de films non continus : le fait de recuire un film continu provoque une rupture du film et l'apparition d'agrégats isolés.

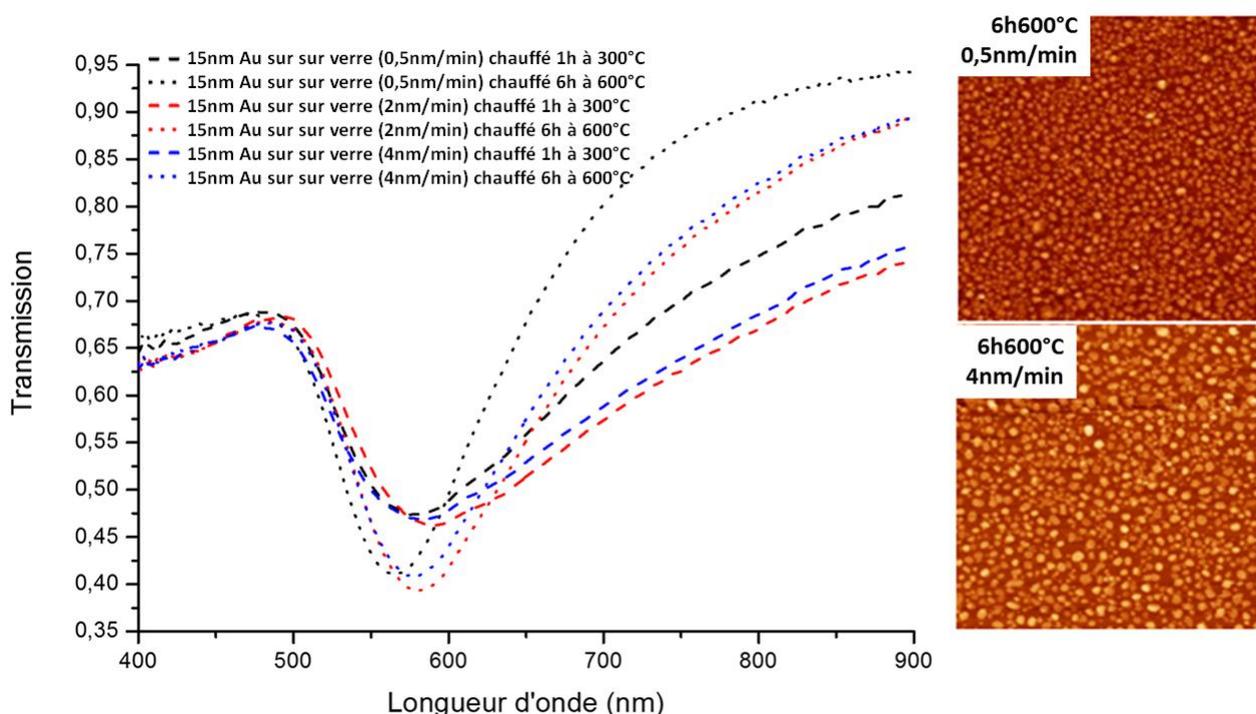


Figure 24 : Influence de la vitesse d'évaporation sur le recuit d'un film de 15nm d'or déposé sur verre

Afin d'avoir des NPs plus homogènes en taille, il est donc préférable d'utiliser une vitesse d'évaporation lente avant de faire un recuit. Ceci est bien représenté sur la [figure 24](#) où les spectres des échantillons obtenus pour une évaporation à 0,5nm/min conduisent à un élargissement inférieur à celui des spectres des échantillons obtenus à plus haute vitesse d'évaporation (2 et 4nm/min).

b. Influence de la température et du temps de recuit

Recuit à températures faibles

Pour des températures en dessous de 300°C, les échantillons obtenus ne sont pas homogènes : le spectre de transmission est différent selon l'endroit sur lequel nous nous plaçons pour la mesure ([annexe 7](#)). Il nous faut donc faire des recuits à une température supérieure à 300°C.

Influence du temps de recuit

Nous avons ensuite regardé l'influence du temps de recuit à 300 et à 600°C ([figure 25 et 26](#)). Les images et caractéristiques des échantillons correspondants ont été données dans la [partie 2. Annexe 3](#).

Quelle que soit la température, on observe un comportement similaire, plus l'échantillon est chauffé longtemps, plus le pic d'absorption se décale vers les petites longueurs d'onde et plus il est affiné. Ceci est expliqué par les observations AFM que nous avons faites dans le [chapitre 5.I.iii](#) : l'augmentation du temps du recuit permet de créer des NPs plus monodisperses en laissant le temps aux petites NPs de coalescer conduisant à l'affinement du pic. Par ailleurs, la coalescence implique également une augmentation de la distance inter-particulaire et donc un shift vers les petites longueurs d'onde.

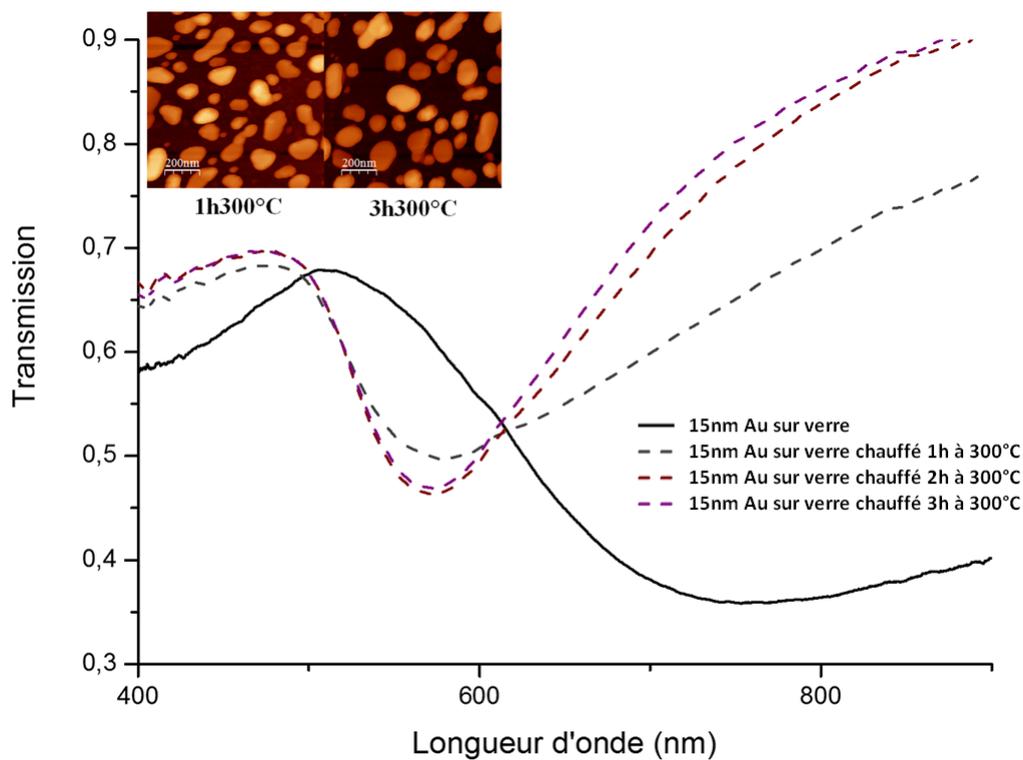


Figure 25 : Influence du temps de recuit à 300°C

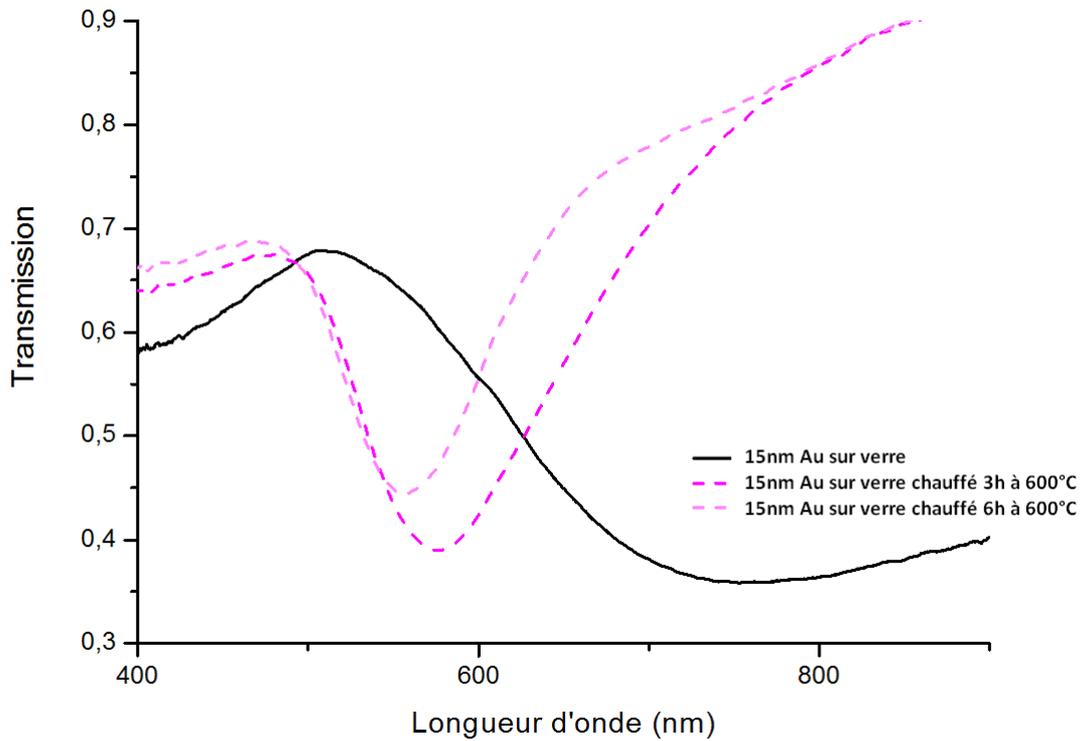


Figure 26 : Influence du recuit à 600°C

Influence de la température de recuit

Nous avons regardé l'influence de la température de recuit sur les spectres de transmission des surfaces en réalisant trois recuits différents : 3h à 300°C, 3h à 500°C et 3h à 600°C (figure 27).

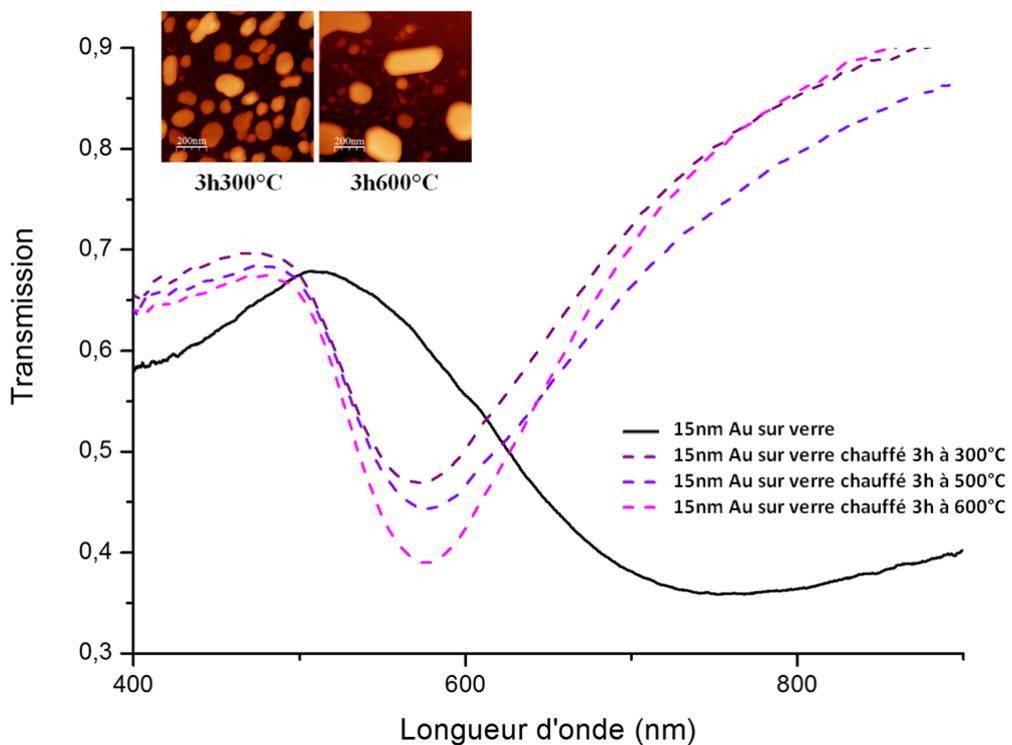


Figure 27 : Influence de la température du recuit

De 300 à 600°C, de gros changements morphologiques ont lieu ; la forme des grains change pour devenir un peu plus « anguleuse », les grains grossissent fortement et la distance interparticulaire

augmente. Des différences notables en transmission sont donc attendues. Il n'en est rien. Ce résultat inattendu peut sans doute être expliqué par un effet opposé de l'augmentation de la distance interparticulaire et de la taille sur le déplacement de la résonance plasmon.

Nous constatons cependant des creux plus profonds et plus étroits obtenus à haute température (figures 25-27) attestant d'une taille moyenne de NPs relativement plus uniforme.

c. Influence de l'épaisseur de la couche déposée

Peu d'expériences ont été réalisées concernant l'épaisseur de la couche déposée. Cependant nous avons pu constater que plus l'épaisseur était importante, plus le recuit devait être important. Comme nous le voyons sur la figure 28, un recuit de 3h à 300°C ne suffit pas à former des plots pour une surface recouverte de 30 ou 45nm d'or alors que cela est largement suffisant pour des épaisseurs d'or de 15nm (figure 25). Quand l'épaisseur augmente, la quantité de matière à déplacer est plus importante, il est nécessaire de fournir plus d'énergie au système. L'effet du recuit est également visible à l'œil nu puisqu'en changeant la nature du plasmon, nous changeons la couleur du matériau.

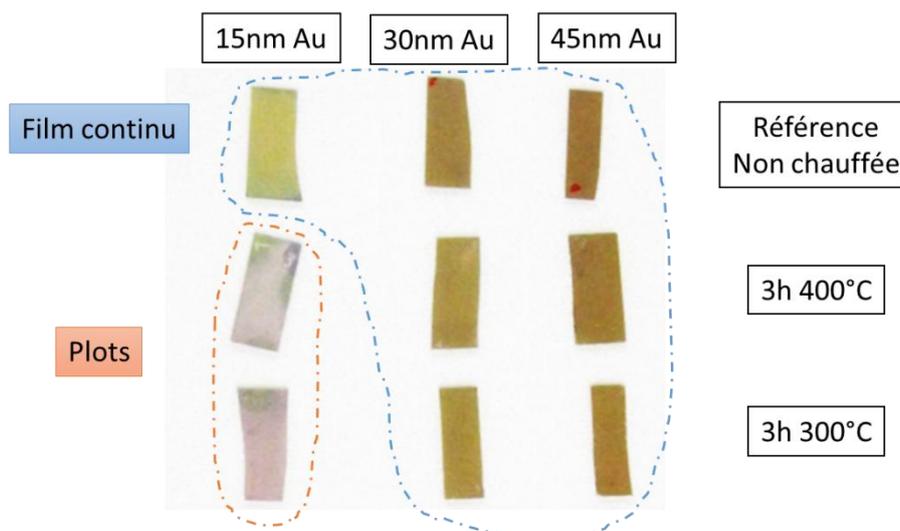
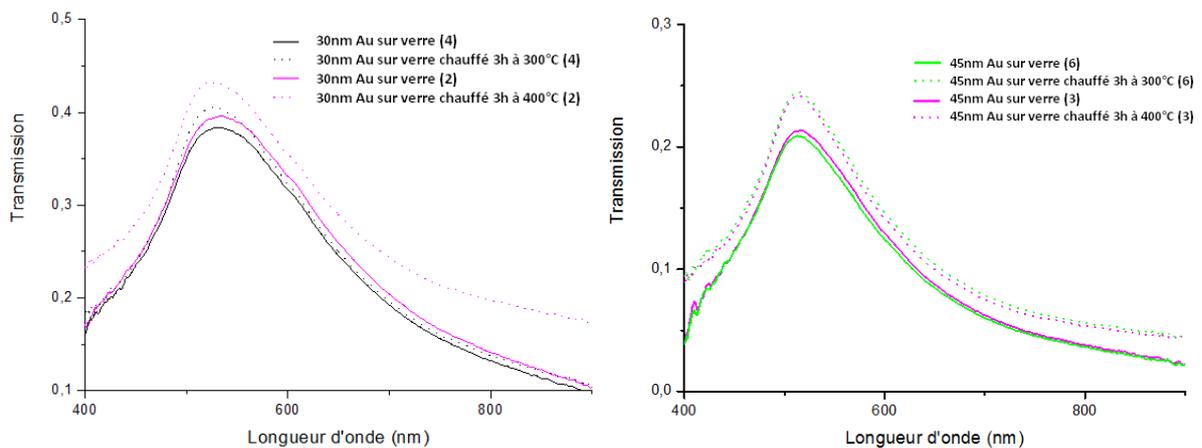


Figure 28 : Spectre en transmission (h) d'un recuit de 3h à 300°C et 4h à 300°C sur des échantillons de verre recouvert de 30nm (g) et 45nm (d) d'or et photos optiques correspondantes aux échantillons (b)

Pour des épaisseurs moins importantes de 3, 5 et 10nm, un recuit de 3h à 300°C est suffisant (figure 29).

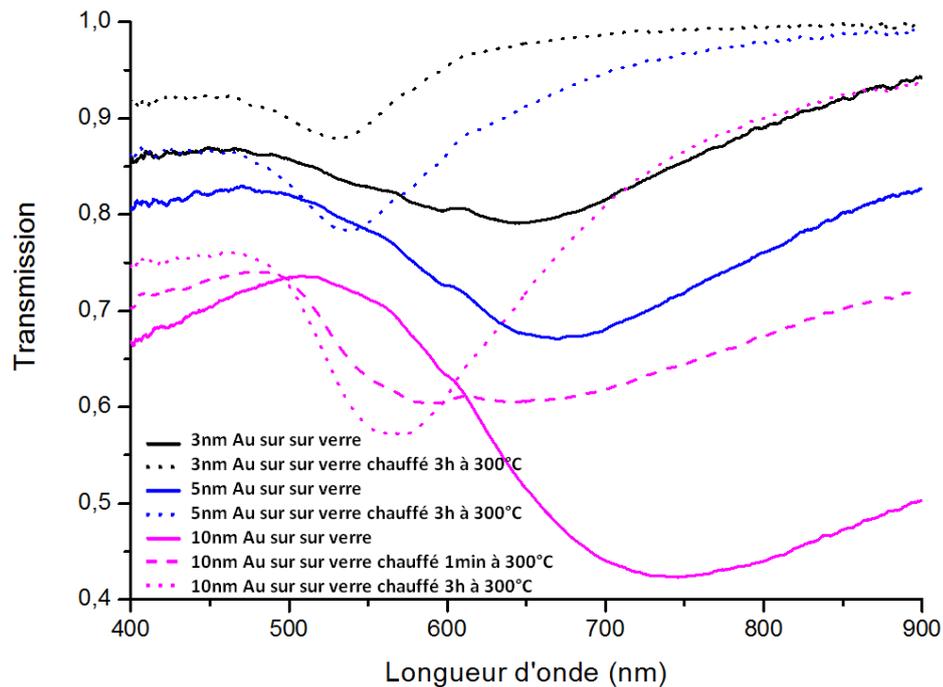


Figure 29 : Recuit de 3h à 300°C pour de faibles épaisseurs d'or déposées

Nous constatons que le creux formé lors du recuit se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur déposée augmente : les agrégats formés lors du recuit ont une taille moyenne qui augmente avec l'épaisseur déposée.

De plus, le creux devient plus profond et plus étroit lors du recuit ce qui montre que beaucoup de particules acquièrent une taille similaire alors qu'en l'absence de recuit ou avec un recuit faible (1h à 300°C), les creux sont assez larges, caractéristiques d'une grande polydispersité. Comme la quantité d'or déposée varie, la valeur de ce creux de transmission varie également. Le graphique ci-dessous (figure 30), nous permet de visualiser cette évolution avec une croissance (décroissance) monotone de la longueur d'onde (transmission) en fonction de l'épaisseur déposée.

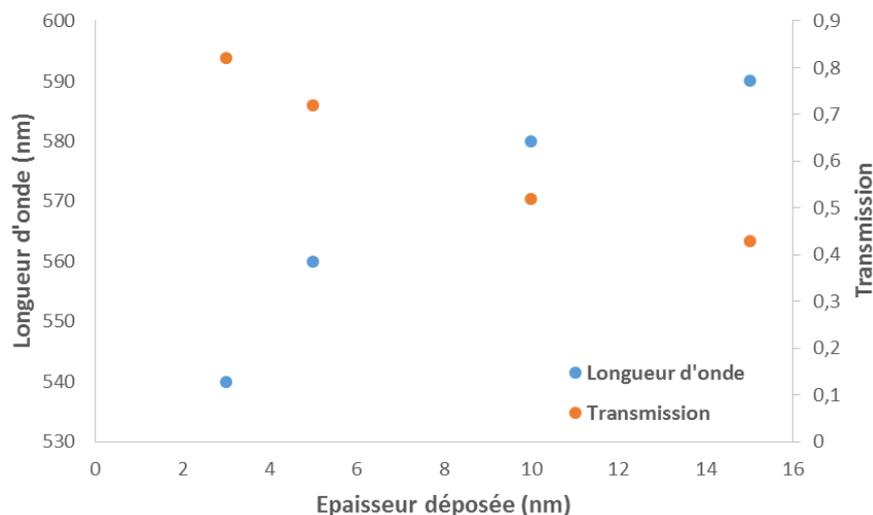
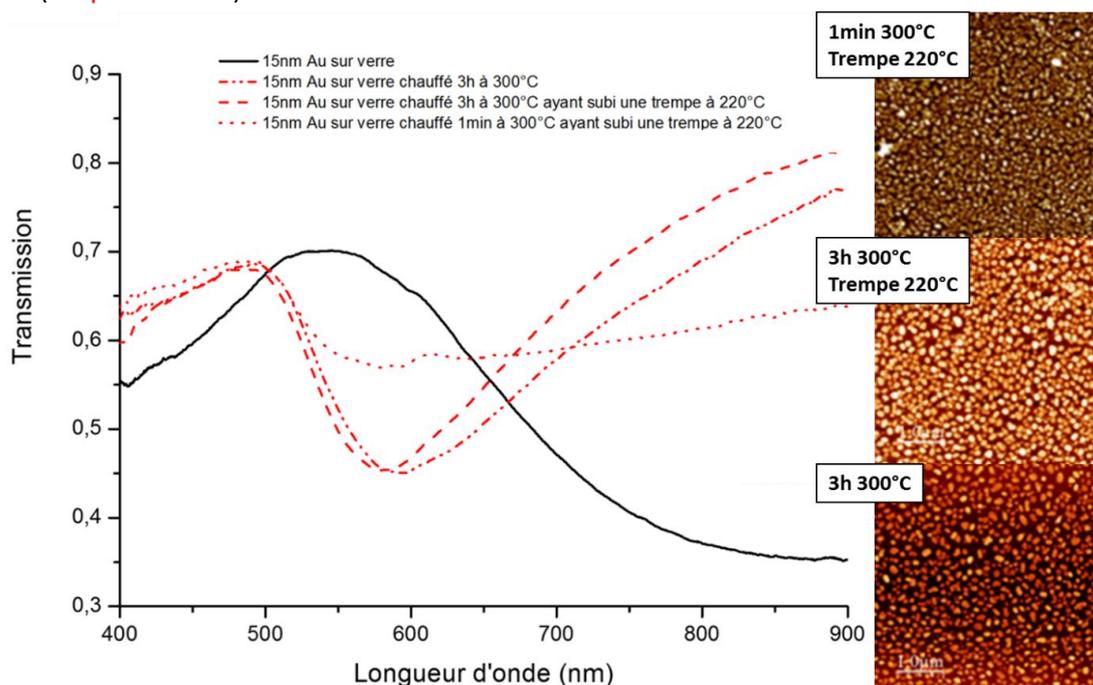


Figure 30 : Evolution de la longueur d'onde et de la transmission du creux de transmission sur du verre recouvert de différentes épaisseurs pour un recuit de 3h à 300°C

d. Influence du refroidissement : effet d'une trempe

Nous avons vu précédemment que, lorsqu'une trempe était réalisée, le taux de couverture des NPs était beaucoup plus important que pour un retour progressif à température ambiante. Ceci est corrélé à une diminution de la distance entre particules. Nous avons également vu qu'une trempe permettait de réduire la taille minimale et la hauteur des NPs de la surface (chapitre 5. I. iii.).

Lors d'une trempe, nous avons donc deux effets contraires qui s'opèrent : la réduction de la distance interparticulaire impliquant une augmentation de la longueur d'onde de résonance et la diminution de la taille et de la hauteur des NPs impliquant une diminution de la longueur d'onde de résonance (chapitre 6. II. ii.).



Comme nous le constatons sur la figure 31, nous observons un léger décalage vers les petites longueurs d'onde et un rétrécissement du spectre lorsque l'on fait une trempe à 220°C sur un échantillon ayant subi un recuit de 3h à 300°C. Dans ce cas-ci, la diminution de la taille et de la hauteur des NPs ainsi que l'obtention d'une plus grande monodispersité des NPs, semblent primer par rapport à l'effet de rapprochement des particules.

Nous constatons également une différence importante du spectre de transmission entre un échantillon ayant subi 3h de recuit à 300°C suivi d'une trempe à 220°C et un échantillon ayant subi seulement 1min de recuit. En effet, en 1min, les NPs ainsi formées n'ont pas encore eu le temps de se dissocier comme nous le voyons sur les images AFM présentées dans le chapitre précédent.

iii. Effet du traitement de surface

a. Influence du nettoyage de la surface

Nous avons tout d'abord regardé l'influence d'une surface plus ou moins hydrophile sur le spectre obtenu après recuit. Une légère modification du spectre de transmission est observée (annexe 8). Afin de voir si la physico-chimie de la surface avait une réelle influence sur la formation des plots, nous avons donc modifiée chimiquement la surface.

b. Modification de la surface par du trichlorométhylsilane

Avant tout, nous avons observé l'influence de la chimie de la surface sur le dépôt d'or avant recuit (figure 32).

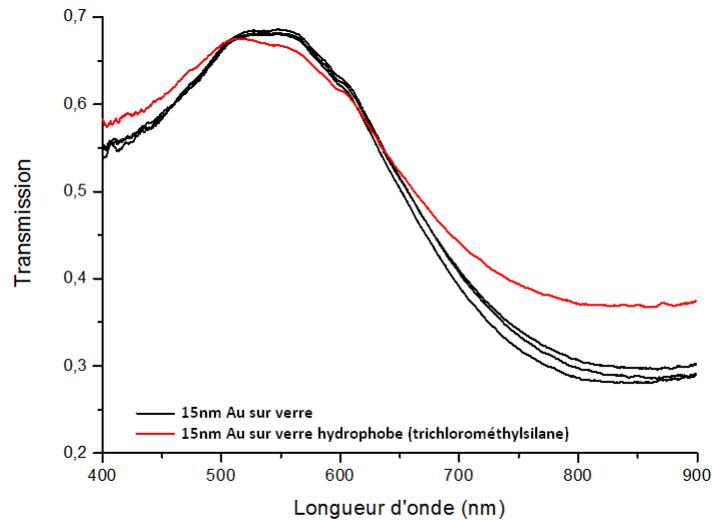


Figure 32 : Dépôt de 15nm d'or sur verre hydrophile et hydrophobe

La surface hydrophobe présente un spectre plus étalé, avec un maximum de transmission un peu diminué et des transmissions supérieures avec petites et grandes longueurs d'onde, caractéristiques d'un dépôt légèrement plus inhomogène que ceux effectués sur une surface hydrophile (figure 32).

Un recuit de 3h à 300°C a alors ensuite été effectué sur une surface nettoyée de façon standard (et donc hydrophile) et une surface recouverte de trichlorométhylsilane (figure 33).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5.I.iii.b., la morphologie de la structure formée lors du recuit est très différente lorsque la surface est hydrophobe. Nous comprenons donc que les caractéristiques optiques changent beaucoup également. Nous ne formons plus des plots mais une structure dendritique : la transmission de la surface augmente sensiblement sur tout le spectre du visible et aucune résonance spécifique ne domine dorénavant le spectre.

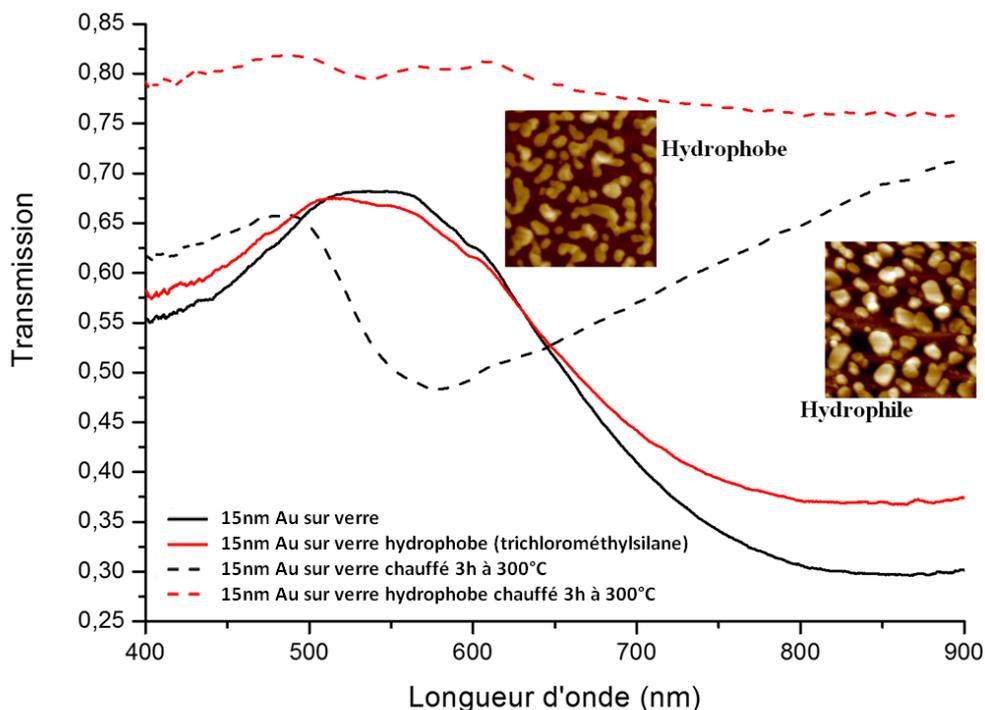


Figure 33 : Recuit sur une surface hydrophile et hydrophobe

c. Modification de la surface par du perfluorooctyltriéthoxysilane (PES)

Le greffage d'un silane encore plus hydrophobe a été effectué afin de s'assurer que le changement de la morphologie était bel et bien dû à l'hydrophobicité de la surface. Les spectres correspondants sont présentés sur la [figure 34](#).

Nous remarquons que pour un recuit de 3h à 300°C, l'allure du spectre est très similaire au précédent obtenu sur une surface recouverte de trichlorométhylsilane ([figure 33](#)) et qu'aucune résonance spécifique ne domine dorénavant le spectre. Une différence nette est constatée au niveau de l'intensité de la transmission, la surface fonctionnalisée par du trichlorométhylsilane transmet plus que celle recouverte de perfluorooctyltriéthoxysilane. Le trichlorométhylsilane semble permettre davantage le démouillage de l'or que le PES : le taux de couverture de l'or est beaucoup plus important pour le PES comme on le constate sur les images AFM, impliquant une diminution de la transmission. Le démouillage est donc plus rapide sur verre que sur trichlorométhylsilane que sur PES. L'hydrophobie de la surface semble donc contre intuitivement ralentir le démouillage d'un film solide (diffusion de surface).

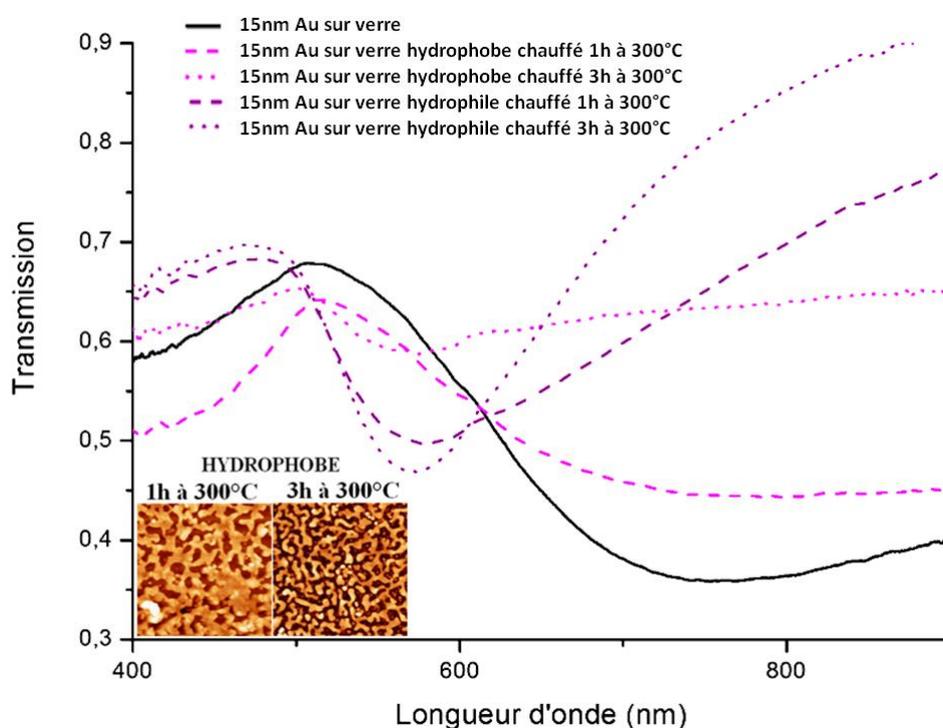


Figure 34 : Influence de l'hydrophobicité de la surface sur la formation des NPs

Nous constatons également sur la [figure 34](#) que la transmission semble être fort dépendante du temps et de la température du recuit. Ces paramètres ont donc été modifiés et les spectres obtenus sont présentés sur la [figure 35](#).

Ce graphe nous permet de confirmer l'hypothèse qui a été faite dans le [chapitre 5.I.iii.b](#) : lorsque l'échantillon est chauffé, la coalescence des plots d'or a lieu et une structure dendritique « continue » va se former. Plus le temps de traitement augmente, plus les branches d'or s'espacent et plus la transmission augmente. Nous remarquons également que le spectre de transmission, notamment pour un recuit de 3h à 300°C ou 400°C, est très similaire à celui obtenu lors d'un recuit d'une minute à 300°C suivi d'une trempe à 220°C ([figure 31](#)) où des NPs non dissociées sont également observées.

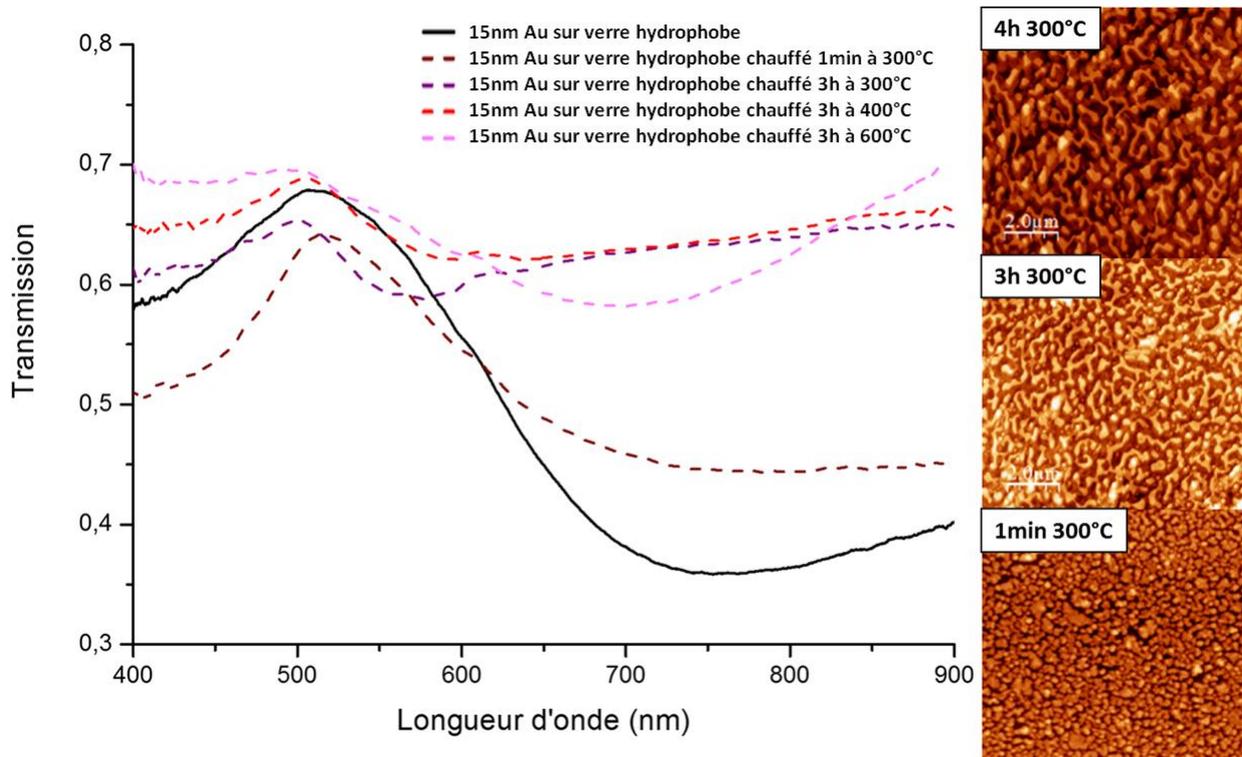


Figure 35 : Influence de la température et du temps de recuit sur une surface hydrophobe

d. Gradient hydrophobe

Le gradient hydrophobe réalisé dans le chapitre 5.I.iii.b. a également été caractérisé en transmission (figure 36).

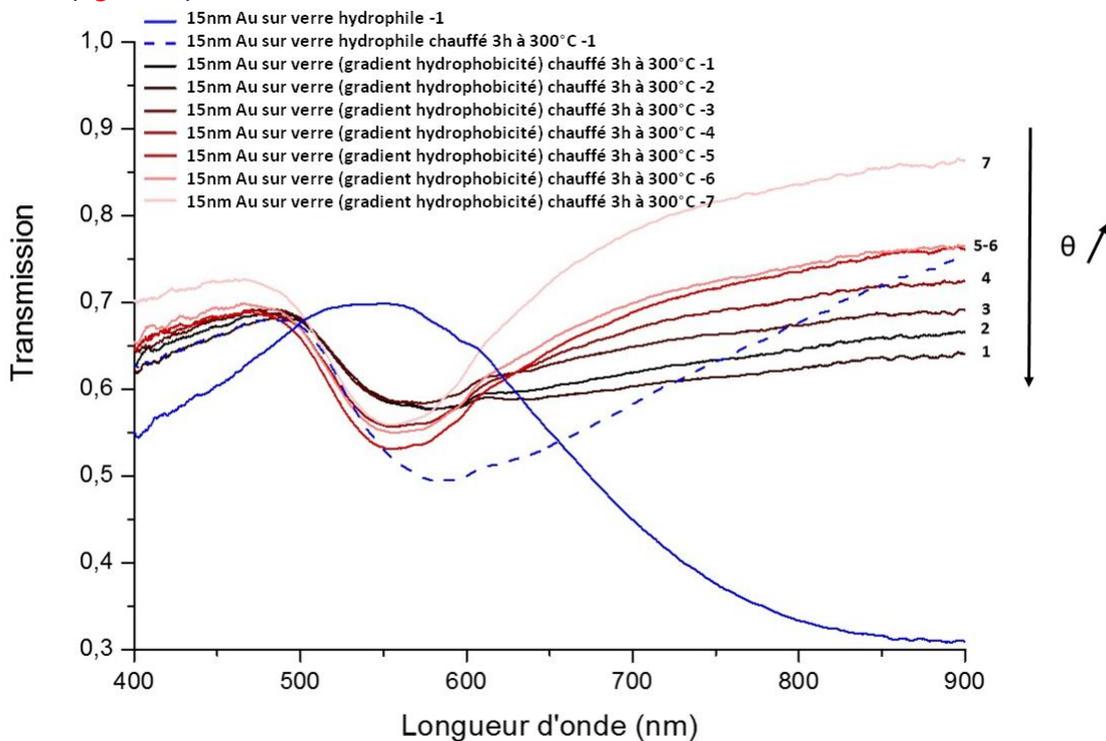


Figure 36 : Gradient hydrophobe caractérisé en transmission (de 1 à 7 → déplacement sur l'échantillon du plus hydrophobe au plus hydrophile)

Ce graphique ainsi que les images AFM correspondantes obtenues dans le **chapitre 5** nous permettent de mettre en relation ; la morphologie fractale formée et le spectre correspondant en transmission. Dès lors que la surface est suffisamment hydrophile (ici à partir de l'emplacement 5 : $\theta \approx 50^\circ$), nous formons des particules d'or dissociées : le creux obtenu en transmission est caractéristique. Lorsque les NPs ne sont pas dissociées (emplacements 1 à 4), le spectre de transmission est relativement plat entre 550 et 900 nm.

e. Influence du dépôt de couches successives

Nous avons remarqué précédemment (**chapitre 5.I.iii**) que la vitesse d'évaporation, influant sur la taille des grains métalliques, avait un effet sur la taille des NPs formées lors du recuit. Nous avons également vu que l'épaisseur du dépôt d'or avait une influence sur la taille des grains formés. Nous avons donc comparé le spectre en transmission d'un échantillon ayant subi une seule évaporation de 15nm d'or et d'un autre échantillon ayant subi cinq évaporations de 3nm d'or successives ainsi que des recuits. Les spectres correspondant sont présentés sur les **figures 37 et 38**. La **figure 37** expose une étape intermédiaire où seulement 6nm d'or ont été déposés en deux évaporations. Un recuit intermédiaire entre chaque couche a également été réalisé sur un autre échantillon afin d'estimer son éventuelle influence.

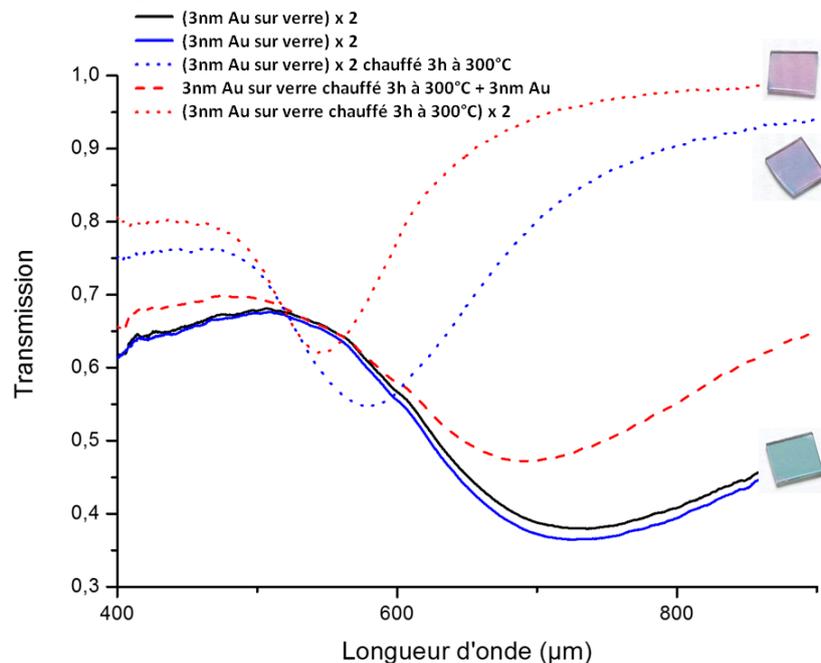


Figure 37 : Influence d'un recuit intermédiaire

Lorsque nous réalisons un recuit supplémentaire entre deux évaporations, le creux s'affine et se décale vers les petites longueurs d'onde comme lorsque l'échantillon est chauffé plus longtemps. Nous l'avons vu précédemment sur la **figure 24**.

Lorsque le nombre de couches successives est augmenté, nous constatons plusieurs changements (**figure 38**) :

- Le pic de la couche continue se décale vers les petites longueurs d'onde et est moins intense lorsque l'évaporation est effectuée en plusieurs fois (courbe noire comparée à la courbe bleue). Nous supposons que les grains formés sont plus petits lorsque le dépôt se réalise en plusieurs fois que lorsqu'il est effectué en une seule fois (effet possible de la température du substrat moins élevé lors de l'évaporation de faible quantité d'or) ;

- Le recuit, si il est effectué uniquement à la fin du ou des dépôts, produit des nanoparticules similaires, que l'or ait été déposé en une seule ou en plusieurs fois ;
- Si nous effectuons, comme précédemment, un recuit intermédiaire entre chaque couche, le creux s'affine et se décale vers les petites longueurs d'onde. Des plots plus petits et plus homogènes en taille sont alors formés lorsqu'un seul recuit final est réalisé. Nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse à cause d'une longue panne de l'AFM.

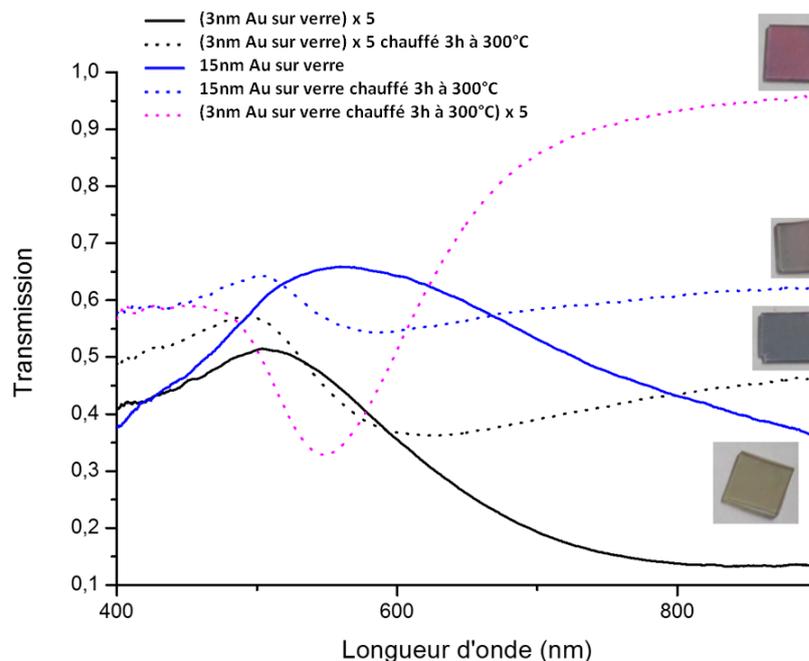


Figure 38 : Influence de plusieurs recuits intermédiaires

IV. Plots métalliques sur PDMS

Maintenant que nous avons associé les caractéristiques optiques à la morphologie des différents échantillons sur verre, nous allons essayer de comprendre ce qu'il se passe dans le PDMS en fonction des différents paramètres, sur lesquels nous pouvons jouer grâce aux images obtenues précédemment, et aux spectres en transmission que nous allons étudier dans cette partie.

Les mesures en transmission sont toujours réalisées selon le protocole présenté en [annexe 2](#).

La reproductibilité du dépôt sur PDMS a été évaluée, comme sur verre, et est présentée en [annexe 5](#). De la même manière des différences minimales (et acceptables) de l'ordre de quelques pourcents sont observées.

La stabilité a elle aussi été évaluée et est présentée en [annexe 6](#). De très faibles variations sont observées, dues à l'enfouissement des NPs dans la matrice de PDMS.

a. Effet des paramètres d'évaporation

Nous avons tout d'abord regardé l'influence de l'épaisseur du film déposé. Dans le [chapitre C.II.ii](#), nous avons vu que plus l'épaisseur du film augmente, plus les particules formées sont de taille importante.

Comme nous le voyons sur la [figure 39](#), les spectres de transmission en fonction de l'épaisseur déposée ont été réalisés. Ces spectres ne sont pas révélateurs du dépôt d'un film continu mais d'une agglomération de particules avec leurs résonances plasmons spécifiques et des couplages plasmons inter-particulaires. En effet, ces spectres sont très larges, caractéristiques d'échantillons avec des NPs très polydisperses en taille. Il n'y a pas un réel creux dû à une résonance mais une large dépression avec un grand nombre de résonances. Nous observons également que la transmission décroît significativement en fonction de l'épaisseur déposée. La hauteur des grains formés est plus importante.

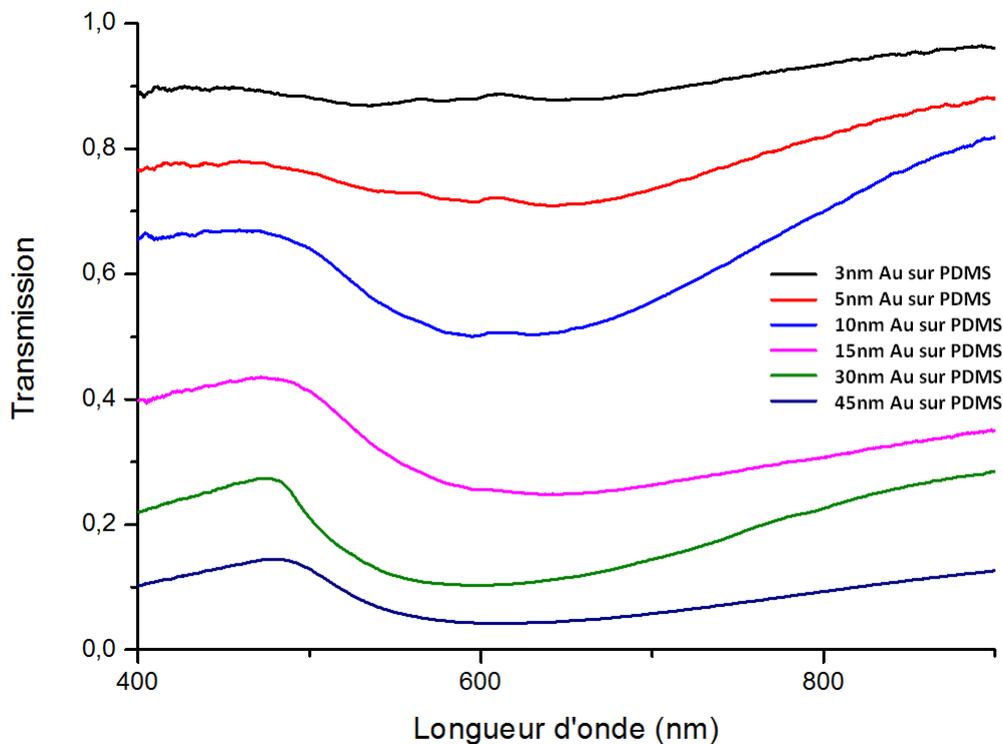


Figure 39108 : Influence de l'épaisseur déposée sur du PDMS

b. Effet du traitement en température

Avant tout, la reproductibilité d'un recuit a été vérifiée ([annexe 9](#)). Celui-ci se déroule de la même façon quel que soit l'échantillon.

a. Influence du temps et de la température du recuit

Temps de recuit

Nous avons tout d'abord regardé l'influence du temps de recuit sur des traitements réalisés à la température fixe de 130°C. Les images AFM sont présentées dans le [chapitre 5. II. ii. \(annexe 7\)](#) et les spectres sont exposés sur la [figure 40](#).

Nous constatons deux choses :

- Plus nous chauffons longtemps, plus le creux s'affine et se décale vers le bleu. Nous pouvons alors supposer, en faisant la liaison avec les NPs formées sur verre que l'augmentation du temps du recuit permet de créer des particules plus monodisperses en laissant le temps aux petites particules de coalescer ce qui conduit à l'affinement du creux. L'effet de la coalescence sur PDMS semble

donc être de produire des NPs de taille relativement uniforme et espacées relativement régulièrement. De plus, la coalescence impliquant une augmentation de la distance inter-particulaire, nous observons un déplacement vers les petites longueurs d'onde.

- A partir de 16h de traitement, plus rien ne se passe. Ceci correspond à peu près au temps pour lequel les particules d'or font surface au-dessus du PDMS (chapitre 5. II. ii.).

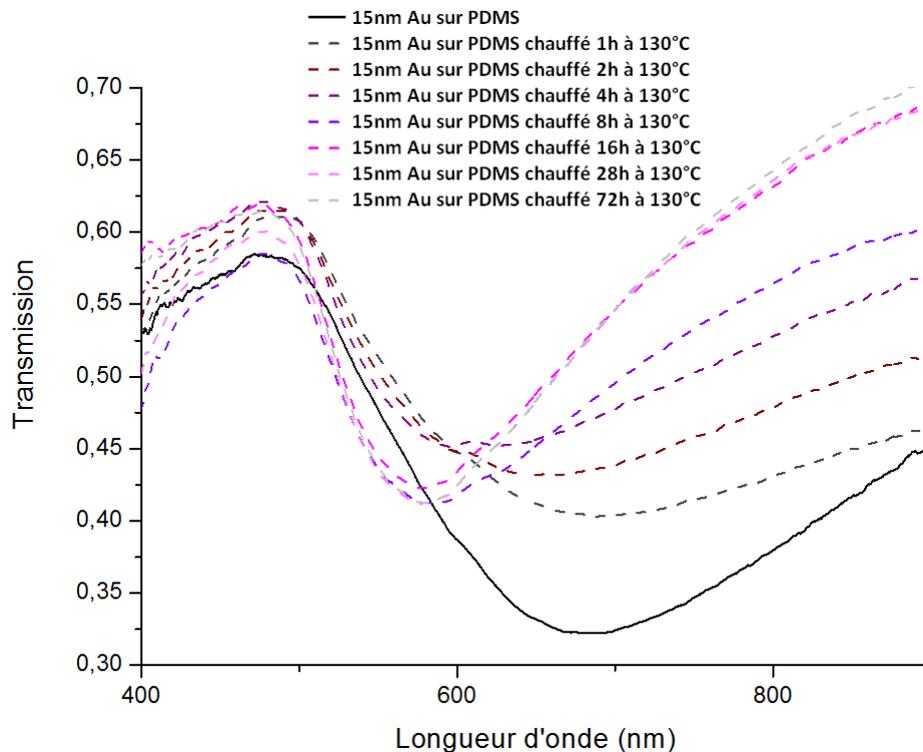


Figure 40 : Influence du temps du recuit à 130°C pour une épaisseur de 15nm d'or

Épaisseur de la couche déposée

Une expérience similaire à 130°C a été réalisée pour des échantillons recouverts d'une plus petite quantité d'or (ne recouvrant pas toute la surface). Les résultats sont exposés sur la figure 41.

Nous constatons que le creux obtenu pour un dépôt de 3nm après recuit comparé à celui obtenu pour un dépôt de 10nm est beaucoup plus fin. Cela nous indique que, plus l'épaisseur d'or déposée est faible, plus les NPs formées après recuit sont petites et monodisperses.

L'intensité décroît également en fonction de l'épaisseur déposée.

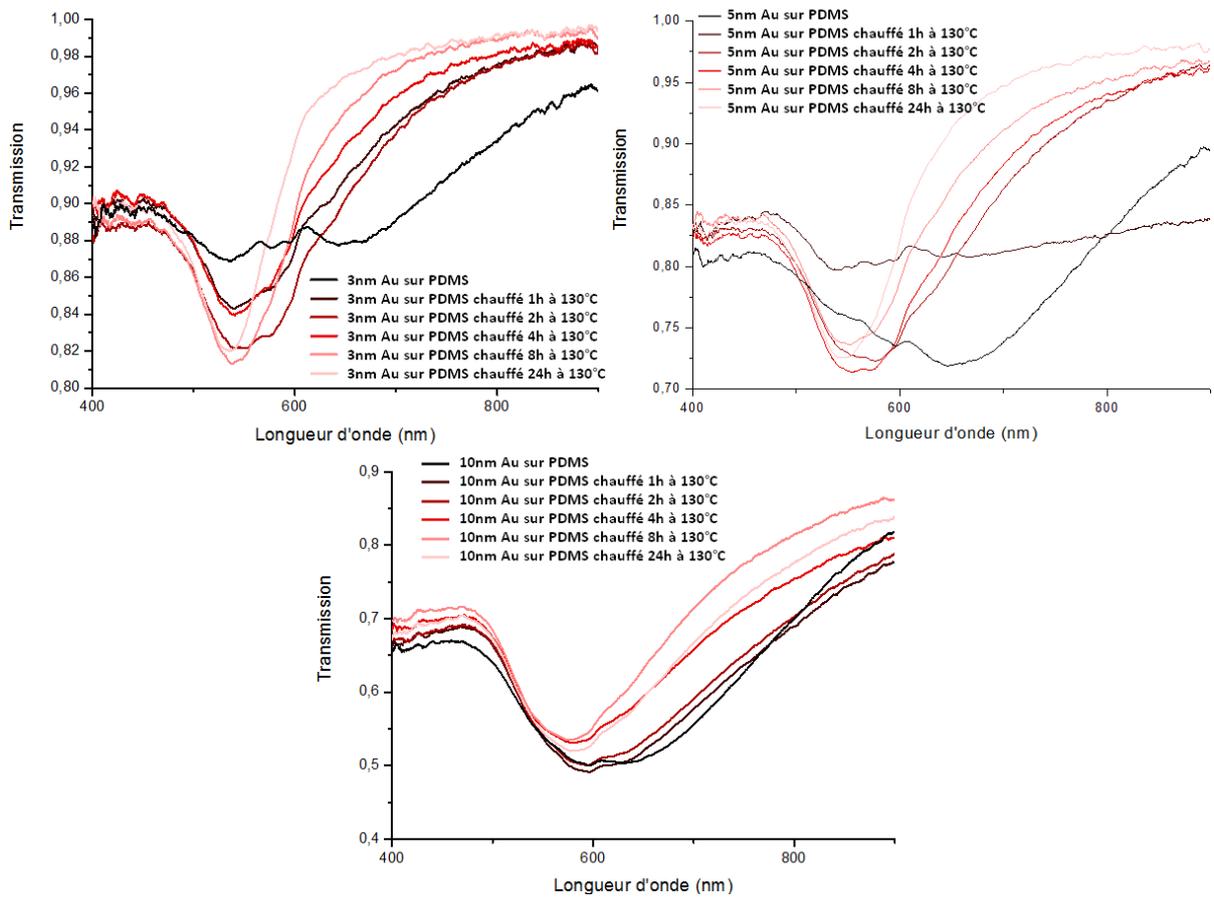


Figure 41 : Influence du temps du recuit à 130°C pour une épaisseur de 3nm (en haut à gauche), 5nm (en haut à droite) et 10nm (en bas au milieu) d'or

De plus, comme précédemment, pour toutes les épaisseurs nous observons un affinement du creux, et, un décalage vers le bleu avec le temps de recuit dus à l'effet de coalescence. Le graphique ci-dessous (figure 42) permet de mieux voir cette évolution qui, comme sur le verre, est monotone croissante (décroissante) pour la longueur d'onde (transmission) en fonction de l'épaisseur déposée (figure 30).

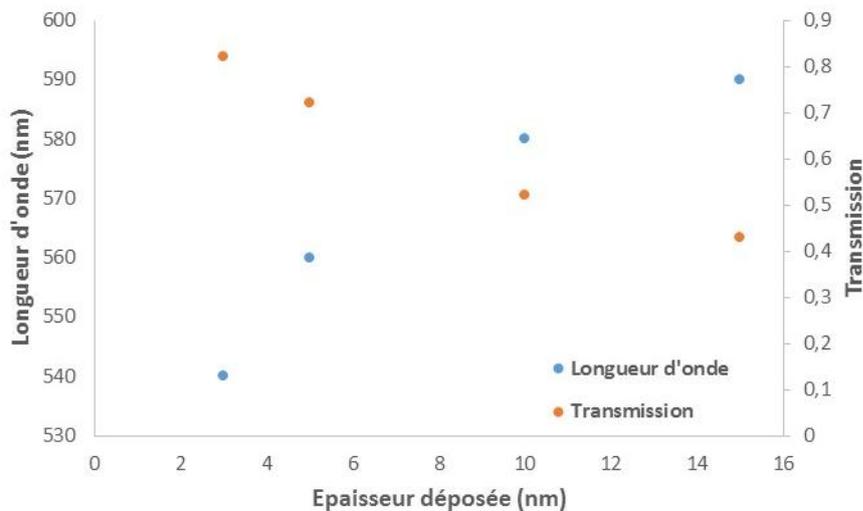


Figure 42 : Evolution de la longueur d'onde et de la transmission du creux de transmission sur du PDMS recouvert de différentes épaisseurs et recuit 24h à 130°C

Température de recuit

Afin de mieux comprendre la formation des plots métalliques dans le PDMS, une mesure du spectre de transmission a été faite au bout de 3h de traitement puis au bout de 24h pour un recuit à 100°C et un autre à 150°C. Un échantillon référence ne subissant pas la mesure au bout de 3h a également été mesuré. Cette expérience a été réalisée pour trois épaisseurs différentes d'or : 15, 30 et 45nm. Les résultats pour 30nm d'or sont exposés sur la [figure 43](#).

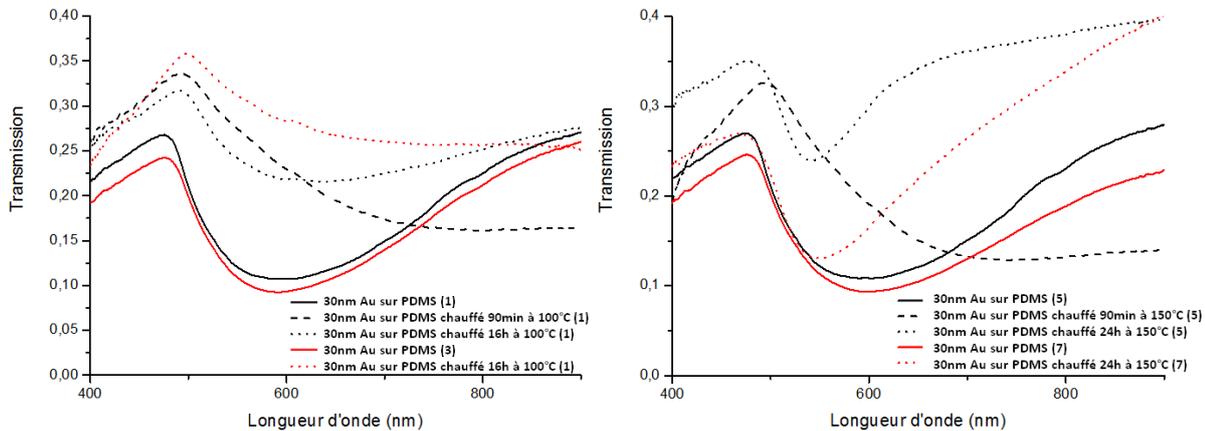


Figure 43 : Formation des nanoparticules

Comme pour toutes les mesures de spectre réalisées pour un temps de recuit court, de quelques heures, que ce soit sur verre ou sur PDMS ([figure 29, 31 et 40](#)), nous observons un creux autour de 500nm qui s'aplatit vers les grandes longueurs d'onde. Comme nous l'avons vu précédemment pour la formation des NPs sur verre, ce spectre est assez caractéristique de NPs non dissociées (film continu). Nous pouvons alors penser, que le recuit permet tout d'abord aux particules de former une sorte de « réseau » continu comme sur le verre, pour ensuite permettre la formation de NPs de plus ou moins grandes tailles et de polydispersité variable selon les paramètres utilisés. Le spectre en transmission pour un temps de recuit faible est assez similaire à 100°C ou 150°C. Nous pouvons donc supposer que la formation des NPs passe par un état similaire quelle que soit la température de recuit.

Nous constatons également que les spectres de l'échantillon de référence et de l'échantillon mesuré en transmission à une température intermédiaire sont différents : l'intensité de la transmission est plus ou moins importante. Nous pouvons expliquer cette différence d'une part par le fait que nous avons fait subir à l'échantillon une trempe pour faire la mesure du spectre intermédiaire et d'autre part parce que nous devons le réchauffer à nouveau pour revenir à la température de recuit. Le temps de recuit véritable est alors diminué, la coalescence des grains ne se fait pas de la même façon.

b. Influence de l'épaisseur de la couche déposée

Sur la [figure 43](#), nous constatons qu'un traitement à 100°C n'est pas suffisant pour créer un creux en transmission, comme nous le voyons à 150°C par exemple pour une épaisseur de 30nm. Comme pour le verre, plus l'épaisseur est importante, plus le traitement thermique doit être important pour former les NPs. Ce changement de spectre est relié à un changement de couleur de l'échantillon comme nous le voyons sur la [figure 44](#).

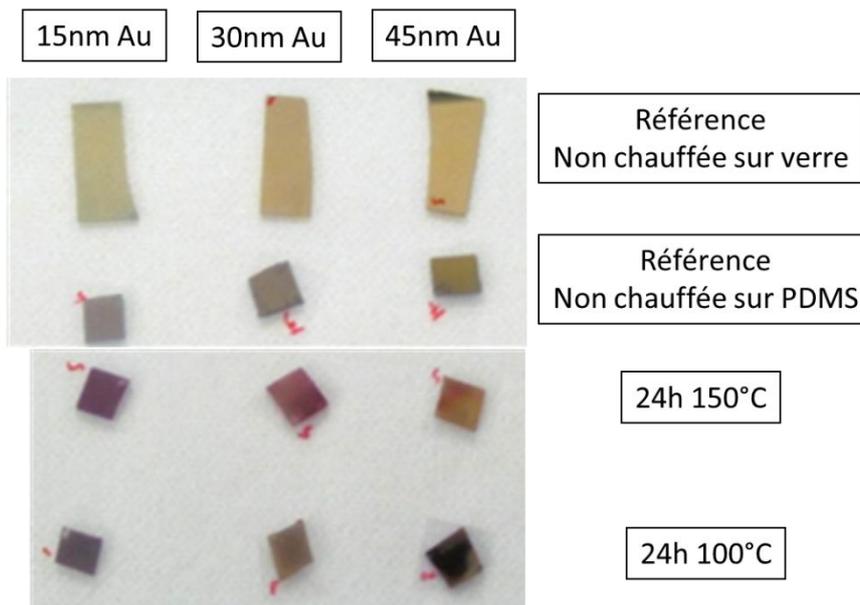


Figure 44 : Observation visuelle des différents échantillons obtenus avant et après recuit

Nous confirmons cette remarque en traçant les spectres de deux échantillons d'épaisseur différente (15 et 45nm) chauffés tous deux 24h à 150°C (figure 45).

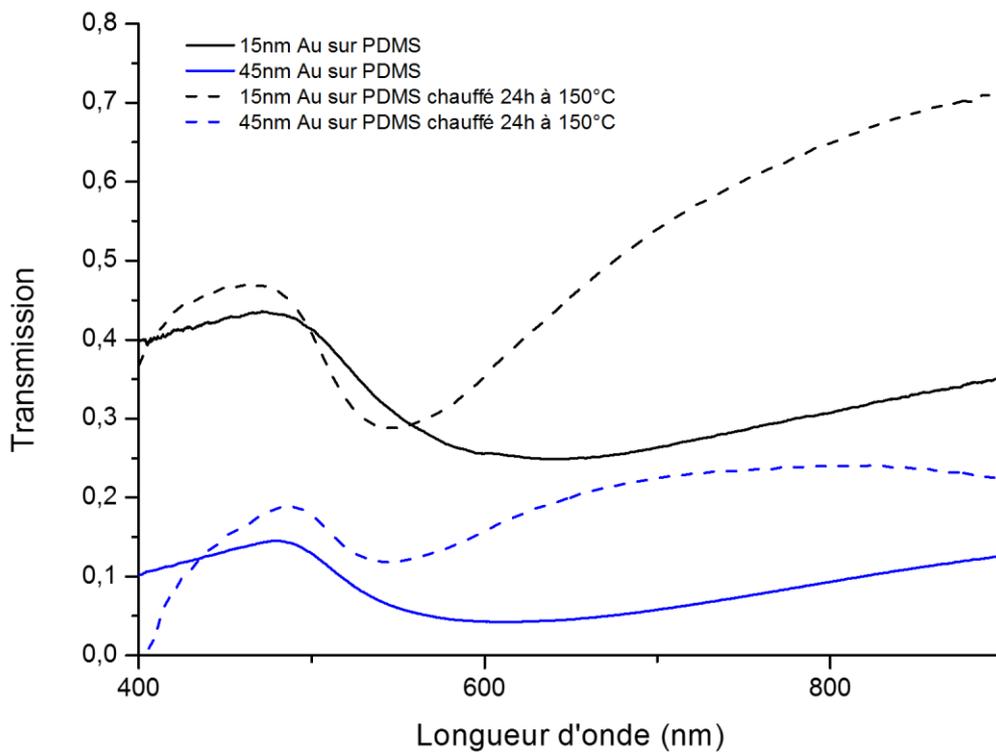


Figure 109 : Influence de l'épaisseur du film

c. Effet du traitement de surface

a. Influence du dépôt de couches successives

Effet mémoire du PDMS

Nous avons remarqué précédemment sur verre que le fait de déposer 15nm d'or en plusieurs fois ou de les déposer en une seule fois avait une influence importante sur le spectre de transmission ([chapitre 6. III. iii. e.](#)). Par conséquent, la même expérience a été réalisée sur le PDMS.

Le PDMS étant un polymère faiblement réticulé (liquide), il a un effet mémoire. Lorsque nous évaporons deux fois 15nm d'or, le matériau est différent que lorsque nous évaporons 30nm en une seule fois comme nous le constatons sur la [figure 46](#) en comparant la courbe rouge et la courbe verte. Lorsque nous évaporons en deux temps, la transmission augmente (contrairement à ce que nous avons pu observer sur le verre). Le première couche de NPs a le temps de « plonger » dans le PDMS ; lors de la seconde évaporation, la couche formée est donc moins dense que si on avait effectué un seul dépôt plus épais.

Si nous chauffons entre les deux dépôts (courbes bleues), nous observons deux creux attestant de deux populations de NPs de tailles différentes : les NPs ayant subi un recuit et celles qui viennent juste de se former lors du second dépôt.

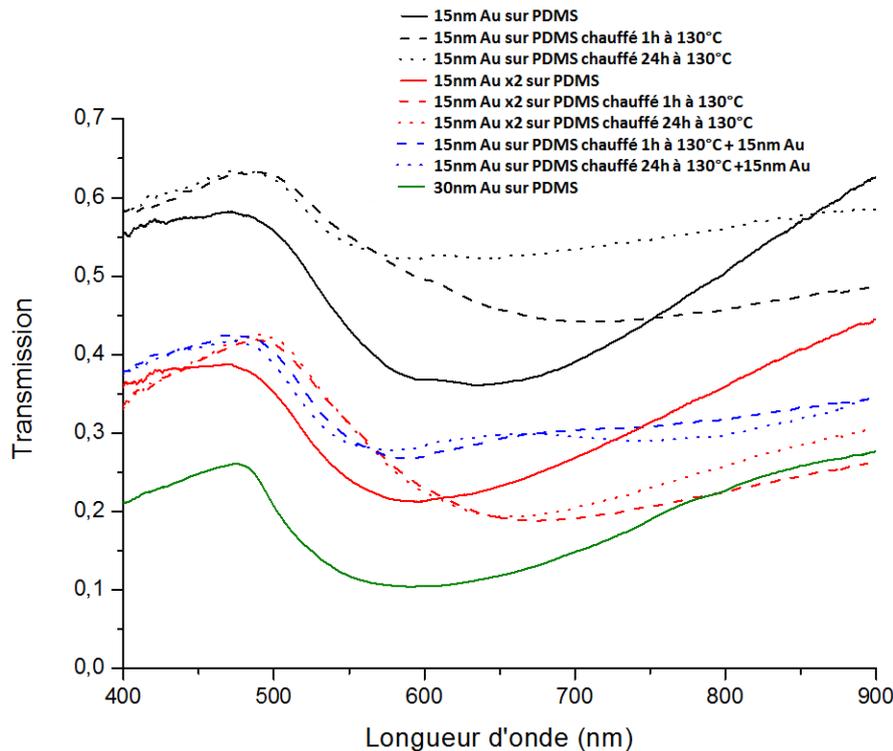


Figure 46 : Le PDMS et son effet "mémoire"

Une expérience similaire a été réalisée en utilisant des couches d'or plus fines ([figure 47](#)). Comme précédemment, nous constatons que la transmission augmente lorsque nous déposons les 15nm en plusieurs fois. Plus les particules formées sont petites, plus elles plongent rapidement dans le PDMS : la couche de métal en surface est alors moins dense, les particules peuvent également s'organiser dans le volume et donc la transmission augmente.

De plus, comme nous l'avons vu sur verre, nous remarquons que le creux en transmission se décale vers les petites longueurs d'onde lorsque l'évaporation est effectuée en plusieurs fois (courbe rouge comparée à la courbe noire) : des grains plus petits sont formés lorsque nous évaporons plusieurs fois de petites épaisseurs. Cette observation n'a pas été faite pour l'expérience précédente où la couche d'or était plus importante (figure 46). Contrairement à l'expérience précédente, comme sur l'expérience réalisée sur verre, le dépôt est de très faible épaisseur : l'or ne recouvre pas toute la surface, la taille des NPs formées est alors fort dépendante de l'épaisseur déposée.

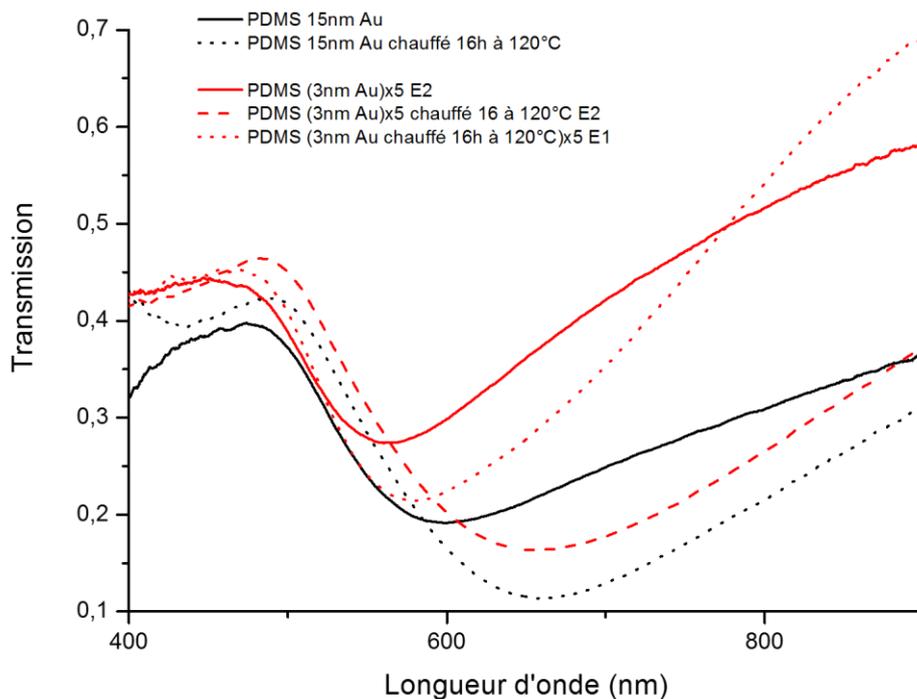


Figure 47 : Dépôt de couches successives sur PDMS

Si un recuit intermédiaire est effectué entre chaque couche, le pic s'affine légèrement et se décale vers les petites longueurs d'onde (de 650 à 580nm). Des plots plus petits en taille que dans le cas d'un seul recuit sont sans doute formés.

Insertion de couches de PDMS entre les couches d'or

Des couches d'or entre des couches de PDMS ont également été réalisées afin « d'immerger » complètement les plots dans le PDMS et ainsi former une structure multicouche de « plots d'or » dans une matrice de PDMS (figure 48).



Figure 48 : Schéma de la structure multicouche de "plots d'or"

Les spectres de transmission sont exposés sur la figure 49.

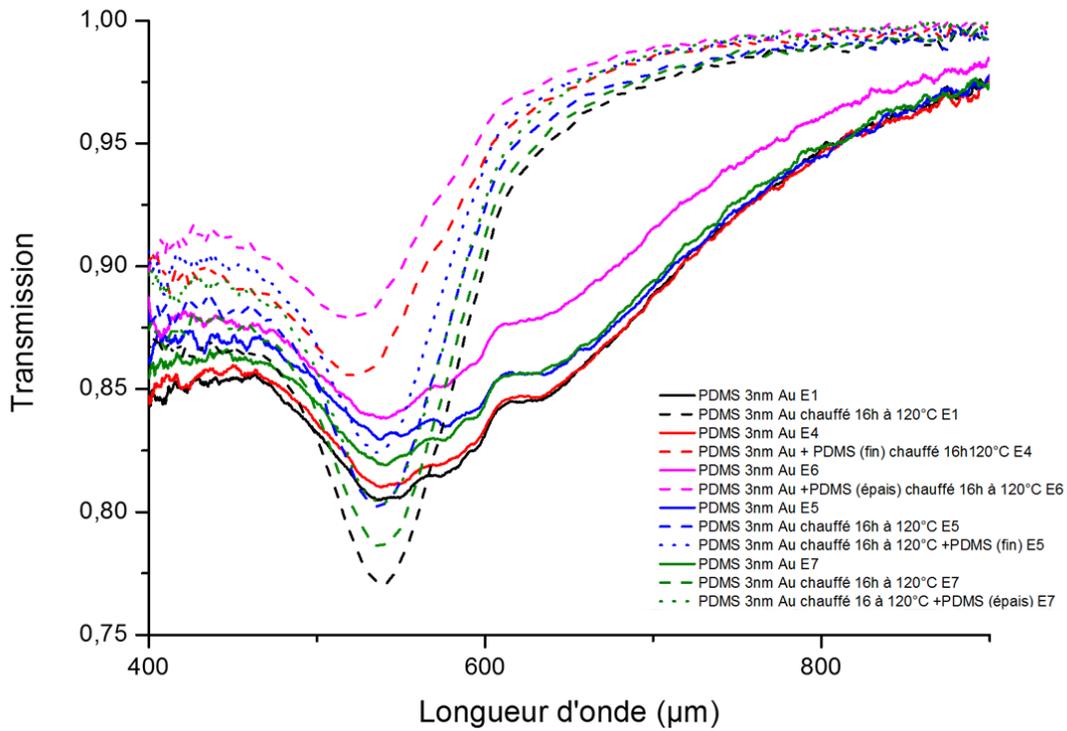


Figure 49 : Spectres de transmission multicouches or/PDMS

Nous constatons que l'épaisseur du PDMS déposée entre deux couches n'a que peu d'influence sur le spectre de transmission : la couche « fine » de PDMS est trop épaisse pour permettre aux NPs de deux couches successives de « communiquer ». Il serait intéressant de pouvoir contrôler cette épaisseur. Nous observons par contre des différences importantes, lorsque le moment où le recuit est réalisé varie : les creux sont plus profonds quand le recuit est effectué avant de mettre la seconde couche de PDMS, que lorsqu'il est effectué après (comparaison courbes rouge/bleu et rose/verte). Une conséquence directe est observée quant à la couleur rosée du film qui apparaît plus intense comme nous pouvons le voir sur la figure 50.

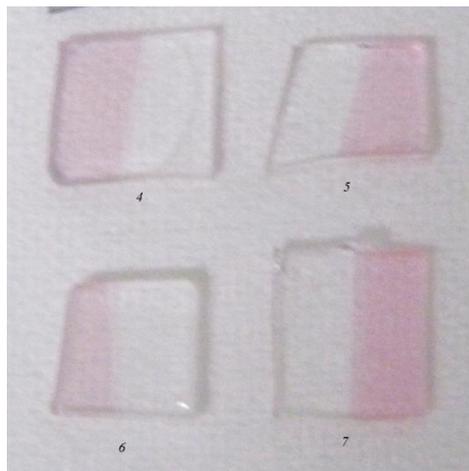


Figure 50 : Recuit effectué après dépôt de la couche de PDMS (à gauche) et recuit effectué avant (à droite) pour un film fin de PDMS (en haut) et un film épais (en bas).

Il est alors préférable d'effectuer le recuit avant de déposer la seconde couche de PDMS si nous voulons obtenir des NPs plus monodisperses.

Lors du recuit, l'environnement autour de l'or est différent, dans un cas il n'y a que du PDMS et dans l'autre du PDMS et de l'air. Le processus de minimisation de l'énergie (coalescence) doit donc se faire différemment d'où la différence obtenue.

d. Couche continue sur le PDMS

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'idée de départ était d'évaporer une fine couche métallique plane sur PDMS afin d'exalter ses propriétés de surface. Comme nous ne pouvons pas créer de film plat en évaporant directement le métal sur le PDMS, nous avons déposé la couche métallique sur verre pour ensuite la transférer sur le PDMS. Comme nous pouvons le voir sur la [figure 51](#), la formation d'une couche plane sur le PDMS est très correcte lorsque nous venons arracher une couche d'épaisseur relativement importante de 45nm.

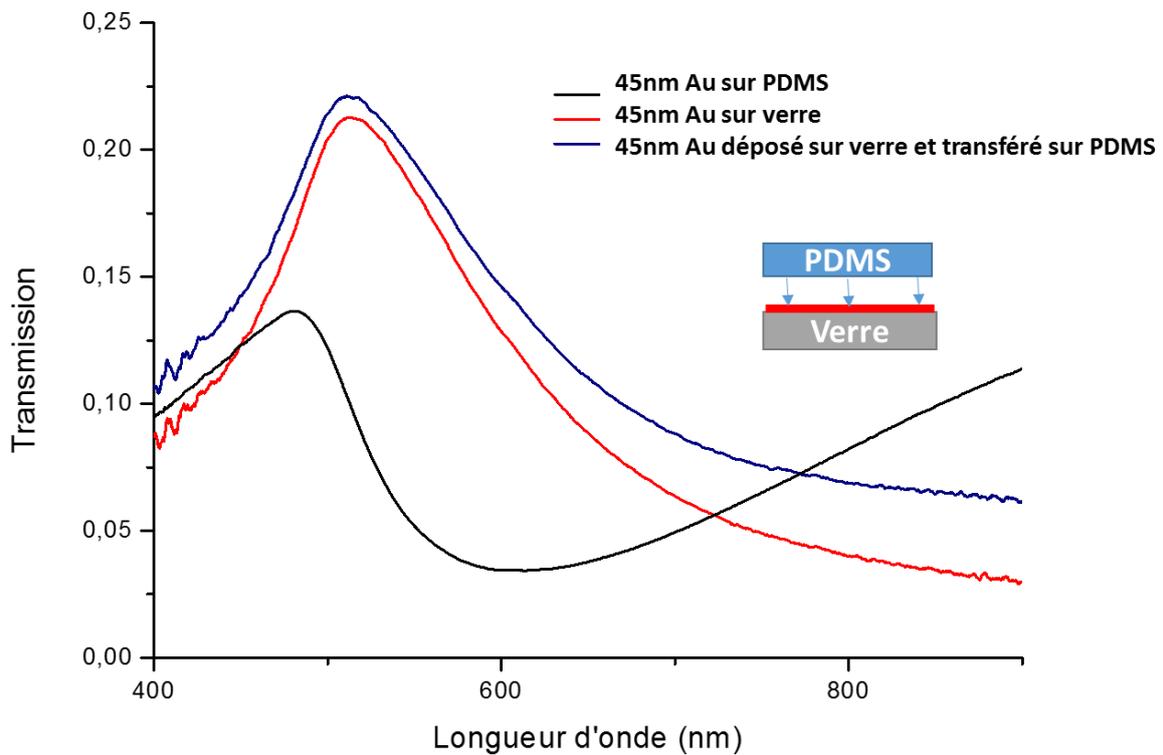


Figure 51 : Formation d'un film continu d'or de 45nm sur PDMS

Cet échantillon a été mesuré après quelques jours et s'est révélé être relativement stable ([figure 52](#)).

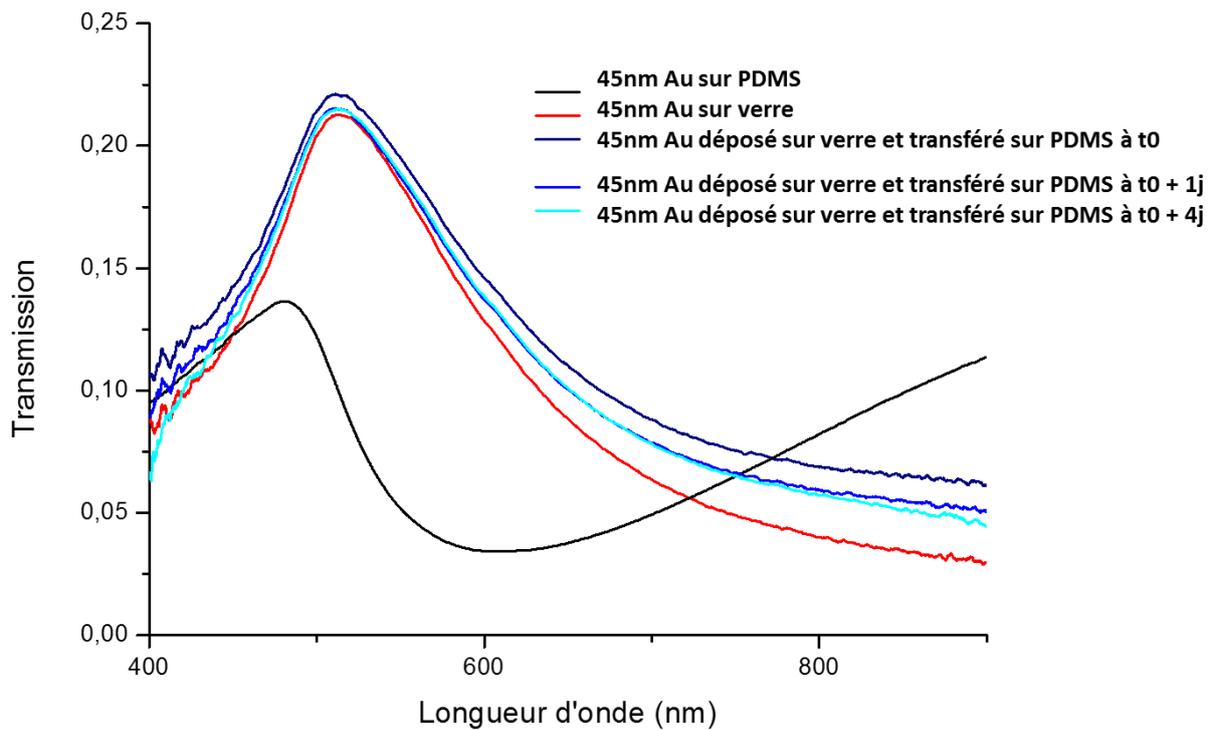


Figure 52 : Stabilité du film de 45nm d'or continu sur le PDMS

D'autres essais ont été réalisés pour une couche d'or plus fine. Cependant la fragilité de la couche rend la manipulation beaucoup plus délicate. Aucun essai pour un film de 15nm d'or ne s'est révélé concluant. Un seul essai à 30nm a globalement fonctionné comme nous pouvons le voir sur la [figure 53](#).

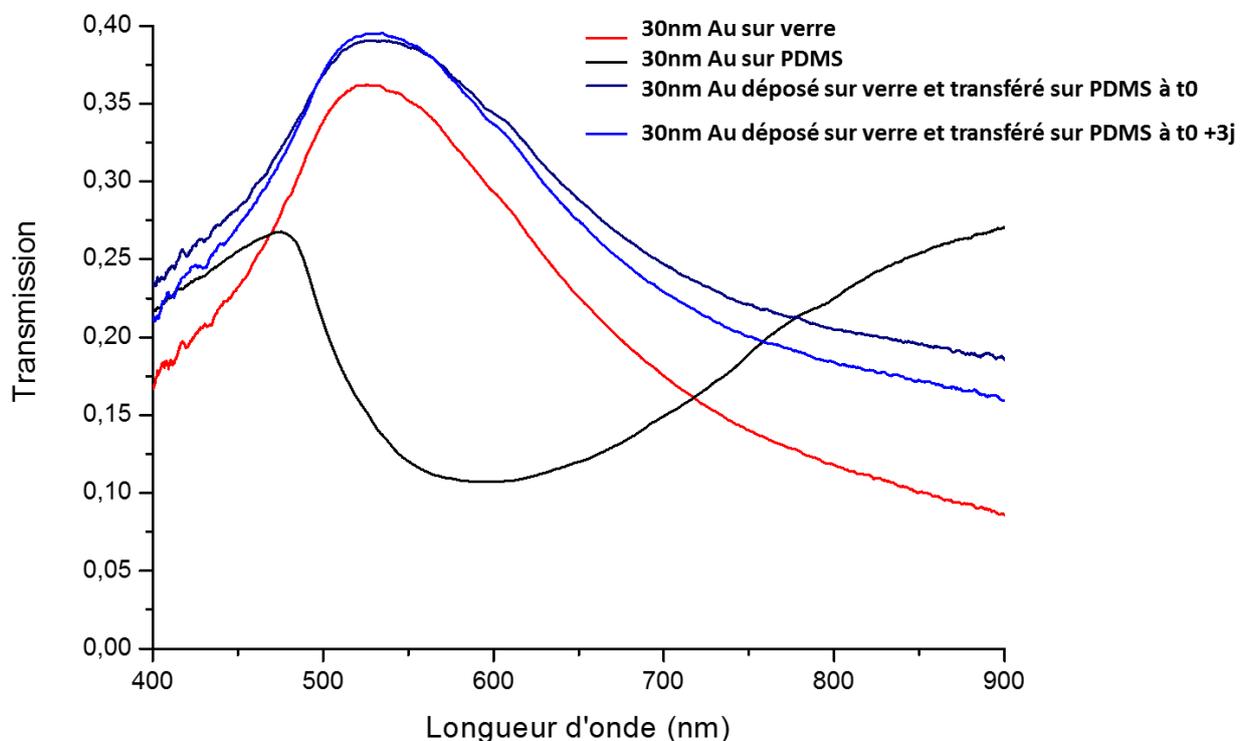


Figure 53 : Formation d'un film continu d'or de 30nm sur PDMS

Nous constatons cependant une transmission plus élevée sur le PDMS que sur le verre.

Le procédé pourrait être amélioré en réalisant cette manipulation dans l'eau pour diminuer les effets capillaires.

V. Conclusion

Grâce à une étude détaillée de la formation de NPs sur verre, nous avons pu mieux comprendre la création de NPs d'or ou d'argent à basse température sur la surface d'un substrat PDMS.

Le contrôle précis des paramètres de dépôt par évaporation thermique suivi d'un recuit ou non, nous a donc permis de générer des NPs d'or et d'argent sur verre et sur PDMS de façon reproductible.

L'avantage du PDMS comme support à la formation des NPs est de favoriser l'apparition de NPs directement et non après recuit important suivant l'obtention d'une surface continue. Par ailleurs, les recuits effectués pour contrôler leurs distribution et taille sont réalisés à température beaucoup plus faible. La température la plus importante utilisée lors de la formation des plots sur PDMS est de 150°C. Comme nous le voyons sur la [figure 54](#), cette température ne permet pas la formation de plots métalliques sur verre alors qu'elle le permet sur PDMS.

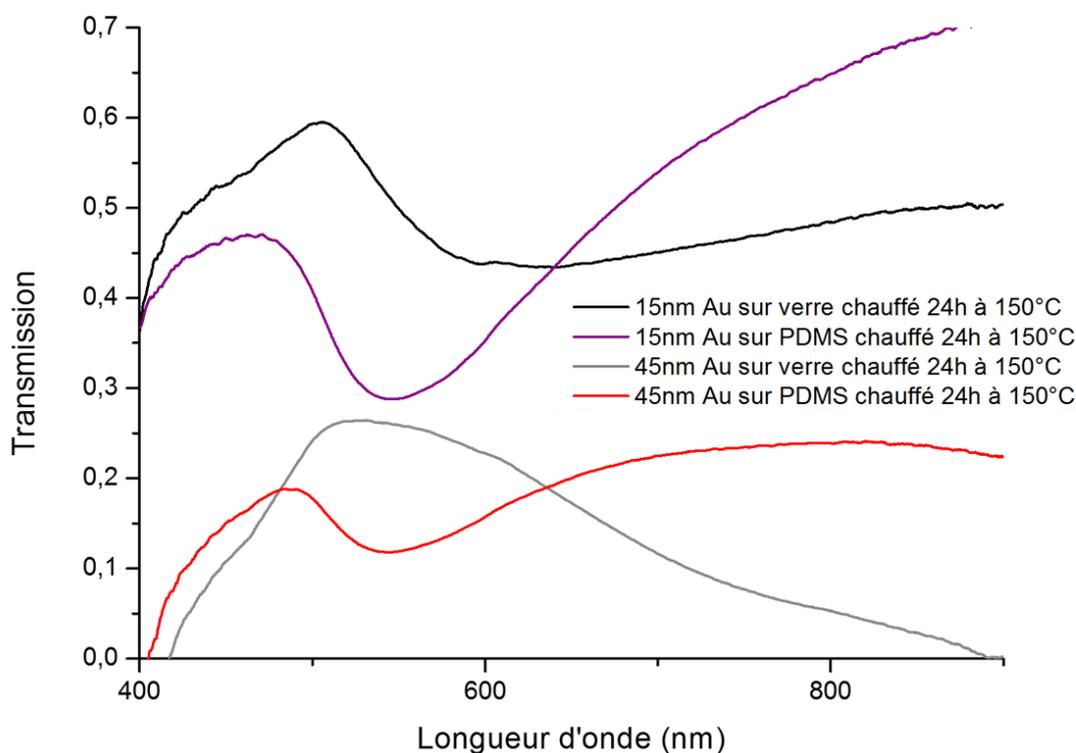


Figure 54 : Comparaison du recuit entre le verre et le PDMS

Au-delà, le côté « élastique » du PDMS pourrait permettre par la suite de faire varier la densité des NPs de façon dynamique et ainsi de développer des systèmes avec un spectre modulable en temps réel.

Tout comme le verre, le PDMS permet de former des particules de morphologies différentes selon les divers paramètres à disposition : épaisseur déposée, vitesse d'évaporation du métal, température et temps de recuit, vitesse de refroidissement du recuit ...

Nous pouvons donc former avec le PDMS des NPs présentant un spectre similaire à celui obtenu avec le verre à température plus basse comme nous pouvons le voir sur la [figure 55](#).

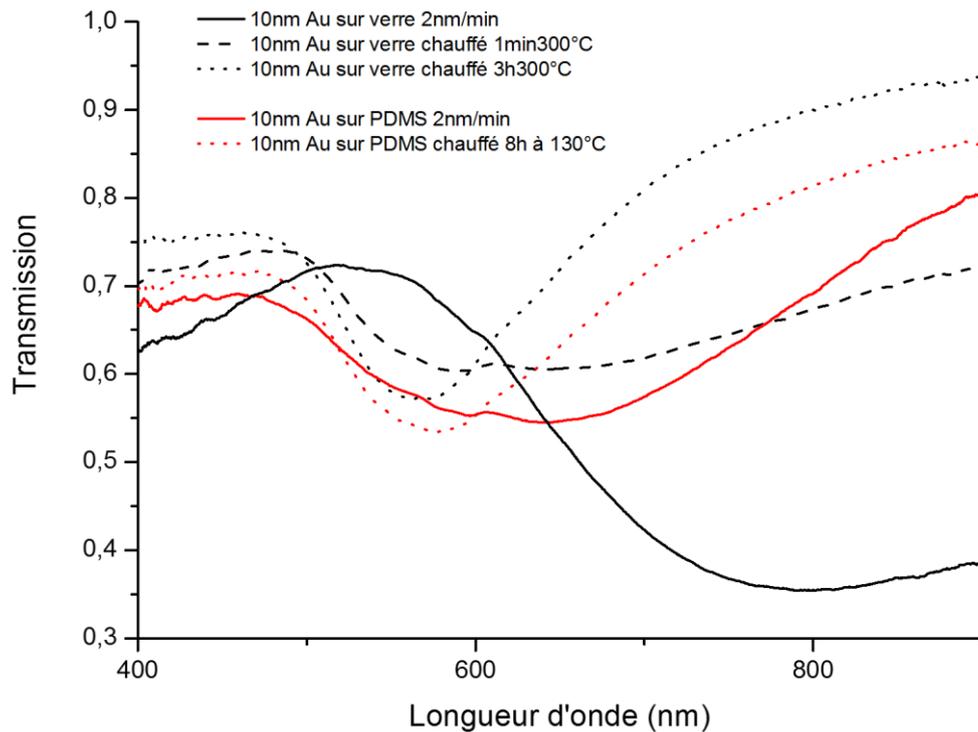


Figure 55 : Formation de NPs présentant un spectre de transmission similaire sur verre et sur PDMS

L'évolution des morphologies et des spectres en fonction des divers paramètres est assez similaire, notamment au niveau de l'épaisseur déposée. La figure 56 présente l'évolution de la longueur d'onde et de la transmission du minimum du pic de transmission sur du PDMS et sur du verre recouvert de différentes épaisseurs d'or et recuit 24h à 130°C pour le PDMS et 3h à 300°C pour le verre.

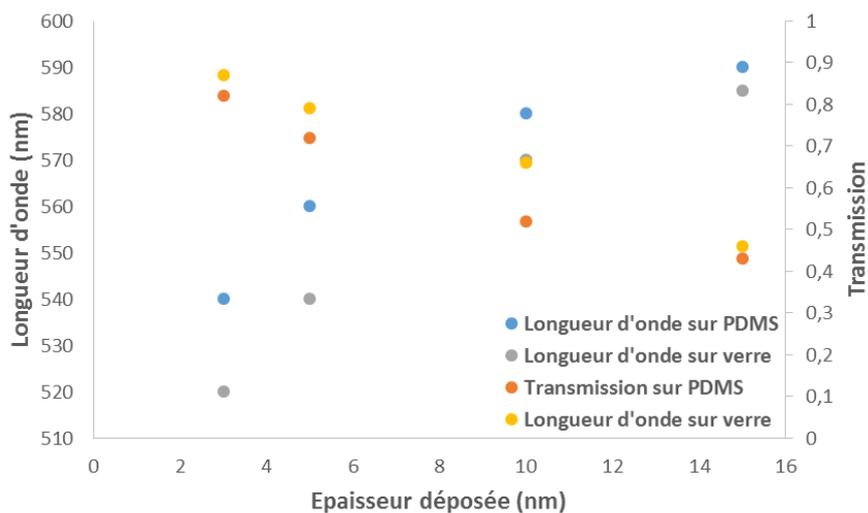


Figure 56 : Comparaison d'un recuit sur verre et d'un recuit sur PDMS en fonction de l'épaisseur déposée

En effectuant un faible recuit thermique sur le PDMS, nous pouvons également retrouver un spectre similaire à celui obtenu sur un verre hydrophobe comme nous pouvons le voir sur la figure 57.

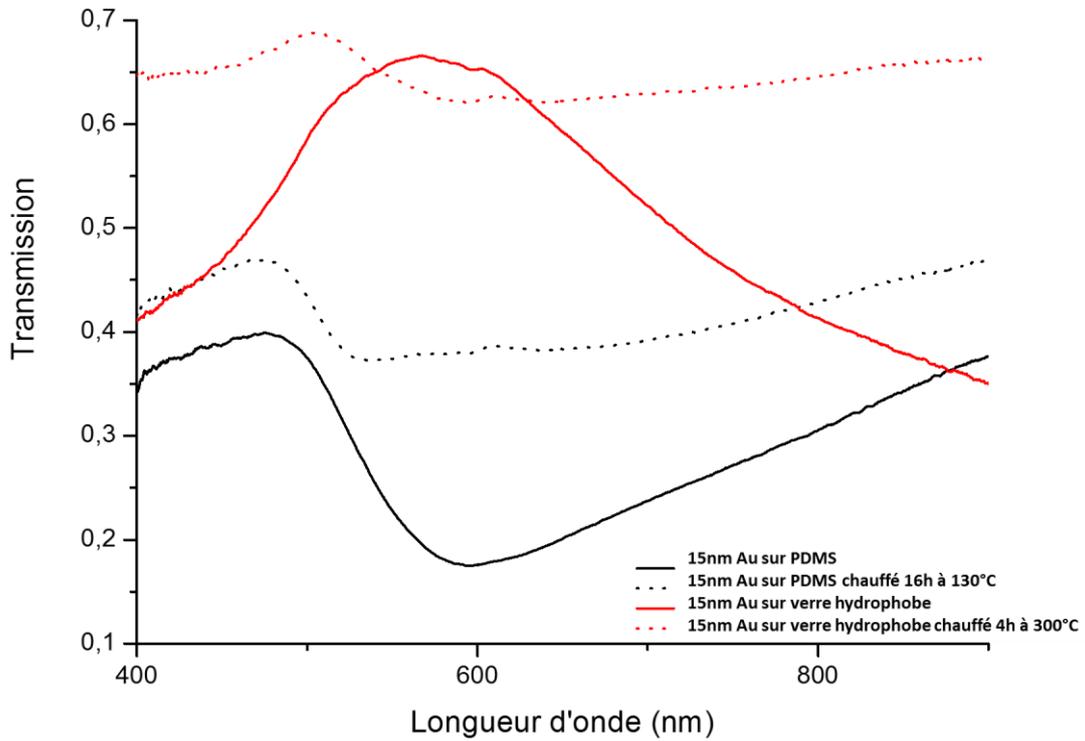


Figure 57 : Formation d'une structure métallique « continue » présentant un spectre de transmission similaire sur verre et sur PDMS

Le PDMS présente également l'avantage d'introduire facilement des NPs ou autres nanomatériaux lors de sa réticulation. L'introduction de NPs dans le volume et le dépôt de NPs en surface peuvent donc être combinés afin de moduler le spectre optique de différentes façons (annexe 10).

Les applications actuellement visées pour des NPs déposées sur verre pourraient donc être avantageusement conçues sur substrat PDMS (moins onéreux, plus modulable, possibilité de structures en 3D...)

Chapitre 7 : Propriétés de mouillage

Les propriétés de mouillage dépendent de la chimie et de la physique du matériau et donc de la nature chimique du matériau et de la morphologie de surface.

La technique actuelle la plus répandue pour faire des surfaces super-hydrophobes est essentiellement basée sur la photolithographie, mais celle-ci est coûteuse et mal adaptée pour moduler des systèmes non planaires.

Nous avons vu dans la **partie 1** comment contrôler la morphologie de surface du PDMS grâce aux forces de flambage et comment faire varier la chimie de la surface grâce à l'inclusion de nano-objets ou un dépôt macromolécules.

I. Effet de la structuration

Les surfaces exhibant un mouillage de surface modulable et réversible¹⁸⁴ par un stimuli extérieur ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention^{185,186} pour leur utilisation dans les applications biologiques, la micro-fluidique¹⁸⁷ ou encore dans le domaine des matériaux auto nettoyant. L'étirement mécanique est simple, facile, sûr, non toxique et biocompatible pour faire varier le mouillage de la surface.

a. Etat de l'art

Lorsque nous sommes en présence d'une surface hydrophobe, selon la hauteur et l'amplitude des rides, deux états super-hydrophobes sont possibles : l'état de Wenzel lorsque $A/\lambda < 1/3$ on a alors une surface superhydrophobe avec un angle compris entre 130 et 140° et l'état de Cassie-Baxter lorsque $A/\lambda > 1/3$ on a alors un angle autour de 180°.

L'influence de la structuration d'un PDMS (ici recouvert d'un fluorosilane pour éviter le retour à l'hydrophobie) a déjà été étudiée par K. Khare et al.¹⁸⁸ qui ont montré qu'avec des rides linéaires, un mouillage anisotrope était obtenu. L'angle de contact pris parallèlement aux rides ne change pas quand l'amplitude des rides varie alors que l'angle de contact perpendiculaire augmente lorsque la hauteur des rides augmente.

Une observation similaire a été observée récemment par S. Zhao et al.¹⁸⁹ qui ont utilisé la lithographie pour faire des rides de longueur d'onde de 20 μ m et de 2,4 μ m en hauteur sur le PDMS (recouvert d'un fluoroalkylsilane $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$). Si l'étirement est parallèle aux rides, la longueur d'onde devient plus petite (pour un étirement de 75%, on obtient : $\lambda=15\mu\text{m}$ et $A=1,9\mu\text{m}$). A l'inverse si l'étirement est fait de façon perpendiculaire elle devient plus grande (pour un étirement de 75%, $\lambda=35\mu\text{m}$ et $A=1,85\mu\text{m}$). Sans étirement l'angle de contact perpendiculaire est de 138° et l'angle parallèle de 120°. La

¹⁸⁴ Extreme wettability and tunable adhesion: biomimicking beyond nature?, X. Liu et al., *Soft Matter*, 2012, 8, 2070-2086

¹⁸⁵ Roughness effects on contact angle measurements, B. J. Ryan et K. M. Poduska, *American Journal of Physics*, 2008, 76, 1074

¹⁸⁶ Mechanically switchable wetting on wrinkled elastomers with dual-scale Roughness, P.C. Lin et S. Yang, *Soft Matter*, 2009, 5, 1011-1018

¹⁸⁷ UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels, Y. Berdichevsky et al., *Sensors and Actuators*, 2004, 97, 402-408

¹⁸⁸ Tunable Open-Channel Microfluidics on Soft Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Substrates with Sinusoidal Grooves, K. Khare et al., *Langmuir* 2009, 25(21), 12794-12799

¹⁸⁹ Mechanical stretch for tunable wetting from topological PDMS film, S. Zhao et al., *Soft Matter*, 2013

goutte préfère s'étendre le long des rides plutôt que perpendiculairement. Quand l'élongation perpendiculaire aux rides augmente, l'angle de contact perpendiculaire décroît tandis que l'angle de contact parallèle reste constant à 120°. Au contraire, en étirant de façon parallèle aux rides, l'angle de contact perpendiculaire augmente jusqu'à 142° pour 100% d'étirement ; l'angle parallèle restant le même.

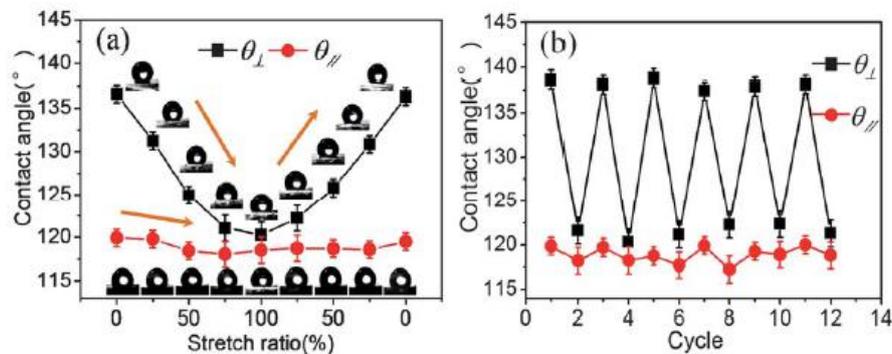


Figure 58 : Effet de l'étirement sur l'angle de contact d'une structure linéaire (g) et la répétabilité sur plusieurs cycles d'étirement (g)

b. Effet de la structuration sur le mouillage

Les structures obtenues avec le PDMS, par contrainte osmotique ou mécanique, présentent rapport A/λ autour de $0,1 < 1/3$ et ne permettent donc pas de créer des surfaces super-hydrophobes. Nous avons cependant observé l'état de Cassie-Baxter (angle autour de 180°) lorsque nous avons formé une micro et nanostructure par plasma microonde (figure 33, partie 1). Le rapport A/λ était alors autour de 0,4. Ce procédé de fabrication de rides n'a pas été étudié plus en détail par manque de temps mais pourrait se révéler être intéressant dans diverses applications.

a. Effet de l'étirement

Nous avons tout d'abord étudié un échantillon de PDMS ridé par un traitement UVO auquel nous avons fait varier sa longueur d'onde au repos en l'étirant. Sa longueur d'onde est mesurée par microscope optique à chaque étirement. Les résultats sont exposés sur la figure 59.

Nous pouvons remarquer que l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde : nous nous rapprochons de l'angle de contact obtenu après traitement UVO sur une surface plane qui se situe autour de 50° . En étirant, la longueur d'onde augmente mais l'amplitude des rides diminue également, donc la rugosité du film diminue. Nous avons ici un comportement anti-Wenzel où nous constatons une diminution de l'angle de contact corrélée à une diminution de la rugosité pour une surface hydrophile ($\theta_{\text{local}} < 90^\circ$)¹⁹⁰.

¹⁹⁰ Roughness effects on contact angle measurements, B. J. Ryan and K. M. Poduska, American Journal of Physics, 2008, 76, 1074

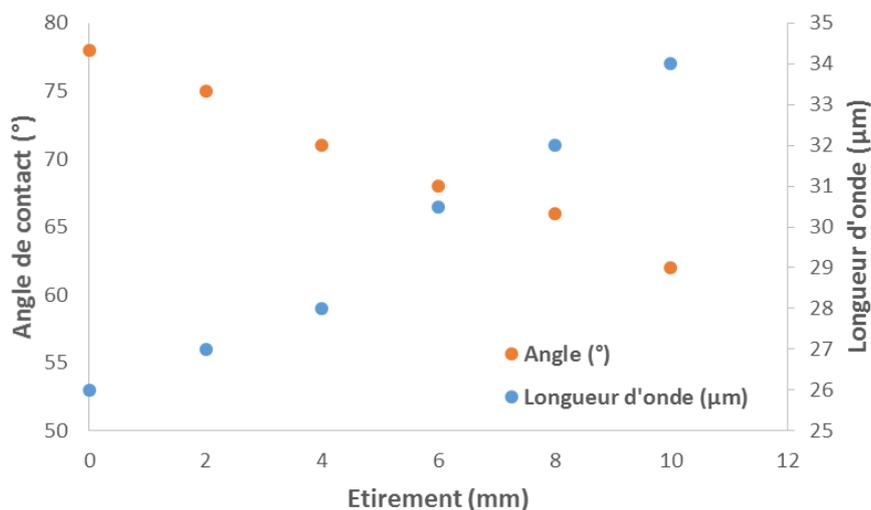


Figure 59 : Influence de la longueur d'onde sur l'angle de contact

b. Effet de la structuration linéaire

Nous avons vu précédemment, que lorsqu'un traitement plasma était effectué sur un PDMS, celui-ci devenait très hydrophile. Néanmoins, lorsque l'échantillon est étiré puis flambé, l'effet du plasma n'est plus le même comme nous pouvons le voir sur la [figure 60](#).

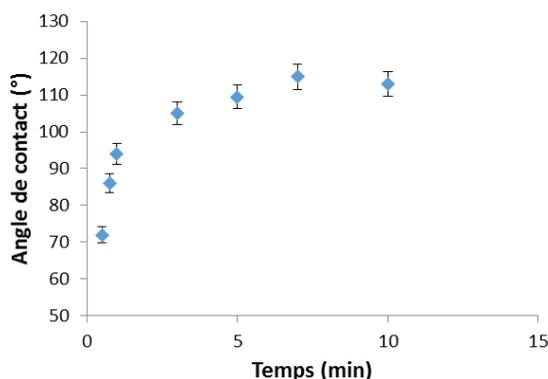


Figure 60 : Effet du temps de traitement plasma (50W) sur l'angle de contact d'une structure ridée

Les mesures sont réalisées juste après flambage (et donc traitement plasma) afin d'éviter le phénomène du « retour » à l'hydrophobie au cours du temps.

Nous constatons une augmentation importante de l'angle de contact avec le temps de plasma. La couche de silice créée à la surface (superhydrophile) va se craqueler d'autant plus, lors du flambage (phase de contraction du substrat), qu'elle est importante (temps longs). Ce qui va induire très rapidement la migration des bas poids moléculaires hydrophobes à la surface, qui associés à une rugosité plus importante, va faire croître l'angle de contact au-delà de la valeur du PDMS non structuré.

L'hystérèse a également été mesurée. Elle s'avère être à peu près constante ([figure 61](#)).

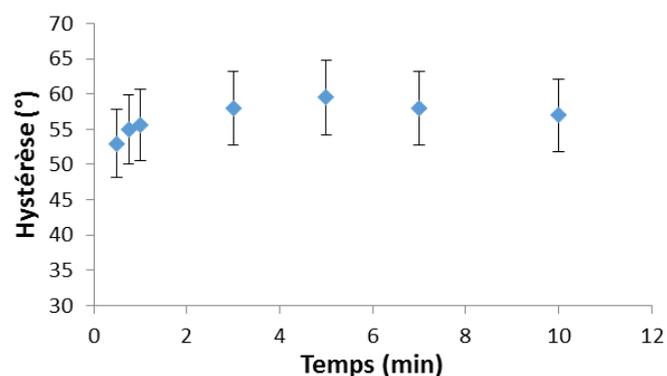


Figure 61 : Effet du temps de traitement plasma (50W) sur l'hystérèse d'une structure ridée

Le $\Delta\theta$ est très élevé, suggérant une hétérogénéité physique et chimique importante due à la présence des rides et de zones à la fois hydrophiles (silice) et hydrophobes (PDMS).

Si nous procédons à un recuit thermique de ces échantillons, tous retrouvent le même angle final de contact (figure 62).

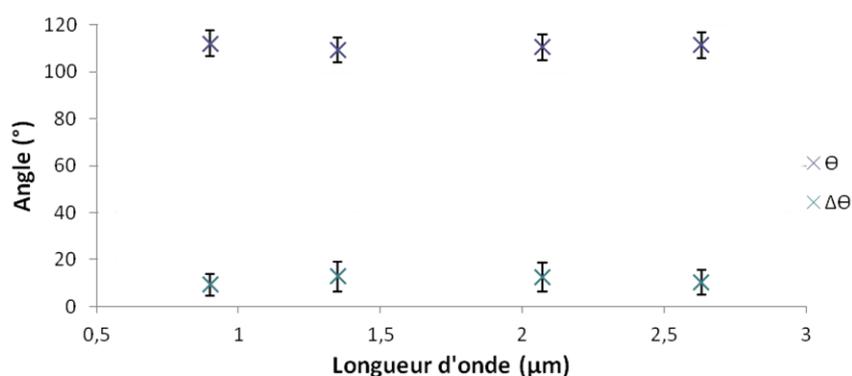


Figure 62 : Structures linéaires ayant subi un traitement thermique de 48h à 130°C

Un échantillon non ridé donnait un angle de contact de 95° après traitement thermique (chapitre 1 figure 10). Ici, l'angle est d'environ 110°. Cette augmentation de l'angle est liée d'une part à une augmentation de la rugosité et d'autre part, au stress mécanique important que subissent les échantillons ridés, qui provoque certainement, une remontée des bas poids moléculaires plus importante. Nous obtenons alors à l'angle classique pour du PDMS brut. Nous constatons également que l'hystérèse a fortement diminué attestant d'une homogénéité chimique de l'échantillon.

c. Structures patchy

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, nous pouvons facilement créer des surfaces de PDMS aléatoires remplies de NPs de silice. Ces surfaces présentent un côté très hétérogène à l'échelle micrométrique alternant des zones hydrophiles et hydrophobes, pouvant être exploité dans diverses applications notamment dans le domaine des surfaces antibactériennes (ce travail est confidentiel et ne sera pas exposé ici).

Une étude de mouillage de ces systèmes a été réalisée et est présentée sur la figure 63.

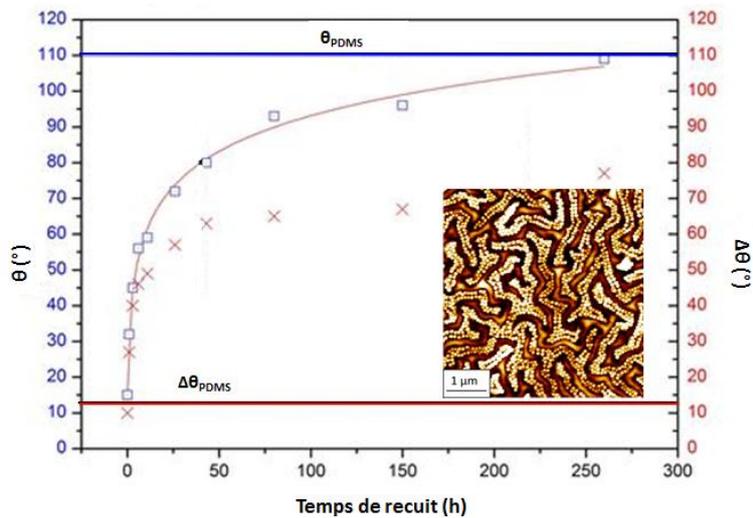


Figure 63 : Evolution de θ et $\Delta\theta$ d'un PDMS aléatoire + NPs SiO₂ recuit à 90°C en fonction du temps

Juste après traitement plasma et spin-coating, la surface présente un caractère très hydrophile. Lorsqu'un recuit est effectué, le PDMS retourne à son état hydrophobe alors que les billes de silices restent hydrophiles ce qui permet d'avoir une forte hétérogénéité chimique caractérisée par une grande hystérèse.

Nous constatons en effet qu'après environ 50h de recuit, l'angle à l'avancée se rapproche des 110° (ligne bleue). La valeur de l'hystérèse, quant à elle, augmente jusqu'à environ $\Delta\theta=70^\circ$, soit environ 50° de plus que pour un PDMS naturel (ligne rouge). Cette très grande valeur dénote une surface qui devient de plus en plus hétérogène à l'échelle des rides, avec des zones hydrophiles et dures (NPs de silice) et des zones hydrophobes et molles (PDMS).

Un greffage sélectif de polyélectrolytes ou de silanes par exemple, sur les NPs de silice pourrait exacerber encore plus l'hétérogénéité de l'échantillon à l'échelle submicrométrique.

II. Structures métalliques « patchy »

Lors de la formation de NPs sur le PDMS, deux zones bien distinctes, inhomogènes chimiquement et physiquement, apparaissent alors : la matrice de PDMS et les NP métalliques. Il est alors possible d'envisager un greffage sélectif de ces zones en utilisant la chimie des thiols sur l'or ou l'argent et celle des silanes sur le PDMS libre, comme le montre la figure 64.

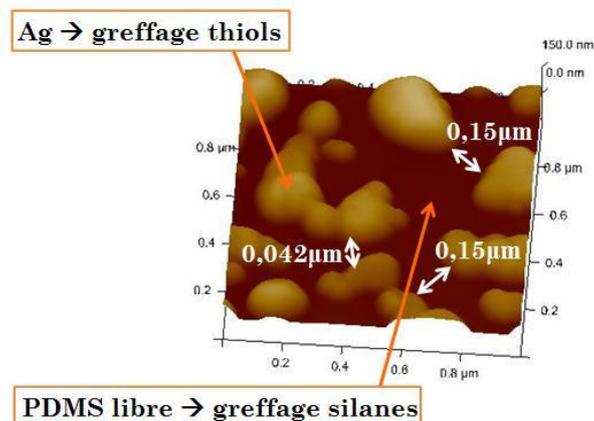


Figure 64 : Image AFM 3D d'une structure Ag/PDMS hétérogène montrant distinctement la séparation entre mer de PDMS et îlots d'argent

i. Protocole expérimental

Le greffage de trois thiols différents sur le métal en surface du PDMS a été étudié :

- Le 1-octadecanethiol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ (ODT)
- Le 3-mercaptopropionique acid $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ (MPA)
- Le 11-mercaptoundecanoic acid $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$ (MUA)

Toutes les solutions de greffage sont concentrées à 0,1M dans de l'éthanol absolu (qui doit être exempt de toutes traces d'eau). Les surfaces sont plongées directement dans la solution pendant une nuit. Elles sont ensuite rincées avec de l'éthanol absolu et séchées à l'azote.

ii. Caractérisations du mouillage sur surface recouverte d'argent

Les premiers échantillons réalisés sont des surfaces de PDMS recouvertes de 15nm d'argent. Les angles à l'avancée θ_a et au recul θ_r ont été mesurés directement après le greffage et sont indiqués sur le **tableau 1**.

Tableau 1 : Comparaisons des angles de contact à l'avancée et au recul sur plusieurs expériences de greffage de thiols sur PDMS + argent

	PDMS	PDMS 15Ag	PDMS 15Ag 95°C-1h	PDMS 15Ag Greffé			PDMS 15Ag Greffé et recuit		
				ODT	MPA	MUA	ODT	MPA	MUA
θ_a (°)	117	116	116	108	56	106	116		110
θ_r (°)	101	<20	93	86	<20	<30	86	Non mesurés	64
$\Delta\theta$ (°)	16	>90	23	22	>40	>70	30		46

Observons la dernière ligne de ce tableau. Le premier encadré rouge met en évidence l'évolution de l'hétérogénéité de la surface de PDMS en fonction du traitement effectué. Nous remarquons que lorsqu'une couche de 15nm d'argent est déposée, le $\Delta\theta$ augmente fortement passant de 16° à plus de 90°. Nous expliquons ce changement par la présence des NPs d'argent hydrophile en surface qui rendent la surface hétérogène physiquement et chimiquement (figure 64). L'angle d'avancée, quant à lui, ne varie quasiment pas du fait que le PDMS recouvre la plus grande partie de la surface. Lorsque l'échantillon est recuit, nous constatons une diminution importante du $\Delta\theta$ sans doute causée par une pollution dans le four ou par l'adsorption de bas poids moléculaires sur la surface hydrophile des NPs.

Observons maintenant le second encadré bleu mettant en évidence le greffage sur le PDMS non recuit. Tout d'abord pour le greffage du thiol hydrophobe, nous constatons une augmentation importante du $\Delta\theta$ qui passe de plus de 90° à 22°. Cette nette augmentation confirme le greffage entraînant une homogénéisation hydrophobe de la surface par les chaînes aliphatiques et une chute de l'hystérèse. Ensuite, pour le greffage des thiols hydrophile, nous constatons une différence importante entre MPA et MUA au niveau de l'angle d'avancée. Le MPA possède une chaîne carbonée courte (deux groupements CH_2) comparativement à MUA (dix groupements CH_2), tous deux possédant le même groupe fonctionnel $-\text{COOH}$.

Sur surface d'argent plane (comme une couche d'argent sur verre par exemple), l'auto-assemblage de MUA serait plus homogène que pour le MPA donnant un angle à l'avancée plus bas. Or ici, c'est l'inverse que nous observons ($\theta_{a,MPA} < \theta_{a,MUA}$) suggérant que le greffage du MUA n'a pas fonctionné contrairement au MPA. Ceci peut être expliqué soit par une erreur de manipulation soit par l'encombrement stérique qui est plus important pour MUA (dû à la longueur de sa chaîne carbonée) empêchant un greffage correct. Les valeurs de θ_r étant trop basses pour être mesurées pour les deux thiols, la valeur de $\Delta\theta$ est principalement contrôlée par celle de l'angle à l'avancée et nous ne pouvons pas tirer de conclusions de ces valeurs si ce n'est qu'elles montrent une hétérogénéité de surface importante (comme c'est le cas pour la surface non greffée).

Pour finir, observons l'encadré vert présentant les caractéristiques de mouillage des surfaces précédentes après recuit. Nous constatons une augmentation des valeurs de θ_a et θ_r quel que ce soit le thiol greffé (hydrophile ou hydrophobe). Nous avons vu précédemment que le recuit permettait aux îlots d'argent de se regrouper entre eux. Nous pouvons penser que cet effet peut occasionner une perte en quantité moyenne de thiols greffés engendrant le rapprochement des valeurs θ_a et θ_r des échantillons greffés de celles des échantillons non greffés. Un effet lié à la stabilité thermique des thiols n'est pas à exclure non plus.

Dans le futur, un greffage des thiols après traitement thermique sera réalisé.

iii. Caractérisations du mouillage sur surface recouverte d'or

Une expérience similaire a été réalisée sur des surfaces recouvertes de 15nm d'or.

Tableau 2 : Angle de contact du PDMS recouvert de 15nm d'or chauffé ou non 16h à 130°C

	θ (°)	$\Delta\theta$ (°)
PDMS + 15nm Au	109	39
PDMS + 15nm Au chauffé 16h à 130°C	109	23

Comme nous le constatons dans le [tableau 2](#), l'angle de contact du PDMS recouvert de 15nm d'or est de 109° avec une hystérèse d'environ 39°. L'angle de contact du PDMS non traité étant autour de 112° avec un $\Delta\theta$ de 20°, nous constatons une augmentation de l'hystérèse non négligeable que nous expliquons par la présence des NPs d'or hydrophile en surface et donc une augmentation de l'hétérogénéité physique et chimique comme c'est le cas pour l'argent. Cependant cette augmentation du $\Delta\theta$ est moins importante que celle que nous avons pu observer dans le cas de l'argent ([tableau 1](#)) où nous notions un $\Delta\theta$ supérieur à 90°. Ceci est expliqué par le fait que les NPs d'or plongent plus rapidement dans le PDMS comparé aux NPs d'argent comme nous l'avons vu dans le [chapitre 5.II.ii.b](#).

Nous avons fait subir à cet échantillon un recuit de 16h à 130°C. Comme nous pouvons le voir sur les images AFM ([annexes 2.7](#)), le recuit à cette température n'est pas suffisant pour faire émerger les plots d'or. Au contraire il permet au PDMS de mouiller la surface et la recouvre entièrement comme nous pouvons le voir grâce sur l'image de phase. Cela se traduit par une diminution de l'hétérogénéité de la surface et donc une diminution de l'angle d'hystérèse qui passe à 23°C.

Le greffage d'un thiol hydrophile a été réalisé afin de confirmer les hypothèses précédentes. Lorsque 15nm d'or sont évaporés sur du PDMS, quelques nanoparticules sont bel et bien présentes à sa surface, puis, lorsqu'un recuit est réalisé, celles-ci passent sous le PDMS. Le thiol utilisé est le 11-

mercaptoundecanoic acid $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$ (MUA). Il est greffé selon le protocole décrit précédemment. Les résultats de mouillage sont présentés sur le [tableau 3](#).

Tableau 3 : Angle de contact du PDMS recouvert de 15nm d'or auquel on a greffé du MUA chauffé ou non 16h à 130°C

	θ (°)	$\Delta\theta$ (°)
PDMS + 15nm Au (greffage MUA)	76	>64
PDMS + 15nm Au (greffage MUA chauffé 16h à 130°C)	113	23

Nous obtenons alors un angle $\theta_a=76^\circ\text{C}$, bien plus bas que celui obtenu sans greffage (109°) pour le PDMS recouvert de 15nm d'or greffé avec du MUA ce qui confirme un greffage correct. De plus l'angle d'hystérèse passe de 39° à plus de 64°C grâce à l'augmentation de l'hétérogénéité chimique de la surface induite par le greffage du thiol hydrophile. Lorsque cette surface est recuite 16h à 130° , l'angle de contact augmente brutalement et passe à 113°C , l'angle d'hystérèse quant à lui passe à 23°C . L'hypothèse selon laquelle le PDMS recouvre les plots d'or semble être la bonne puisque nous retrouvons les caractéristiques de mouillage d'un PDMS brut.

Une autre expérience a été réalisée en faisant varier le moment du recuit afin de voir si celui-ci avait une influence sur la façon dont les NPs d'or s'agençaient à la surface. Trois autres échantillons recouverts de 15nm d'or ont alors été fabriqués :

- PDMS + (3nm Au chauffé 16h à 130°C)x5
- PDMS + (3nm Au)x5 chauffé 16h à 130°
- PDMS + (3nmAu)x2 chauffé 16h à 130°C + (3nm Au)x3 chauffé 16h à 130°C

Les résultats de mouillage sont donnés dans le [tableau 4](#).

Tableau 4 : Angle de contact et d'hystérèse selon l'état du PDMS

Etat PDMS	Angle de contact (°)	Angle hystérèse (°)
PDMS brut	110	15
PDMS + 15nm Au	109	39
PDMS + 15nm Au recuit 16h à 130°C	108	23
PDMS + (3nm Au)x5 recuit 16h à 130°C	108	15
PDMS + (3nm Au)x2 recuit 16h à 130°C + (3nm Au)x3 recuit 16h à 130°C	106	17
PDMS + (3nm Au recuit 16h à 130°C)x5	110	26

Nous remarquons que les variations que ce soit au niveau de l'angle de contact ou de l'angle d'hystérèse ne sont pas très importantes. Nous pouvons cependant faire quelques remarques :

- L'angle de contact reste constant autour de 108° attestant que le PDMS recouvre l'or.
- Le fait d'évaporer les 15nm d'or en cinq fois au lieu d'une seule, semble permettre à la surface d'être plus homogène lors du recuit ($\Delta\theta=15^\circ$ au lieu de 23°). Nous pouvons émettre l'hypothèse

que lorsque nous évaporons en plusieurs fois, nous laissons le temps à chaque fois aux NPs de passer sous le PDMS ce qui rend la surface plus homogène.

- Le fait de recuire les échantillons entre les évaporations augmente l'hystérèse : de 15° lorsqu'un seul recuit est effectué à la fin, à 17 ° lorsqu'un recuit intermédiaire et un recuit final sont effectués, à 26° les recuits sont faits à chaque étape. L'explication la plus probable est que nous apportons plus d'énergie au système en chauffant d'avantage et donc nous permettons aux NPs d'être davantage « formées ». Comme nous l'avons vu précédemment, cela implique l'augmentation de la rugosité de la surface et donc une augmentation de l'hétérogénéité.

Conclusion

Cette partie nous a permis de mettre en évidence les propriétés optiques et de mouillage des structures que nous avons formé tout au long de cette thèse.

Les structures obtenues par flambage sur le PDMS présentent des amplitudes trop faibles pour pouvoir avoir des propriétés optiques intéressantes. Cependant, si nous arrivions à augmenter le rapport λ/A , nous pourrions sans doute facilement moduler facilement le spectre optique. Les structures obtenues par flambage sur le PS nous ont donnés des résultats prometteurs avec une augmentation de la transmission significative dans le visible. Une étude approfondie pourrait être envisagée afin de mettre en évidence la structure de la surface et son spectre.

Nous avons ensuite vu qu'il était possible de moduler facilement le spectre de transmission en contrôlant la forme, la quantité et la taille de NPs d'or qu'elles soient préformées ou synthétiser in situ.

La nouvelle méthode de formation de NPs en utilisant un substrat PDMS, mise en place dans la partie 2 et permettant de contrôler la forme, la distribution et la taille des NPs formées, nous donne des résultats encourageants. En effet, les spectres en transmission obtenus sont facilement modulables et semblables à ceux obtenus sur le verre. De plus, l'utilisation du PDMS en tant que support à la création de NPs métalliques présente de nombreux avantages : les NPs se forment à température ambiante, la température des recuits effectués afin de contrôler la distribution et taille des NPs sont réalisés à température beaucoup plus faible que sur verre et le côté « élastique » du PDMS pourrait permettre de faire varier facilement et de façon modulable en temps réel la densité des NPs et donc le spectre optique.

Dans une seconde partie, nous avons vu que la structuration avait un effet important sur les propriétés de mouillage. Cependant, la plupart des structures formées lors de cette thèse présentant une faible amplitude et une grande longueur d'onde (rapport A/λ proche de 0,1) peu d'effet sur le mouillage ont été observé. La création de structures avec un rapport A/λ plus important pourrait permettre de former par la suite des surfaces superhydrophobes modulables en temps réel.

Pour finir, nous nous sommes particulièrement attachés à former des structures hétérogènes à l'échelle micrométrique pour des applications antibactériennes que ce soit par inclusion de NPs à la surface ou par formation de NPs in situ. Les résultats obtenus présentant une grande hystérèse de mouillage sont encourageants.

Conclusions générales

Dans ce travail de thèse, nous avons mis en évidence le potentiel du PDMS comme substrat fonctionnel dans le domaine de l'optique et du mouillage.

Dans une **première partie**, nous avons tout d'abord présenté le PDMS, élastomère transparent et déformable réversiblement, et réalisé des caractérisations à la suite d'un traitement plasma O_2 , largement utilisé dans ces travaux. Nous avons vu, grâce à une étude XPS notamment, que ce traitement permettait la formation d'une couche rigide présentant un gradient de composition (passant de la silice au PDMS) d'épaisseur croissante avec le temps de traitement. Nous avons ensuite développé des surfaces de PDMS et de PS ridées à l'aide d'instabilités de flambage. Grâce à un traitement plasma O_2 ou UVO, une couche rigide a pu être créée sur le substrat utilisé. Ainsi, en fonction de l'épaisseur et de la rigidité de cette croûte, contrôlées par le temps et la puissance du traitement, de la compression appliquée et, dans le cas de films de PS, de leur épaisseur, nous avons obtenu des structures de longueurs d'onde (λ) et d'amplitudes (A) variables et contrôlées. Différentes morphologies linéaires, aléatoires, radiales ayant une ou plusieurs périodicités, ont été obtenues.

Une fois la structuration mise en place, nous avons organisé sélectivement des nano-objets au sein de cette texturation afin d'en moduler la physico-chimie. Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes de dépôts permettant d'organiser au mieux des NPs à la surface : le spin-coating, le dip-coating, le roll-coating, et la technique de Langmuir-Blodgett. Des résultats très prometteurs ont été obtenus en utilisant des NPs de silice. La technique du spin coating s'est révélée être la méthode la plus intéressante pour mettre les NPs dans les creux, entre les rides, car elle est rapide, reproductible, et utilise très peu de solution tout contrairement à la méthode du dip-coating, très sensible aux conditions extérieures et utilisant une quantité de solution importante. En fonction de divers paramètres (concentration de la solution, diamètres des particules, taille caractéristique de la structure, physico-chimie du substrat...), différentes organisations ont été obtenues : zig-zag, linéaire, aléatoires avec des NPs accolées ou non. La méthode Langmuir-Blodgett, quant à elle, s'est révélée être la méthode la plus intéressante pour mettre des particules sur les sommets en fonction de la pression de transfert.

Pour finir, quelques essais ont également été réalisés avec des NPs métalliques. A cause d'une très faible concentration en solution (0,05%w contre 1-2%w pour des NPs de silice) et d'une physico-chimie quelque peu différente, l'organisation au sein de la structure a été plus difficile à obtenir.

Dans une **seconde partie**, la génération in situ, par évaporation thermique, de nano-plots/nanoparticules d'or et d'argent à la surface de PDMS a été étudiée, car elles présentent des propriétés optiques intéressantes grâce à leur taille nanométrique. Cette « synthèse » à température ambiante de NPs se révèle être très intéressante parce que simple à mettre en place, peu coûteuse, rapide et adaptée à une opération automatisée. La génération de NPs est expliquée par la minimisation de l'énergie de surface totale du système lorsque les vapeurs métalliques atteignent la surface hydrophobe et « liquide » du PDMS.

Afin de mieux appréhender le phénomène de démoillage à l'état-solide, une étude concernant la formation des nanoparticules sur verre par un recuit en température a été réalisée. Nous avons vu que le démoillage est guidé par les instabilités thermodynamiques et notamment par la minimisation de l'énergie de surface totale. Le mécanisme de transport dominant est la diffusion de surface. Elle est dépendante de nombreux paramètres dont l'épaisseur, les énergies de surface et d'interfaces, la température et le temps de recuit, l'environnement... ce qui la rend difficile à contrôler. La formation de

NPs de différentes tailles a été étudiée ainsi que la formation de structures « fractales » sur des surfaces hydrophobes et rugueuses permettant de limiter/ralentir la diffusion de surface. Ces résultats nous ont permis de comprendre l'influence des paramètres (vitesse d'évaporation, temps et température de recuit, épaisseur déposée, physico chimie du substrat...) pour transposer cette connaissance sur un substrat PDMS et de pouvoir ainsi contrôler la taille et l'organisation des NPs au sein de la matrice polymère.

Nous avons montré que l'augmentation de taille des NPs, lors du recuit, sous l'effet de la minimisation d'énergie, se faisait au détriment de l'enchevêtrement compact des chaînes de PDMS qui devait se déformer de plus en plus, induisant une pénalité élastique qui conduit les NPs à ressortir de la matrice PDMS. Un équilibre entre cette pénalité élastique et la pression d'étalement est alors obtenu.

Les observations sont similaires pour l'or et pour l'argent : plus l'épaisseur de la couche et le temps et la température du recuit augmentent, plus les NPs sont de grandes tailles. Une différence nette est par contre observée quant à la durée du traitement permettant la remontée des NPs. Nous l'expliquons par la différence d'énergie interfaciale, plus importante pour l'or, et sa densité volumique presque deux fois supérieure à celle de l'argent.

Pour finir, la physico-chimie du substrat a également une influence importante sur la formation des NPs sur PDMS. La création d'une couche rigide par plasma oxygène permet en effet une augmentation de la taille en augmentant la diffusivité de la surface.

Quelques expériences ont également été réalisées sur un substrat PS, substrat présentant des propriétés intermédiaires entre le verre et le PDMS. A température ambiante, il se comporte comme du verre, permettant la formation d'un film métallique continu. Chauffé à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, il devient liquide. Des NPs d'or, impossibles à obtenir sur verre à cette température, se forment alors.

Cette « synthèse », in situ, de NPs dans le PDMS à température ambiante présente un avantage certain qui devrait permettre, dans l'avenir, le développement d'applications plasmoniques.

Dans une **troisième partie**, nous avons caractérisé les différentes surfaces obtenues d'un point de vue optique et/ou de mouillage.

Les structures radiales obtenues par flambage sur le PS nous ont donnés des résultats prometteurs avec une augmentation significative de la transmission dans le visible concomitante à une diminution de la réflexion. Un décalage de la longueur d'onde du creux de transmission a été observé, expliqué par un changement de la longueur caractéristique des structures, contrôlée par l'épaisseur du PS et de la couche rigide formée par UVO. De même, nous avons pu montrer que l'augmentation de la transmission était liée à l'augmentation de l'amplitude des rides.

Nous avons ensuite étudié la réponse optique de NPs métalliques, caractérisée par une bande d'absorption due à l'excitation collective des électrons de conduction au sein des NPs (résonance plasmon). Afin de bien comprendre les réponses optiques obtenues sur les surfaces de verre et de PDMS recouvertes de NPs, nous avons tout d'abord étudié la réponse de NPs de taille et de morphologie déterminée et fait quelques simulations. Celles-ci ont montré qu'à des faibles concentrations, les NPs se comportaient comme des NPs isolées : un seul creux de transmission est observé correspondant à la résonance plasmon des NPs. Au contrario, pour des grandes concentrations, les particules interagissent entre elles et nous observons un élargissement du creux ainsi que l'apparition d'autres creux dus à différents couplages entre

les particules. De plus, en accord avec nos expériences, plus la concentration augmente, plus le spectre est décalé vers le rouge.

Nous avons également observé la différence obtenue lors d'un dépôt sur verre et sur PDMS. Alors que sur verre, nous obtenons un spectre caractéristique d'un film continu ; sur PDMS, celui-ci change de forme en se rapprochant du spectre obtenu lors des simulations de NPs isolées avec un creux très large attestant d'une forte polydispersité. La modulation de ces spectres par la modification de divers paramètres, sur verre puis sur PDMS, a alors été étudiée plus en détails.

Sur verre, on observe qu'un recuit, à température assez élevée (300°C), permet la rupture du film avec l'obtention d'un spectre caractéristique de NPs. Plusieurs paramètres (épaisseur du film, temps/température du recuit, réalisation d'une trempe ou d'un dépôt en plusieurs étapes) ont été modifiés afin de faire varier la taille et l'organisation des NPs à la surface. Nous avons montré qu'une vitesse d'évaporation lente et/ou un recuit important permettait de former des NPs plus homogène en taille. Les structures fractales, obtenues par modification de l'hydrophilie de la surface, ont montré des spectres caractéristiques ne présentant pas de résonance spécifique. Les mesures réalisées sur un gradient d'hydrophobicité montrent bien l'évolution des spectres obtenus entre une surface constituée de NPs distinctes et une structure fractale.

Sur PDMS, juste après dépôt, nous obtenons des spectres larges, caractéristiques de l'agglomération de particules très polydisperses. Le recuit permet l'affinement du creux et un décalage vers le bleu attestant de la formation de NPs plus monodisperses et séparées par une plus grande distance interparticulaire. Un décalage similaire est observé lorsque l'évaporation est réalisée en plusieurs fois. : les grains formés sont plus petits. Lorsque le recuit n'est pas important, nous observons un spectre caractéristique de particules non dissociées, on peut alors supposer la formation d'un film plus ou moins « continu » de NPs lors de la coalescence des NPs.

Pour conclure, l'utilisation du PDMS en tant que support à la création de NPs métalliques présente notamment l'avantage de travailler dans des conditions moins énergétiques que sur substrat de verre pour obtenir les mêmes fonctions.

Pour finir, nous nous sommes intéressés rapidement aux propriétés de mouillage. Dans l'état de l'art, nous avons montré que des structures présentant un rapport $A/\lambda > 1/3$ pouvait permettre la formation de surfaces super hydrophobes (Cassie Baxter) et qu'une modulation importante de l'angle de contact avec la longueur d'onde et l'amplitude pouvait être obtenue, créant ainsi des surfaces aux propriétés modulables en temps réel. Cependant les structures générées durant ces travaux n'ont pas permis de vérifier ces hypothèses à cause d'un rapport A/λ trop petit. Néanmoins, nous avons montré que la formation de structures linéaires permettait une augmentation de l'angle de contact liée à une augmentation de la rugosité.

Nous avons également formé des structures hétérogènes à l'échelle sub-micrométrique alternant zones hydrophiles (et dures) et zones hydrophobes (et molles) par inclusion de NPs à la surface ou par formation de NPs in situ. Les résultats obtenus présentant une grande hystérèse de mouillage sont prometteurs en vue d'applications antibactériennes.

L'introduction aisée de NPs ou nanomatériaux dans le PDMS lors de sa réticulation présente un avantage non négligeable dans diverses applications.

En résumé, nous avons développé des surfaces de PDMS modèles, ridées de longueurs d'onde et d'amplitudes variables, avec un large spectre, grâce à des instabilités de flambage. Grâce à des dépôts effectués à l'aide de techniques spécifiques appropriées, nous avons décoré sélectivement la texture de ces surfaces à l'aide de NPs de silice. Par ailleurs, nous avons mis en évidence la génération in situ de NPs d'or ou d'argent à température ambiante dans la matrice de PDMS. Néanmoins, afin d'obtenir des propriétés nano-photoniques et de mouillage améliorées, nous envisageons les pistes suivantes.

Perspectives

Nous avons vu lors de ces travaux que les structures obtenues par flambage présentaient une trop faible amplitude par rapport à la longueur d'onde (A/λ petit) empêchant une exaltation suffisante du spectre optique.

Afin d'améliorer ce rapport, plusieurs voies peuvent être envisagées.

i) Tout d'abord, nous pouvons facilement envisager de venir déposer des NPs sur les sommets afin d'augmenter le rapport λ/A .

ii) Il serait également intéressant de mener une étude un peu plus approfondie concernant l'influence du temps et de la puissance du plasma sur le rapport A/λ . L'achat récent au laboratoire d'un plasma O_2 puissant permettant de réaliser des échantillons de façon nettement plus reproductible et rapide que le précédent, notamment grâce à une pression et une puissance beaucoup mieux contrôlées, devrait permettre de moduler encore plus facilement la morphologie et les paramètres (λ et A) des structures obtenues et sans doute d'obtenir des rapports A/λ plus importants. Il serait intéressant, par la suite, de réaliser des mesures XPS de divers échantillons ayant subi un traitement plasma, de puissance et de temps variables, afin de pouvoir établir une relation entre, la rigidité et l'épaisseur de la couche formée et la puissance et le temps de plasma ; puis d'utiliser ces résultats afin de mieux contrôler l'amplitude et la longueur d'onde des rides obtenues.

iii) Par ailleurs, la formation de structures ridées par traitement micro-onde ayant généré des rapports A/λ beaucoup plus important (autour de 0,4), mériterait d'être étudiée plus en détail.

iv) Pour finir, l'association de deux traitements plasma et/ou UVO consécutifs pourrait également s'avérer intéressante pour la formation de structures multi-périodiques. L'évolution des paramètres de la structure étant différente, il est possible que de plus grands rapports soient obtenus. De plus, les structures multi-périodiques nous laissent entrevoir la possibilité de créer des surfaces superhydrophiles - hydrophobes réversibles en temps réel.

L'organisation de NPs de silice au sein des structures formées ayant donné des résultats prometteurs, il serait intéressant de poursuivre cette étude avec d'autres types de NPs et notamment des NPs métalliques. L'utilisation d'une solution de NPs de plus forte concentration devrait permettre assez facilement l'obtention de résultats similaires à ceux obtenus avec de la silice. Avec la panoplie de morphologies de surface de longueur d'onde et d'amplitude contrôlées ainsi que les diverses techniques d'auto-organisation de NPs développées durant cette thèse, nous pouvons sans doute obtenir différentes organisations très intéressantes pour des applications plasmoniques.

Nous avons également vu, lors du dépôt de NPs de silice par dip-coating que le contrôle de la distance inter-particulaire des NPs au sein de la structure semblait être dicté par la répulsion

électrostatique. Une étude future pourrait s'intéresser à ce contrôle notamment en faisant varier la concentration en sels de la solution en utilisant un taux d'humidité et une température contrôlés afin d'éviter les problèmes de reproductibilité rencontrés lors de cette thèse.

Les résultats obtenus concernant la formation de NPs métallique au sein d'une matrice PDMS sont encourageants et laissent entrevoir de nombreuses possibilités de formation de NPs de taille et de forme contrôlées au sein du PDMS notamment en modifiant la surface de façon mécanique en changeant son module d'Young soit par traitement plasma, soit dépôt de multicouches polymères LbL, ou encore par simple modification du taux de réticulation de PDMS. De plus, le côté « élastique » du PDMS pourrait permettre de moduler facilement, en temps réel, la densité des NPs et donc le spectre optique.

Les structures obtenues par flambage sur le PS nous ont donnés des résultats prometteurs avec une augmentation de la transmission significative (super-transmission) dans le visible. Une étude approfondie pourrait être envisagée afin de mettre en évidence la relation entre la structure réelle de la surface et son spectre. Des simulations, tenant compte de cette structure réelle, pourraient également être réalisées pour comprendre l'origine des pics observés.

Par la suite, il est également envisagé de réaliser des mesures de fluorescence en incorporant des dyes au sein du PDMS/PS structuré. Ceci est facilement réalisable lors de l'étape de polymérisation du PDMS ou du dépôt de PS et permettrait d'étudier les effets d'exaltation de la lumière en absorption et en émission (cf introduction cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes).

Enfin, les résultats de champs proches réalisés sur des NPs enfouies dans le PDMS ont permis l'observation de figures d'interférence avec un spectre qui semble dépendre de la disposition aléatoire des NPs dans le volume. Il serait intéressant de réaliser des mesures de champ proche en les associant à une coupe structurale dans le volume et de comparer avec la théorie.

Annexes

Partie 1

Annexe 1.1 : Etude XPS pour des échantillons étirés	204
Annexe 1.2 : Détermination de λ et A (traitement UVO)	205
Annexe 1.3 : Détermination de λ et A (traitement plasma)	206
Annexe 1.4 : Formation de rides linéaires avec un traitement plasma plus puissant	208
Annexe 1.5 : Détermination de λ et A (structures aléatoires)	210
Annexe 1.6 : Dépôt de nanotubes de carbone	211

Partie 2

Annexe 2.1 : Evaporation métallique par effet Joule	212
Annexe 2.2 : Paramètres influençant la taille des grains formés sur verre par évaporation	215
Annexe 2.3 : Paramètres influençant la taille des nanoparticules formées sur verre après recuit	219
Annexe 2.4 : Modification de la surface par du perfluorooctyltriéthoxysilane (PES)	224
Annexe 2.5 : Protocole expérimental de la réalisation d'un gradient hydrophobe	226
Annexe 2.6 : Homogénéité et stabilité du recuit sur PDMS	227
Annexe 2.7 : Influence du temps et de la température de recuit (NPs d'or)	230
Annexe 2.8 : Influence du recuit sur un PDMS traité plasma	235
Annexe 2.9 : Protocole expérimental du dépôt LbL	236

Partie 3

Annexe 3.1 : Réflexion en fonction de l'épaisseur de PS	237
Annexe 3.2 : Protocole expérimental de la mesure de la transmission par une sphère intégrante	238
Annexe 3.3 : Fonctionnalisation par du CeO ₂	240
Annexe 3.4 : Dépôt LbL de couches Au@Si	241
Annexe 3.5 : Reproductibilité des évaporations métalliques sur verre et sur PDMS	243
Annexe 3.6 : Stabilité des dépôts dans le temps	246
Annexe 3.7 : Recuit à températures faibles	248
Annexe 3.8 : Influence du nettoyage de la surface	249
Annexe 3.9 : Reproductibilité du recuit	250
Annexe 3.10 : Combinaison de nanoparticules présentes dans le volume et en surface	251

Annexe 1.1 : Etude XPS pour des échantillons étirés

Des échantillons ont été réalisés à différents taux d'étirement (0, 20 et 40%) et temps de plasma (5 et 20min). Quel que soit le temps de plasma, nous remarquons que plus l'étirement est augmenté, plus le taux d'oxygène présent dans la couche augmente et plus le taux de carbone diminue. Un exemple est donné sur la [figure 1](#) pour un temps de traitement de 20 minutes.

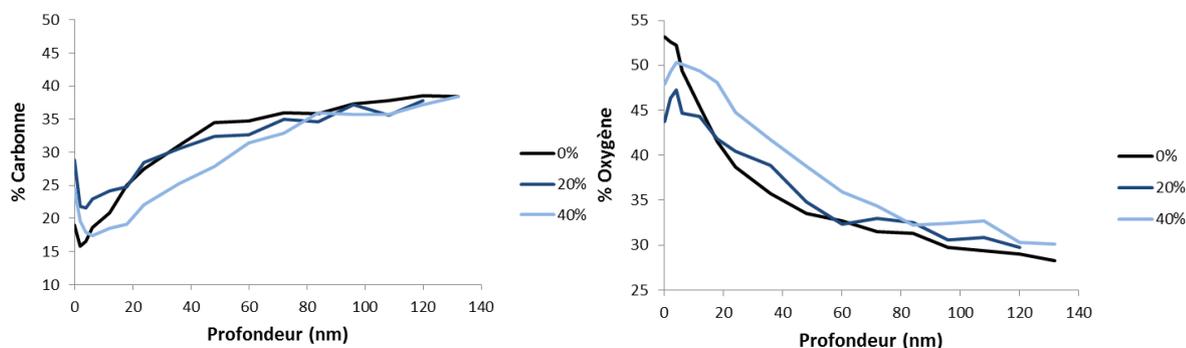


Figure 1 : Evolution du taux d'oxygène et de carbone en fonction du taux d'étirement

Cette augmentation « relative » provient du fait que, sous étirement, une plus grande surface est soumise au plasma. Nous la retrouvons ensuite dans la texture ridée du PDMS après flambage.

Nous remarquons également que le taux d'oxygène est plus élevé et le taux de carbone est plus bas sur l'échantillon qui n'a pas été étiré (0%). En fait, sur les échantillons étirés, des rides sont formées en surface ([chapitre 2](#)). Nous « observons » donc une surface non continue sur les premières dizaines de nanomètres (correspondantes à l'amplitude des rides). Les données sont donc également dépendantes de l'amplitude et de la longueur d'onde des rides formées.

Annexe 1.2 : Détermination de λ et A (traitement UVO)

A la vue de l'échelle des rides formées, les structures sont observées par microscopie optique.

Afin de déterminer la longueur d'onde, une image est prise à grande échelle (par rapport à la taille des rides) puis traitée grâce à un logiciel de traitement d'images : ImageJ. La transformée de Fourier (FFT) est ensuite effectuée. Grâce à la détermination des maximums, nous obtenons directement la longueur d'onde (figure 2). Cette mesure est répétée à trois endroits différents.

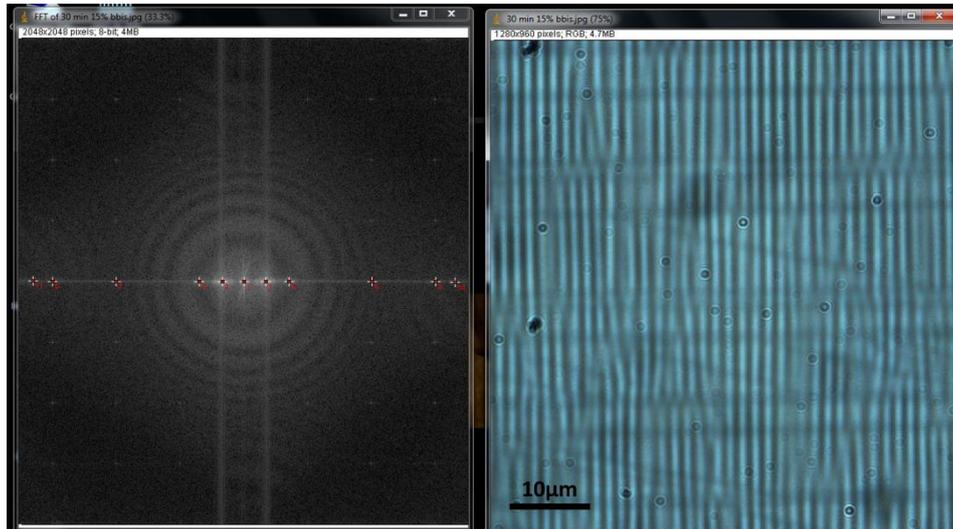


Figure 2 : FFT avec détermination des maximums (g) associée à l'image microscope (d)

Afin de déterminer l'amplitude des rides, une coupe d'une lamelle de PDMS perpendiculaire aux rides est effectuée. Ensuite, nous observons celle-ci par microscope à petite échelle et nous pouvons facilement évaluer l'amplitude grâce au logiciel de traitement ImageJ (figure 3). Cette mesure est répétée à trois endroits différents.

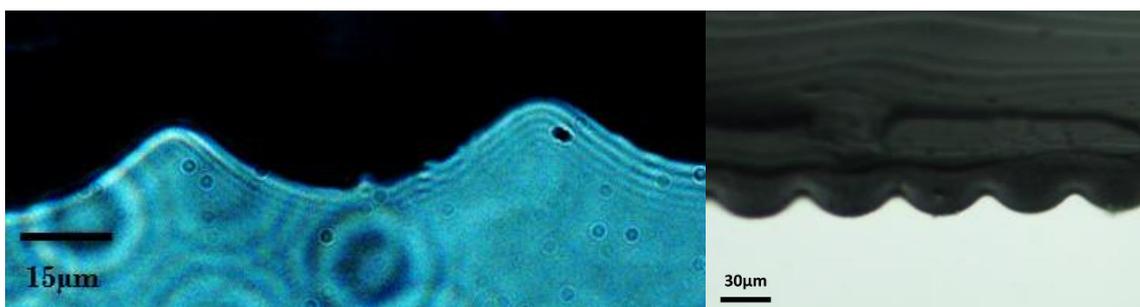


Figure 3 : Coupe perpendiculaire aux rides observées par microscope (2h UVO sous 25% étirement)

Annexe 1.3 : Détermination de λ et A (traitement plasma)

A la vue de l'échelle des rides formées, les structures sont observées par AFM, microscopie optique ou par diffraction.

Afin de déterminer la longueur d'onde, une image est prise à grande échelle (par rapport à la taille des rides) puis traitée grâce à un logiciel de traitement d'images (NanoScope Analysis ou WSxM pour les images AFM et ImageJ pour les images microscope). Comme nous l'avons vu précédemment, la transformée de Fourier (FFT) est ensuite effectuée et nous permet d'accéder directement à la longueur d'onde. Cette mesure est répétée à trois endroits différents.

La diffraction par un laser nous permet également de nous assurer rapidement d'une structuration à grande échelle (contrairement à l'AFM qui sonde la surface sur quelques dizaines de micromètres maximum). Nous utilisons la loi de Bragg pour évaluer la longueur d'onde des rides : lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon structuré à une certaine distance, il se produit un phénomène de diffraction.

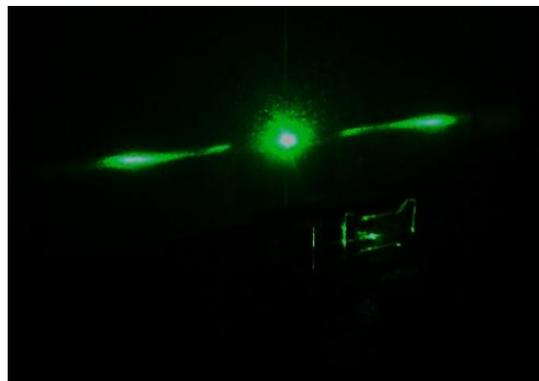


Figure 4 : Figure de diffraction d'un échantillon ridé linéairement

Comme nous le constatons sur la [figure 4](#), lorsqu'un échantillon de PDMS ridé linéairement est placé sur le porte échantillon, nous observons des tâches de diffraction, symétriques par rapport au point de rencontre O du rayon laser avec l'écran.

Nous déterminons, très facilement, la longueur d'onde de la structure par l'équation suivante : $2d \sin \theta = n\lambda$ où d est la longueur d'onde de déformation, θ l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau incident qui, dans notre cas, est de $0,543\mu\text{m}$ (avec $\tan(2\theta) = h/a$) ([figure 5](#)).

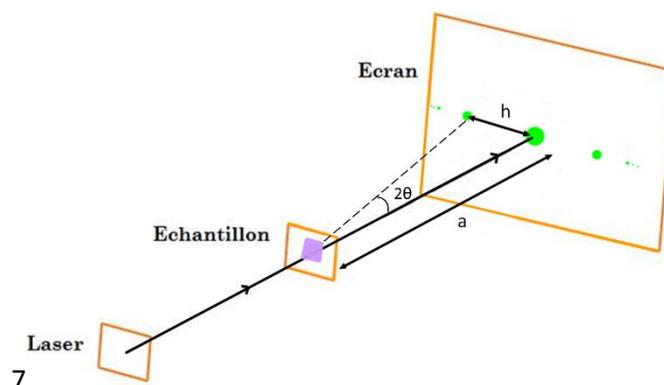


Figure 5 : Schéma expérimental de la diffraction laser d'une surface ridée de PDMS

Afin de déterminer l'amplitude des rides, une image AFM est nécessaire. Elle est prise à petite échelle (environ deux fois la longueur d'onde). Nous effectuons alors une coupe (section), perpendiculairement aux rides, qui nous permet d'accéder directement à l'amplitude (figure 5). Cette mesure est répétée à trois endroits différents.

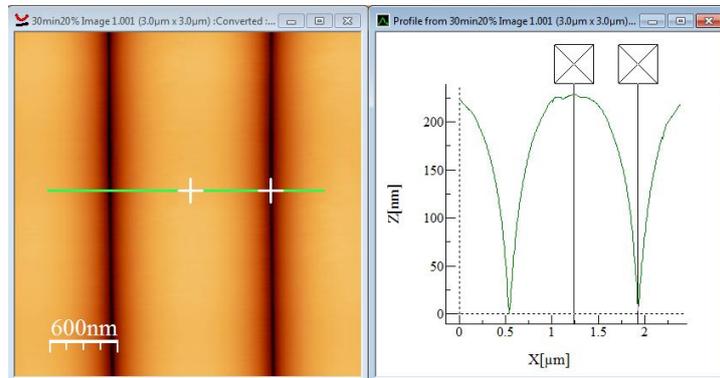


Figure 6 : Détermination de l'amplitude avec le logiciel WSxM

Annexe 1.4 : Formation de rides linéaires avec un traitement plasma plus puissant

Le plasma, utilisé ici, a une puissance réglable. Il permet de réaliser des échantillons de façon plus reproductible et beaucoup plus rapide que le précédent, notamment grâce à une pression et une puissance beaucoup mieux contrôlées.

Sa puissance maximale est de 100W. Les expériences, réalisées ici, sont faites à 30 et 50W. La reproductibilité est testée sur 9 échantillons. Nous obtenons une augmentation de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps d'exposition, comme nous l'avons observée avec le premier plasma. Cependant une différence significative de l'allure des courbes est observée et nous obtenons des longueurs d'onde et des amplitudes beaucoup plus grandes comme on peut le voir sur la **figure 7**. L'étirement utilisé ici est de 20%.

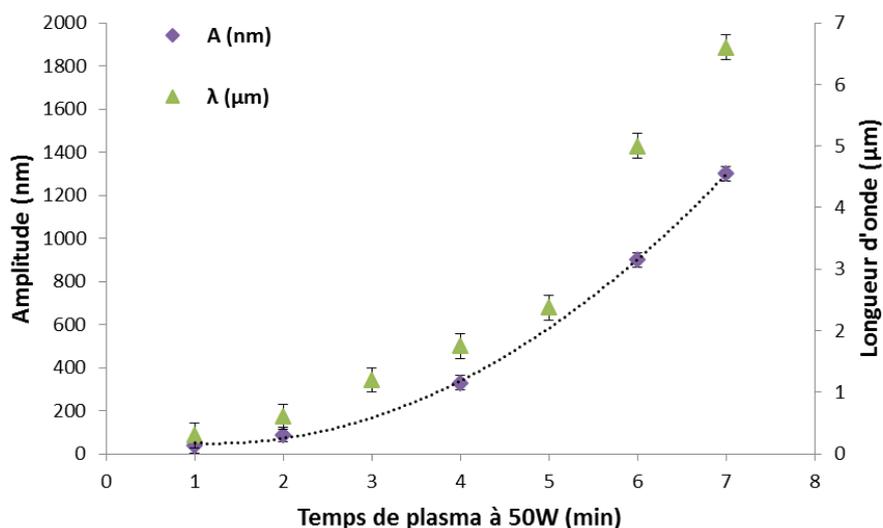


Figure 7 : Evolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du temps de plasma pour une compression de 16,7%

Nous avons vu (**chapitre 2.II.ii.b.**) qu'avec un plasma peu puissant, l'évolution de la structure était limitée, en grande partie, par l'épaisseur de la couche et que la rigidité de celle-ci n'évoluait presque pas en fonction du temps d'exposition au plasma. Ici nous constatons une augmentation de λ et A beaucoup plus importante et beaucoup plus marquée avec le temps d'exposition au plasma. Comme la puissance du plasma est augmentée, nous pouvons penser que l'épaisseur de la couche formée évolue de façon plus linéaire avec le temps et que la rigidité augmente.

En utilisant une puissance de plasma moins forte (30W), nous obtenons des rides de longueur d'onde plus faible comme nous pouvons le voir sur la **figure 8**. L'évolution avec le taux de compression est similaire à celui observé dans le **chapitre 2.II.ii.b.** : plus celui-ci augmente, plus les rides formées sont petites.

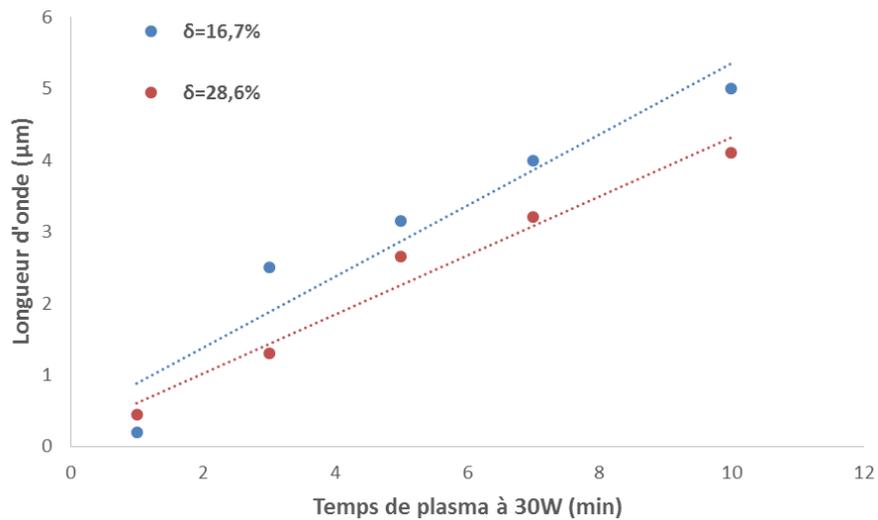


Figure 8 : Evolution de la longueur d'onde à différents taux de compression

Nous constatons également que l'augmentation de λ est un peu moins importante avec le temps d'exposition au plasma que précédemment pour une puissance de 50W (figure 7). Ici on a une évolution qui semble linéaire. Nous pouvons penser que la couche évolue (rigidité/épaisseur) de façon moins importante avec le temps de plasma.

Il serait intéressant de réaliser des mesures XPS pour différentes puissances de plasma afin de mieux comprendre les différentes évolutions observées.

Annexe 1.5 : Détermination de λ et A (structures aléatoires)

Les paramètres de la structure sont déterminés de la même façon que lorsque nous avons des rides linéaires (voir [annexe 3](#)).

Par diffraction, au lieu d'observer une ligne de tâche comme c'est le cas pour un échantillon linéaire anisotrope, nous observons un cercle concentrique autour de la tâche centrale comme nous pouvons le voir sur la [figure 9](#).

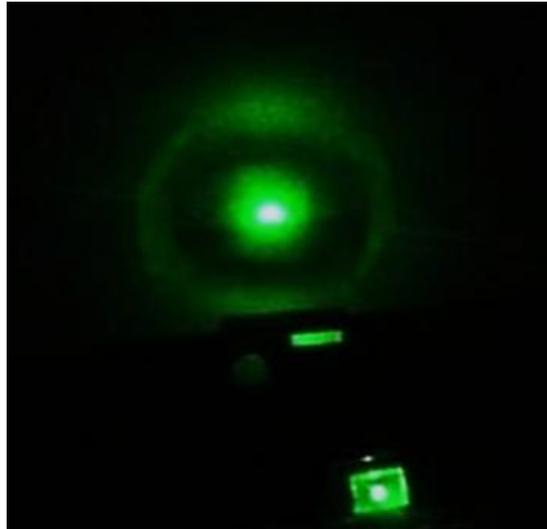


Figure 9 : Figure de diffraction d'un échantillon ridé aléatoirement

Nous observons souvent une direction privilégiée comme c'est le cas ici (cercle plus intense à certains endroits) qui peut être expliquée par la façon dont est évaporé le toluène en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la pompe. Pour avoir une réelle structure isotrope, il faudrait que l'évaporation ait lieu de manière homogène à l'intérieur de l'enceinte plasma.

Annexe 1.6 : Dépôt de nanotubes de carbone

Les nanotubes multi-parois utilisés ont été caractérisés par diffusion de la lumière. Ils ont une longueur d'environ 800nm et un diamètre de 15nm.

Le dépôt est réalisé par spin-coating. Les meilleures conditions déterminées sont les suivantes : 1000tr/min pendant 60s (+3000tr/min pendant 60s pour séchage), pH 7 et concentration à 0,1%w. Une structure présentant une faible amplitude semble permettre aux MWCNTs de mieux s'organiser sur la surface (figure 10).

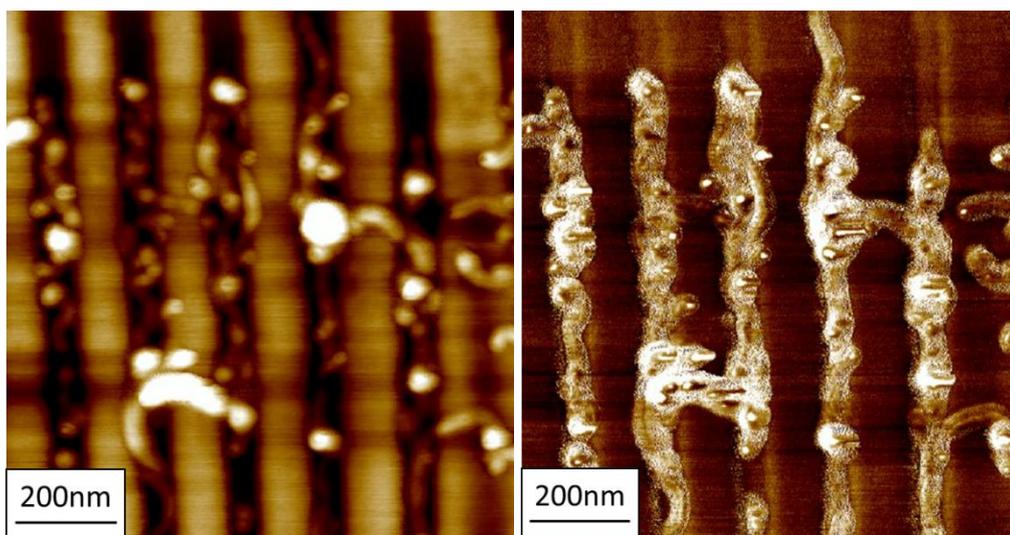


Figure 10 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (20nm) à g et en phase à d présentant des MWCNTs organisés sur une surface de PDMS $\lambda \approx 0,33\mu$ m et $A \approx 15$ nm

Ces résultats encourageants réalisés avec d'anciens nanotubes faiblement dispersés laissent entrevoir la possibilité d'organiser facilement des CNTs au sein de la structure en augmentant la concentration, la stabilité des nanotubes et/ou en faisant varier les conditions du spin-coating.

Annexe 2.1 : Evaporation métallique par effet Joule

I. Principe

Du fait de sa simplicité de mise en œuvre, le dépôt de couches minces par évaporation thermique sous vide, est aujourd'hui une technologie clé dans de multiples applications industrielles comme par exemple le traitement du verre, le dépôt décoratif, le traitement de disques, les prothèses médicales ...

Sa mise en œuvre se déroule en trois phases :

- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt ($P \approx 10^{-4}$ Pa)
- Evaporation du métal à l'aide d'un creuset chauffé à haute température
- Condensation des vapeurs métalliques sur le substrat

Phase 1 : Mise sous vide

La mise sous vide permet de se trouver dans un milieu contenant extrêmement peu de molécules. Dans ces conditions, nous évitons toute contamination extérieure et les particules métalliques peuvent atteindre directement le support sans qu'il y ait collision avec d'autres particules. La collision de différents atomes durant l'évaporation peut provoquer des réactions susceptibles de modifier la nature du dépôt souhaité. Par exemple, en présence d'oxygène, nous pouvons former des oxydes au lieu de déposer le métal tel quel. Lorsque le vide est suffisant, nous évitons ce phénomène. Par exemple, dans un vide de 10^{-4} Pa (vide dans lequel nous travaillons), une particule a un libre parcours moyen d'environ 65 m, c'est-à-dire qu'elle peut parcourir en moyenne 65 m avant de rentrer en collision avec une autre particule. A pression atmosphérique, la même particule a un libre parcours moyen d'environ 70 nm !¹⁹¹

Il faut aussi prendre en compte le fait que lorsque nous allons chauffer, les objets chauffés produisent des vapeurs parasites qui limitent la qualité du vide dans la chambre de dépôt. Il faut donc être vigilant à ce que le vide soit assez poussé avant d'évaporer.

Phase 2 : Evaporation du métal

Afin d'évaporer le contenu présent dans le creuset, nous faisons passer un fort courant dans celui-ci qui va chauffer le creuset et donc permettre l'évaporation du métal. C'est ce qui est appelé l'effet Joule.

L'énergie calorifique E (J), dégagée par un conducteur électrique de résistance R (Ω) traversé par un courant d'intensité I (A) pendant un temps t (s), est donnée par la loi de Joule :

$$E = R \times I^2 \times t$$

Plus l'intensité qui traverse le matériau est importante, plus les particules qui le constituent vont vibrer et, par conséquent, plus la température va augmenter. C'est de cette façon que le contrôle de la vitesse d'évaporation du métal est effectué. En effet, la différence entre l'énergie produite (électrique) et l'énergie d'extraction des atomes est égale à l'énergie cinétique $E_C = \frac{1}{2}mv^2$.

¹⁹¹ Technique du Vide, J. Ruste, Chapitre V, 1-26

Phase 3 : Condensation des vapeurs

Grâce au vide moléculaire effectué dans l'enceinte, les trajectoires des atomes métalliques sont rectilignes et partent en toutes directions à partir de la source d'évaporation en formant un véritable faisceau atomique. Dans le cas d'un creuset et donc d'une source plane, il y a émission préférentielle dans la direction normale au bain évaporant. Les particules dont les trajectoires rencontrent les pièces à métalliser forment le dépôt utile ; les autres passent à côté des surfaces des pièces à métalliser et se fixent sur les parois de l'enceinte ou sur les supports intérieurs que celle-ci comporte. Lorsque la surface d'une pièce ne doit être métallisée que partiellement, il suffit d'interposer un masque entre la source d'évaporation et la pièce à métalliser ; nous utilisons souvent un adhésif à cet effet.

Les molécules évaporées arrivent sur le substrat avec leur énergie cinétique initiale. Elles vont échanger cette énergie avec le substrat avant de se fixer : c'est la phase de coalescence. Lors d'un dépôt sur une surface micro-structurée complexe, il peut arriver des effets d'ombrage lorsqu'une surface du support est cachée du rayonnement unidirectionnel de la source. Dans certains systèmes, le support est monté sur un plateau qui tourne pendant le dépôt afin d'améliorer la régularité du dépôt et de limiter l'effet d'ombrage.

L'épaisseur du dépôt est contrôlée grâce à un oscillateur à quartz. Celui-ci est composé d'un monocristal de quartz d'environ 1cm de diamètre et 1mm d'épaisseur qui est soumis à un champ électrique. Il vibre à sa fréquence propre f qui est inversement proportionnelle à sa masse. Si nous déposons une couche fine sur le quartz, sa masse augmente et la fréquence f du quartz varie de Δf telle que :

$$2 \frac{\Delta f}{f} = - \frac{\Delta m}{m}$$

Nous pouvons alors facilement contrôler l'épaisseur déposée sur le substrat.¹⁹²

II. Protocole expérimental

Tous les systèmes d'évaporation sont équipés d'une chambre dans laquelle sont placées la source et la cible du dépôt, une pompe pour faire le vide et une source d'énergie pour l'évaporation (figure 11). L'évaporateur sous vide utilisé est l'Edwards Auto 306.

Le protocole expérimental utilisé lors de toutes les évaporations est le suivant :

- Nettoyage du porte-échantillons avec EtOH et mise en place des échantillons grâce à de l'adhésif double face
- Dépôt de quelques billes d'or ou d'argent dans le creuset et mise en place du porte-échantillons et de la cloche
- Lancement du vide primaire puis secondaire pendant environ 1h afin d'atteindre un vide de l'ordre de $10^{-6}/10^{-7}$ mbar
- Chauffage du creuset jusqu'à la fonte du métal par effet Joule
- Ouverture du cache pour permettre l'évaporation puis la condensation du métal sur le substrat
- Réglage de la vitesse d'évaporation en faisant varier l'intensité de chauffe du creuset
- Arrêt du dépôt lorsque l'épaisseur désirée est atteinte en replaçant le cache sur la source métallique
- Introduction de l'azote pur afin de ramener l'enceinte à pression atmosphérique

¹⁹² Dépôts par évaporation sous vide, J.J. Bessot, Techniques de l'ingénieur, 1985, Référence M1655

- Retrait des échantillons et nettoyage

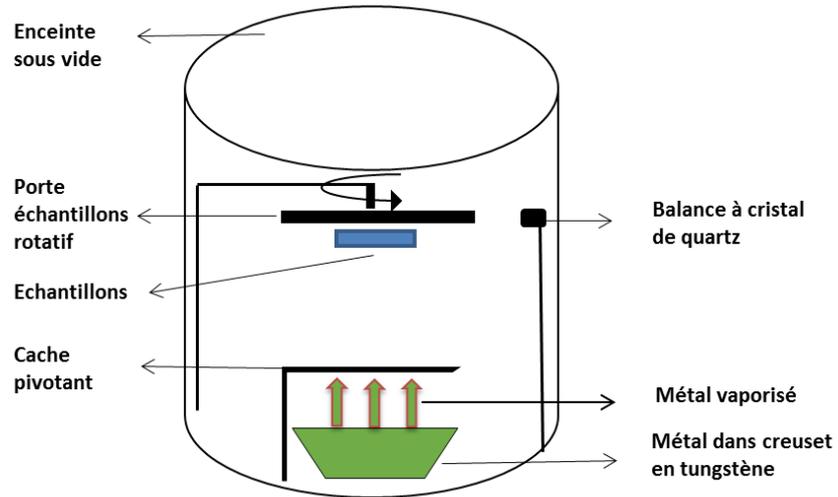


Figure 11 : Schéma d'un évaporateur thermique standard

Lors de cette thèse nous avons évaporé deux matériaux différents :

- De l'or : pureté à 99,99% en bâtonnets 3x6mm provenant de chez Neyco
- De l'argent : pureté à 99,9999% en billes provenant de chez Aldrich

Annexe 2.2 : Paramètres influençant la taille des grains formés sur verre par évaporation

I. Température du substrat

Le fait de chauffer le substrat ou non a une influence importante sur la formation du film à la surface. En effet, à températures de substrat élevées, les noyaux métalliques arrivant sur la surface fusionnent comme dans la coalescence d'un film donnant des plus grosses cristallites refermant les trous ce qui permet d'obtenir des films relativement plats. Au contraire, à basse température, des îlots larges et hauts séparés par des trous sont obtenus¹⁹³. En fait, lorsque le substrat est chauffé lors du dépôt métallique, la surface et le volume de diffusion sont augmentés. L'énergie d'activation nécessaire aux adatoms (atome isolé déposé sur une surface métallique) pour qu'ils puissent s'organiser l'un par rapport à l'autre (croissance orientée : ordre « épitaxique ») est alors apportée. Dans la littérature, nous trouvons plusieurs températures de chauffe du substrat, souvent autour de 300°C¹⁹⁴ mais aussi des températures plus basses comme 70°C ou 150°C et des températures plus hautes comme 400 ou 500 °C. Il a aussi été montré que le film commençait à devenir discontinu, avec des îlots de la taille du micron, lorsque la température est trop élevée (autour de 600°C)¹⁹⁵. L'avantage de la formation de films plats est la réduction de l'agrégation et donc la réduction de l'absorption de la lumière et par conséquent l'obtention d'une meilleure réflexion. Nous avons fait tous les dépôts à température ambiante, l'évaporateur ne permettant pas de contrôler la température des substrats. Cependant, il faut prendre en compte que lorsque nous évaporons le métal, nous chauffons à haute température et nous chauffons donc également le substrat. Plus nous allons évaporer longtemps, plus le substrat va avoir le temps de chauffer. De même lorsque nous augmentons la vitesse d'évaporation, nous augmentons la température et donc le substrat se trouvera à une température plus élevée. I. Doron-Mor et al. ont montré, qu'en évaporant à une vitesse faible entre 0,005 et 0,012 nm.s⁻¹, la température du substrat passait de 50°C, lorsqu'ils évaporaient 1nm, à 100°C, lorsqu'ils évaporaient 15nm¹⁹⁶. Ce paramètre ne peut pas être contrôlé sur notre évaporateur, mais doit être pris en considération lors de l'interprétation de nos résultats.

II. Vitesse d'évaporation du métal

Les films métalliques formés sur un substrat chauffé à haute température sont similaires à ceux formés à vitesse d'évaporation importante. R.S. Sennett et G.D. Scott¹⁹⁷ ont évaporé 18nm d'argent à deux vitesses très différentes. A la vitesse lente de 0,015nm.s⁻¹, ils obtiennent des agrégats encore bien séparés ; alors qu'en évaporant à une vitesse beaucoup plus rapide de 9nm.s⁻¹, le film obtenu est déjà continu. La vitesse d'évaporation a donc une grande importance sur la morphologie du film obtenu. A faible vitesse, les agrégats des films formés tendent à grossir en hauteur, à devenir plus épais, avant de se rassembler. Au

¹⁹³ STM study of the surface morphology of gold on mica, C. Chidsey et al., Surface Science, 1988, 200 (1), 45–66

¹⁹⁴ Influence of the layer thickness in plasmonic gold nanoparticles produced by thermal evaporation, D. Gaspar et al., Scientific Reports, 2013

¹⁹⁵ Evaporation of gold thin films on mica : effect of evaporation parameters, M. Levlin et al., Applied Surface Science, 1997, 115, 31-38

¹⁹⁶ Ultrathin Gold Island Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties, I. Doron-Mor et al., Chem. Mater., 2004, 16, 3476-3483

¹⁹⁷ The structure of Evaporated Metal Films and Their Optical Properties, R.S. Sennett, G.D. Scott, Journal of Optical Society of America, 1950, 40, 4

contraire, à vitesse d'évaporation rapide, les agrégats des films ont tendance à rester fin et à recouvrir rapidement tout le substrat. Ici, pour la plupart des expériences nous utilisons une vitesse d'évaporation lente ($2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ soit environ $0,03\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$). A cette vitesse, les atomes de gaz résiduel ont le temps de venir se piéger dans le film en formation et altèrent alors la croissance du film ce qui aboutit à la formation de grains « épais ».

Une observation similaire a été faite par M. Wanunu et al.¹⁹⁸ pour une évaporation d'or. Ils ont obtenu un film d'or discontinu en évaporant 15nm à $0,05\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Comme nous pouvons le voir sur la **figure 12**, nous obtenons des grains de diamètre plus important lorsque nous évaporons de l'or à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ plutôt qu'à $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous notons cependant que la température du substrat n'est pas prise en compte lors de cette expérience. Elle n'est certainement pas la même puisque nous chauffons plus fort mais moins longtemps à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

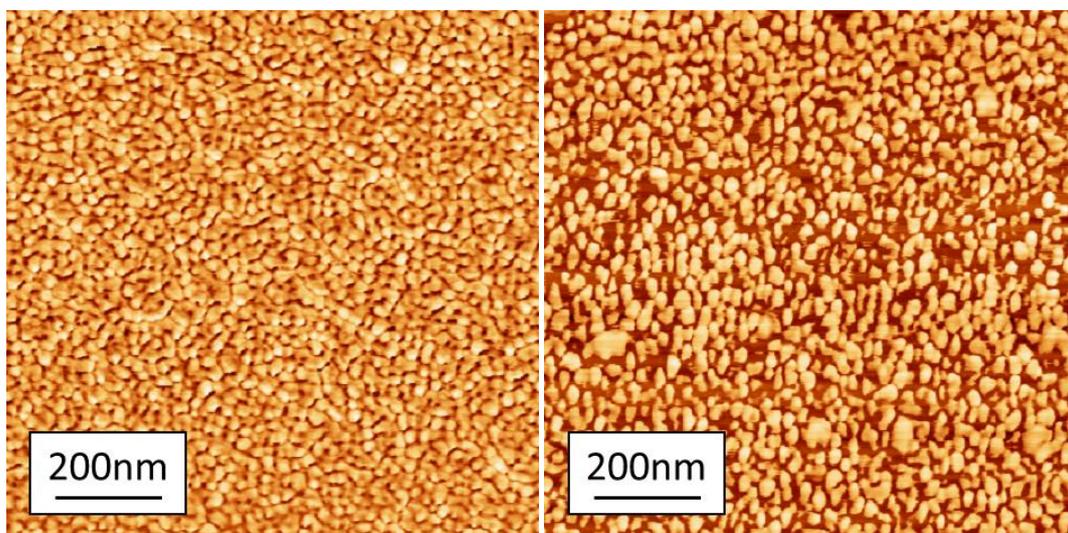


Figure 12 : Images AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) en phase de 15nm d'or évaporé sur verre à $0,5\text{nm}/\text{min}$ (g) et à $2\text{nm}/\text{min}$ (d)

III. Epaisseur du film

Comme nous pouvons le remarquer sur la **figure 13**, la taille des grains augmente avec l'épaisseur de la couche d'or : nous passons de 31nm de diamètre pour une couche de 15nm , à 55nm de diamètre pour une couche de 45nm .

¹⁹⁸ Widely-Applicable Gold Substrate for the Study of Ultrathin Overlayers, M. Wanunu et al., Journal of Americal Society, 2004, 126, 5569-5576

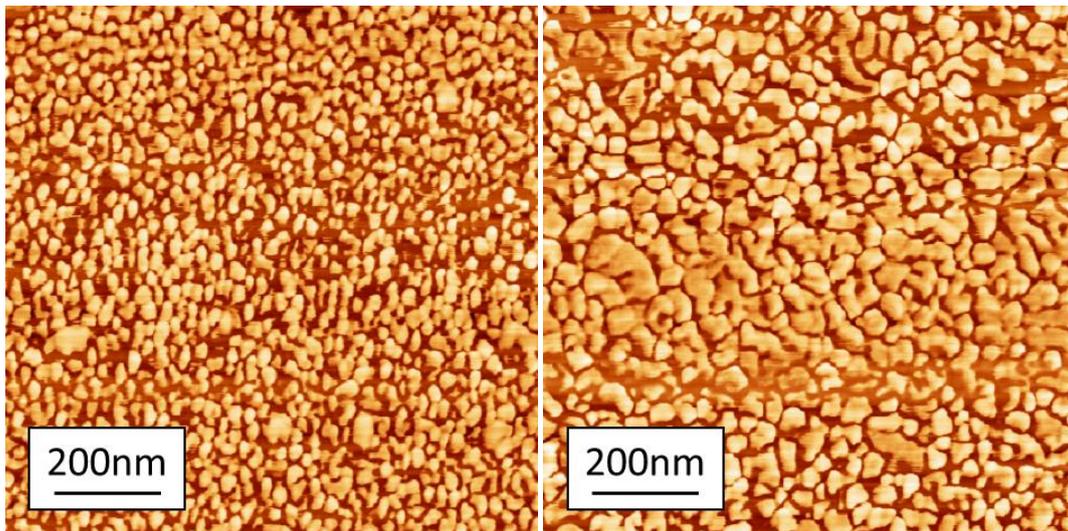


Figure 13 : Image AFM (1 μm x 1 μm) en phase de 15nm d'or (g) et 45nm (d) évaporé sur du verre

Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature. En 1950, R.S. Sennett et G.D. Scott¹⁹⁹ étudient la variation de la structure et la morphologie des films en fonction de l'épaisseur pour différents métaux : argent, or, aluminium, nickel, palladium, chrome, antimoine, cuivre. Ils montrent que l'argent et l'or ont un comportement très similaire : à mesure que le film s'épaissit, les agrégats initialement formés grossissent. Au début, ceux-ci sont bien séparés mais à partir d'environ 10nm pour l'argent et 18nm pour l'or, à vitesse d'évaporation égale, ils se rassemblent laissant juste place à quelques cracks : le film devient alors continu, il y a une chute importante de la résistivité électrique. A 2nm.min⁻¹, nous avons constaté que la limite pour obtenir un film continu se trouvait aux alentours de 10nm comme nous pouvons le voir sur la figure 14.

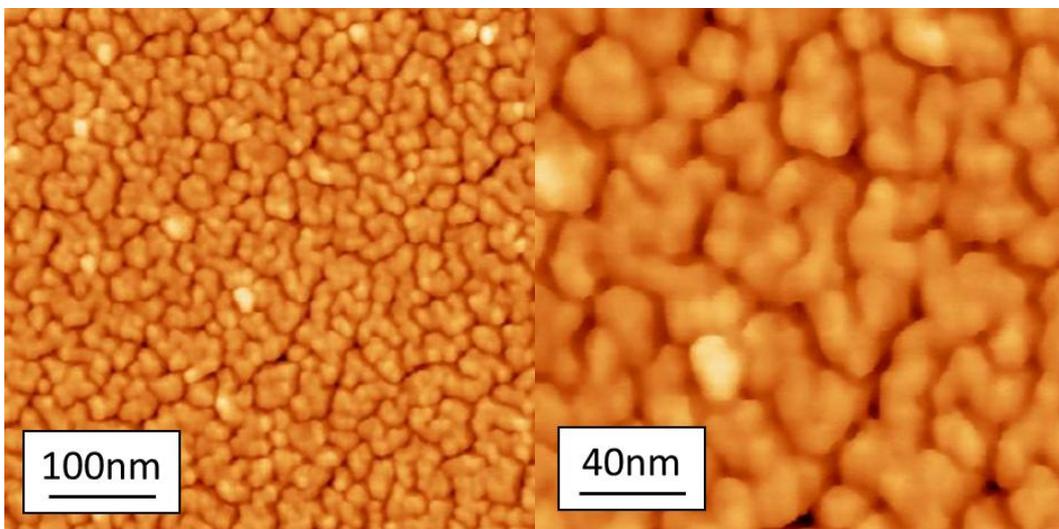


Figure 14 : Images AFM 0,5x0,5 μm (g) et 0,2x0,2 μm (d) en hauteur (échelle 10nm) de 10nm d'or évaporé sur verre à 2nm/min

M. Maqbool et T. Khan ont également montré la dépendance entre l'épaisseur d'une couche d'argent (sur substrat de verre déposée par évaporation thermique à température ambiante) et le diamètre des grains (tableau 1). Ils ont obtenus une taille de grains de 54nm de diamètre pour une épaisseur de 42nm ce qui est très similaire à la taille que nous avons obtenu avec de l'or^{200,201}. Nous notons

¹⁹⁹ The structure of Evaporated Metal Films and Their Optical Properties, R.S. Sennett et G.D. Scott, Journal of Optical Society of America, 1950, 40, 4

²⁰⁰ Surface characterization and grain size calculation of silver films deposited by thermal evaporation, M. Maqbool et T. Khan, Surface Review and Letters, 2005, 12, 759-766

également qu'A. Amaral et al. ont montré une évolution similaire pour de l'oxyde d'indium-étain (I.T.O.) déposé par évaporation thermique : quand l'épaisseur du film augmente, la taille des grains augmente.²⁰²

Tableau 1 : Evolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur d'argent déposé réalisée par M. Maqbool et T. Khan

Epaisseur (nm)	Diamètre des grains (nm)
23	40
42	54
58	67
62	69
73	70

Cette augmentation de la taille de grains est intimement liée à l'augmentation de la rugosité en fonction de l'épaisseur du film. En effet, nous constatons, grâce à l'AFM, que nous passons de 1,04nm pour un film d'or de 15nm à 1,26nm pour un film de 45nm (Rms mesurée sur des images de 5x5µm). Ceci a déjà été observé dans différents travaux et notamment par J.E. Corona et A.I. Oliva pour des films d'or. Ils ont constaté une augmentation de la rugosité allant de 0,5nm à 4,5nm pour un film allant de 5 à 40nm²⁰³.

Comme précédemment, nous notons que la température du substrat n'est pas prise en compte lors de ces expériences alors qu'elle n'est pas forcément la même puisque nous chauffons plus longtemps pour obtenir une épaisseur de 45nm que pour 15nm. Si le substrat avait été maintenu à la même température, la différence aurait sans doute été encore plus marquée.

²⁰¹ Atomic force microscopy and XRD analysis of silver films deposited by thermal evaporation, M. A. Maqbool et T. Khan, International Journal of Modern Physics B, 2006, 20 (2), 217-231

²⁰² Early stage growth structure of indium tin oxide thin films deposited by reactive thermal evaporation, A. Amaral et al., Surf. Coat. Technol., 2000, 125, 151-156

²⁰³ Morphological effects and their relation with the electrical resistivity measured during the initial stages of growth of Au/glass films, J.E. Corona, A.I. Oliva, Dept. of Appl. Phys, 2005, 204-206

Annexe 2.3 : Paramètres influençant la taille des nanoparticules formées sur verre après recuit

I. Influence de la vitesse d'évaporation

Trois évaporations ont été réalisées à différentes vitesses : 4, 2, et $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Comme nous l'avons vu précédemment, les grains formés à vitesse lente ont tendance à être plus épais que ceux formés à vitesse rapide, nous pouvons alors penser que la vitesse d'évaporation peut influencer sur la morphologie des nanoparticules obtenues après recuit.

Prenons comme exemple un recuit d'une minute à 300°C . Les surfaces obtenues sont imagées et traitées en AFM (figure 15).

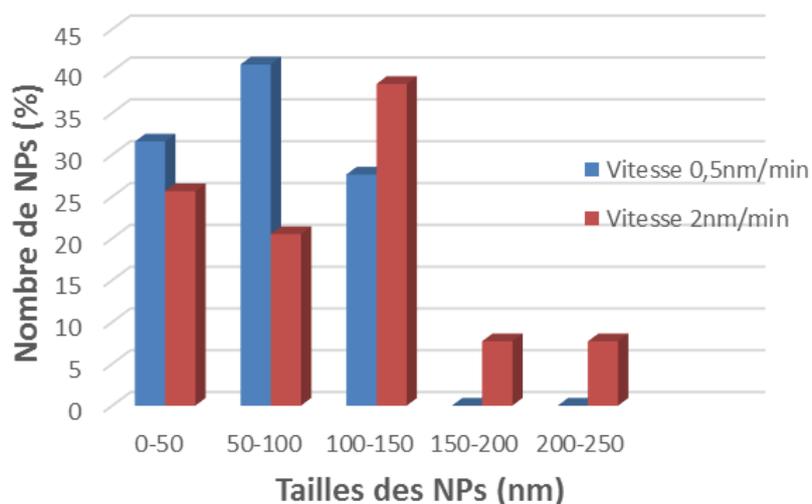
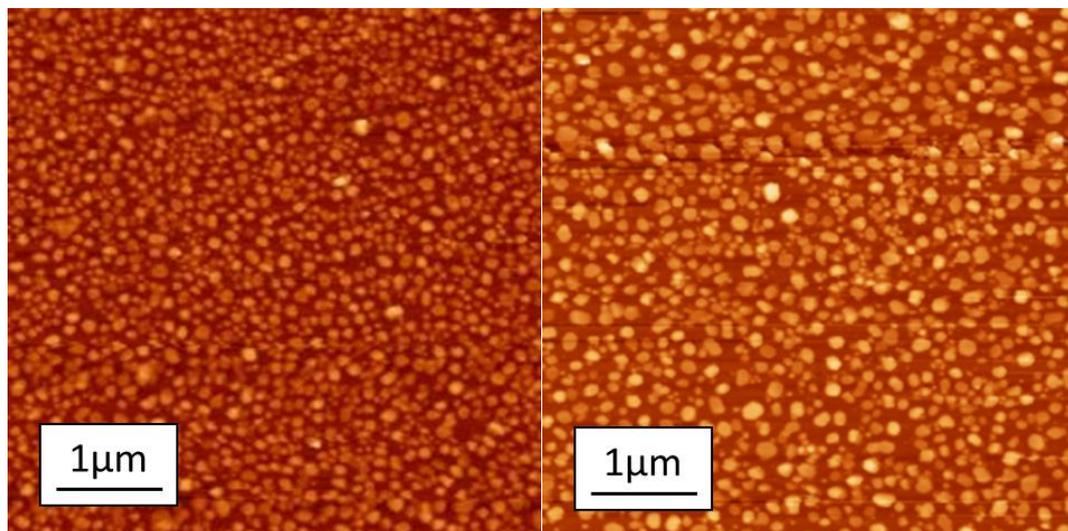


Figure 15 : Images AFM (h) ($5\times 5\mu\text{m}$) en hauteur (150nm) de 15nm d'or évaporé sur du verre à la vitesse de $0,5\text{n}\cdot\text{min}^{-1}$ (g) et $4\text{n}\cdot\text{min}^{-1}$ (d) et recuit 1min à 300°C ainsi que l'analyse statistique du diamètre des NPs formées (b)

Comme nous le voyons sur les images, la morphologie des nanoparticules ne semblent pas être fortement dépendante de la vitesse d'évaporation : nous formons des hémisphères.

Nous pouvons noter quelques tendances grâce au traitement des images AFM :

- La hauteur moyenne de NPs est constante autour de 35nm,
- Le diamètre minimal des NPs est à peu près constant autour de 30nm, contrairement au diamètre maximal qui, lui, augmente de 180 à 220 et 250nm pour des vitesses respectives de $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $4\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.
- La diamètre moyen des NPs augmente de 105 à 180nm pour des vitesses d'évaporations respectives de $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et de $4\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.
- La rugosité (Rms) augmente légèrement passant de 13,4nm à 15,8nm et 15,9 pour une évaporation à $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $4\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement.

Nous avons donc une évolution quant à la taille maximale des NPs : celle-ci augmente lorsque la vitesse d'évaporation augmente ce qui implique une augmentation de la taille moyenne des grains et de la rugosité.

II. Influence de la température et du temps de recuit

Comme nous pouvons le voir dans différentes publications, la température et le temps de recuit sont des paramètres importants à prendre en compte pour contrôler la morphologie des nanoparticules obtenues.

En dessous d'environ 300°C , les films obtenus sont très inhomogènes et la formation des nanoparticules très aléatoire comme nous pouvons le voir par exemple sur la figure 16 où le film de 15nm d'or est chauffé à la température $T_1=105^\circ\text{C}$ pendant 3h. L'inhomogénéité est visible à l'œil nu et fait apparaître un échantillon coloré non uniforme.

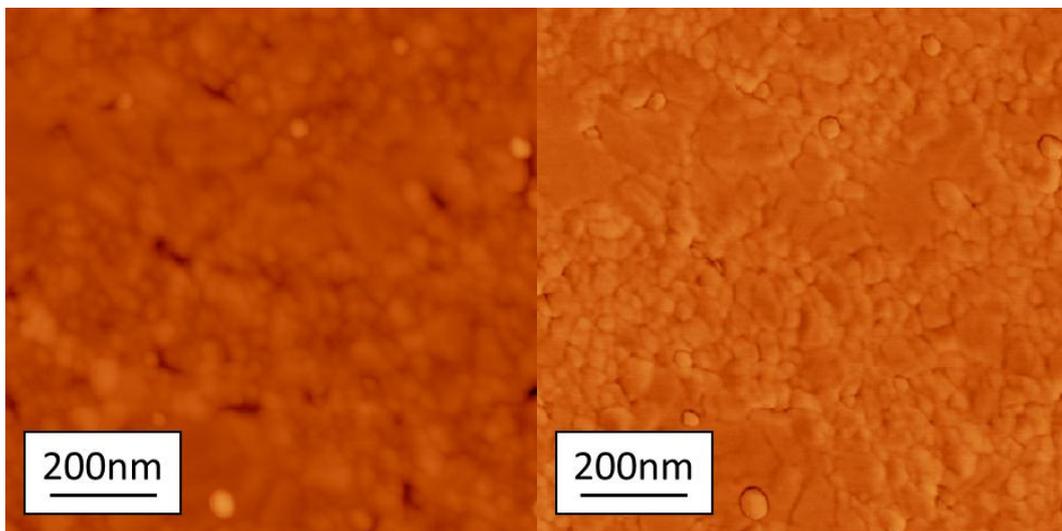


Figure 16 : Images AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) en hauteur 50nm (g) et en phase (d) de 15nm d'or évaporé sur du verre à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et recuit 3h à 105°C

La température minimale du recuit est alors fixée aux alentours de 300°C , température souvent utilisée dans la littérature.

Nous avons tout d'abord constaté que le temps de recuit avait une importance sur le diamètre des nanoparticules. Plus nous chauffons longtemps, plus les NPs ont le temps de coalescer (ou murissement) pour former une nanoparticule plus grosse. Comme nous le voyons sur la figure 17, lorsque nous chauffons

juste 1h à 300°C il reste beaucoup plus de petites particules que lorsque nous chauffons 3h à la même température. Le diamètre des plus petites NPs passe de 30nm pour le recuit de 1h à 80nm pour le recuit de 3h. Par conséquent, le diamètre moyen augmente également passant de 130 à 150nm et le diamètre maximal aussi passant de 250 à 270nm. La hauteur, quant à elle, reste inchangée autour de 40nm, ainsi que la rugosité.

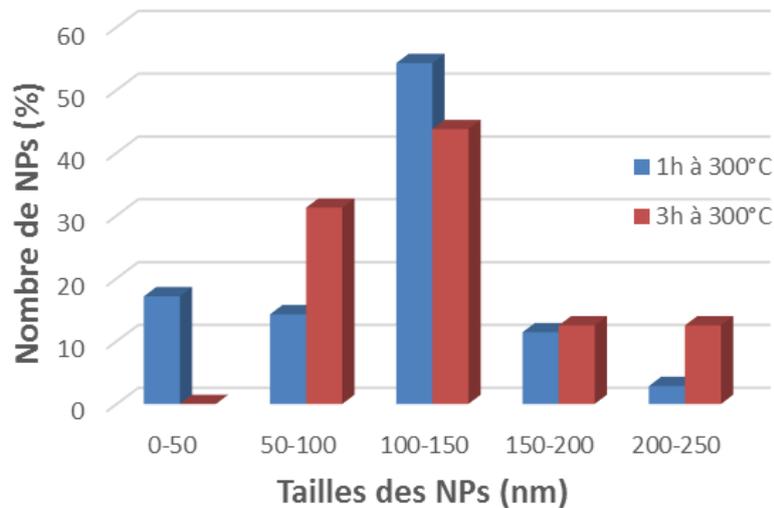


Figure 17 : Images AFM (1µm x 1µm) en hauteur (80nm) de 15nm d'or évaporé sur du verre à 2nm.min-1 et recuit 1h à 300°C (g) et 3h à 300°C (d)

Nous avons constaté par la suite qu'en chauffant à plus haute température autour de 500 ou 600°C, la forme des grains change fortement. D'une forme plutôt arrondie à 300°C, nous obtenons une forme plus anguleuse qui s'apparente à des faces cristallines comme nous l'observons sur la figure 18. De plus, la taille et la hauteur des NPs augmentent également, ainsi que la distance inter-particules.

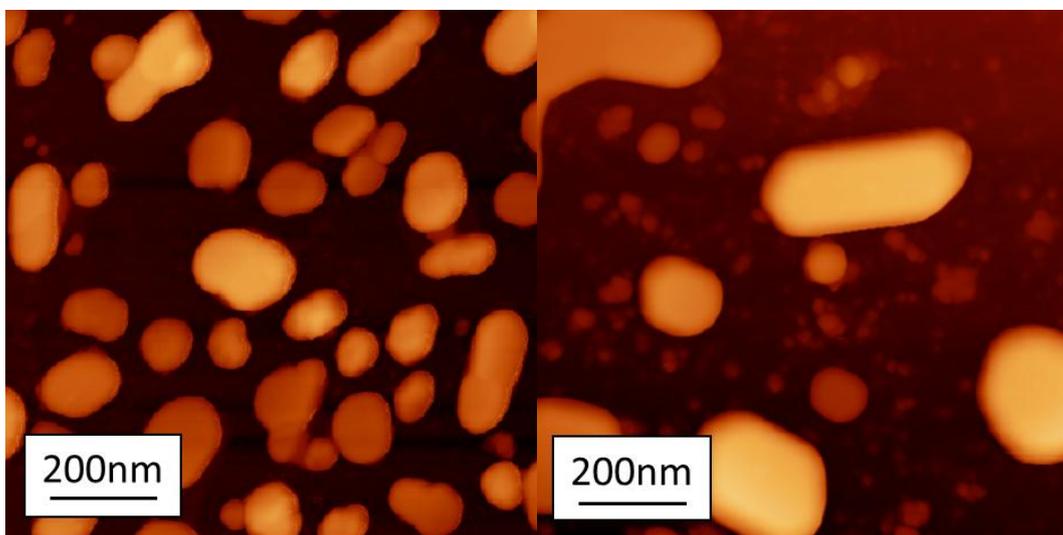


Figure 18 : Image AFM 1x1µm en hauteur (80nm à g et 150nm à d) de 15nm d'or évaporé sur du verre à 2nm.min-1 et recuit 3h à 300°C (g) et 3h à 600°C (d)

III. Influence du refroidissement lors du recuit : effet de trempe

Une trempe est réalisée sur deux échantillons différents : un recuit 1min à 300°C et un recuit 3h à 300°C. Pour ces échantillons, les surfaces sont laissées dans le four après recuit jusqu'à 220°C et sont ensuite directement sorties et placées à température ambiante.

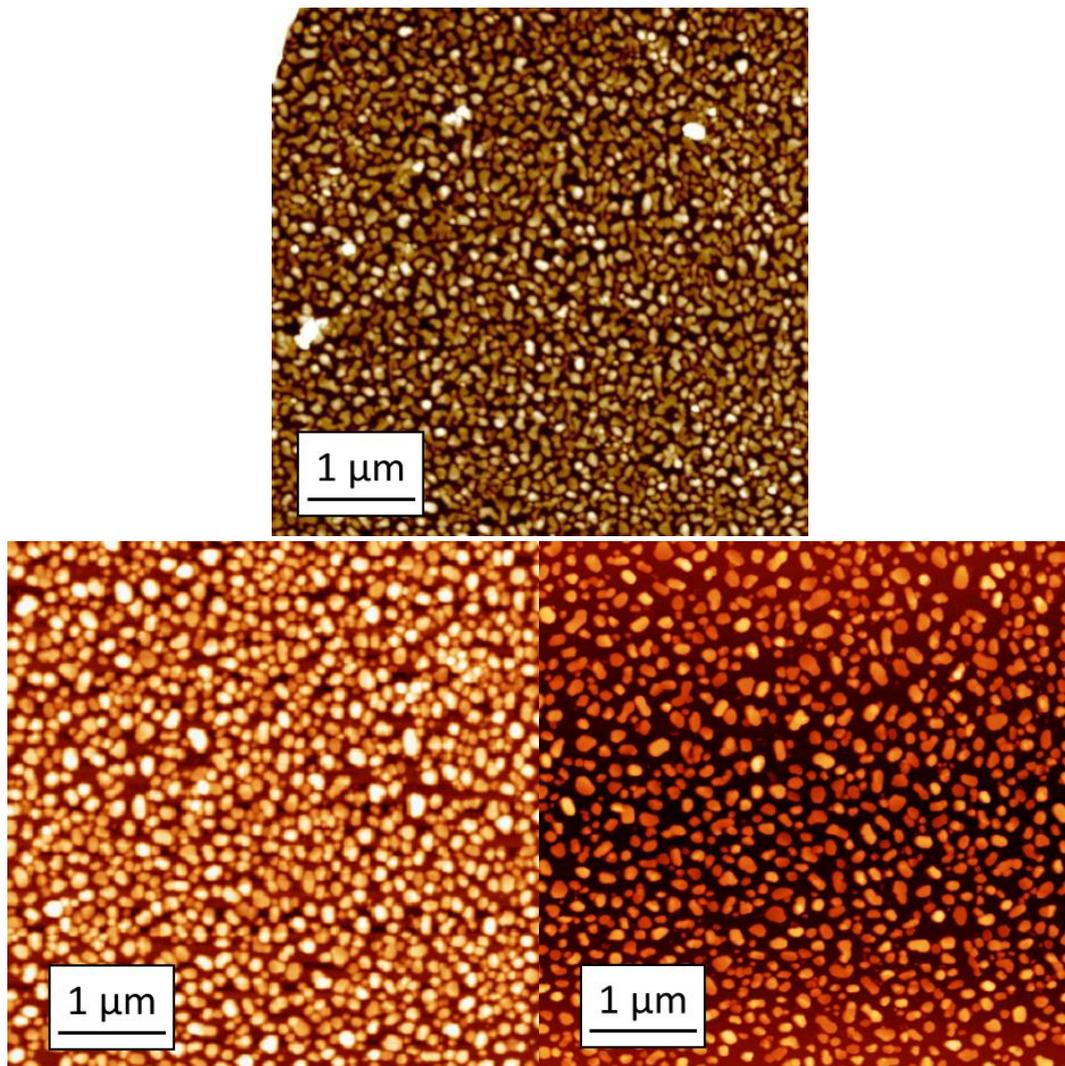


Figure 19 : Images AFM 5x5μm en hauteur (50nm) de 15nm d'or évaporé sur du verre à 2nm.min⁻¹ et recuit 1min à 300°C (h) et 3h à 300°C (g) ayant subi une trempe à 220°C et n'ayant pas subi de trempe (d)

La trempe permet de figer le système après recuit. Nous observons plusieurs différences importantes (tableau 2) entre les échantillons ayant subi une trempe ou non (figure 19):

- L'aire occupée (fraction surfacique) par les NPs est beaucoup plus importante lorsque nous effectuons une trempe, les particules sont plus nombreuses;
- Le diamètre minimal et la hauteur des NPs sont beaucoup plus petits dans le cas d'une trempe avec une rugosité globale qui diminue de façon conséquente.

En fait, pour un traitement court (1min et 3h) à 300°C, les particules continuent à coalescer pendant le refroidissement : les petites particules se rassemblent pour en former des plus grosses afin de minimiser l'énergie de surface. Nous pouvons penser que si le traitement en température était plus long, une trempe ne changerait rien à la morphologie finale.

Tableau 2 : Différences de morphologies entre des échantillons ayant subi ou non une trempe

Traitement	Hauteur (nm)	Rugosité (nm)	Aire occupée (%)	Taille minimale NPs (nm)	Taille maximale NPs (nm)
1min à 300°C trempe	25	9,5	65	20	250
3h300°C trempe	30	12,5	55	20	250
3h300°C	40	13,7	40	80	250

Nous constatons également une petite différence entre les échantillons ayant subi une trempe. Comme le recuit est plus long pour un échantillon que pour l'autre, les NPs ont plus ou moins le temps de coalescer. Cette observation va dans le même sens que ce que nous avons vu dans le paragraphe II : plus le temps de recuit est long, plus les NPs formées sont grosses et donc plus la rugosité augmente. Nous constatons ici que pour un traitement plus long, la hauteur des NPs et la rugosité augmentent et l'aire occupée par les NPs diminue.

Un comportement similaire est observé pour une vitesse d'évaporation différente à $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure 20 et tableau 3). La différence de taille (plus petite) et la rugosité (plus petite également) vont dans le même sens que l'observation que nous avons faite précédemment : plus la vitesse d'évaporation augmente, plus la taille et la rugosité augmentent.

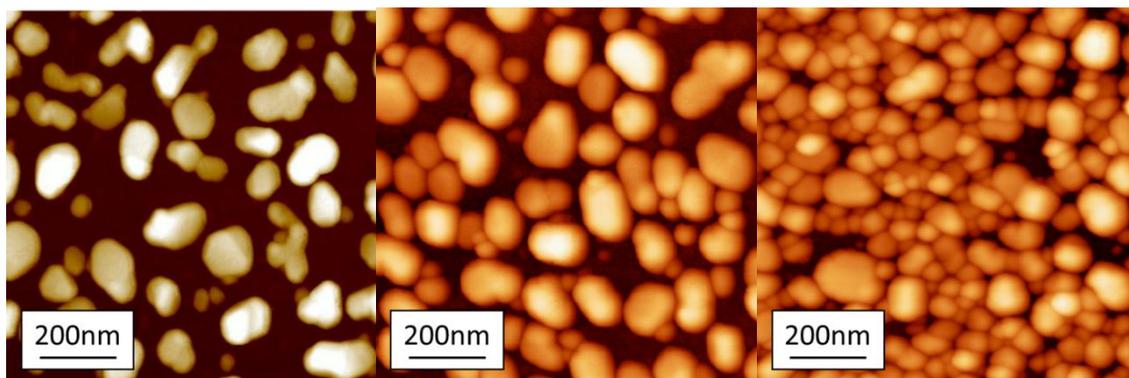


Figure 20 : Images AFM $1\times 1\mu\text{m}$ en hauteur (50nm) de 15nm d'or évaporé sur du verre à $0,5\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et recuit 3h à 300°C (g) ayant subi une trempe à 220°C (m) et recuit 1min à 300°C ayant subi une trempe à 220°C (d)

Tableau 3 : Différences de morphologies entre des échantillons ayant subi ou non une trempe

Traitement	Hauteur (nm)	Rugosité (nm)	Aire occupée (%)	Taille minimale NPs (nm)	Taille maximale NPs (nm)
1min à 300°C trempe	20	7,1	85	30	150
3h 300°C trempe	25	8,8	65	30	150
3h 300°C	40	13,4	40	40	180

IV. Influence de l'épaisseur de la couche déposée

A. Serrano et al. ont étudié la morphologie des îlots métalliques en fonction de l'épaisseur de la couche déposée : 18, 25, 45, 70 et 90 nm et de la température du recuit : 300, 400 et 500°C . Ils montrent que pour un recuit équivalent, plus l'épaisseur de la couche est importante, plus la taille et la hauteur des îlots est grandes et plus la couverture de la surface par le métal est faible. De plus, plus l'épaisseur augmente, plus les effets de la température du recuit sont importants²⁰⁴.

Récemment, en 2013, A. Schaub et al. ont observé un comportement similaire pour un recuit à 300°C ²⁰⁵. En passant d'une épaisseur de 7nm à 18nm, la rugosité de la surface augmente fortement ; nous formons des îlots plus gros.

²⁰⁴ Extended et localized surface plasmons in annealed Au films on glass substrates, A. Serrano et al., Journal of Applied Physics, 108, 2010, 074303, 1-7

²⁰⁵ Gold nanolayer and nanocluster coatings induced by heat treatment and evaporation technique, A. Schaub et al., Nanoscale Research Letters, 2013, 8, 249-257

Annexe 2.4 : Modification de la surface par du perfluorooctyltriéthoxysilane (PES)

I. Protocole expérimental

- La lame de verre est tout d'abord nettoyée selon le protocole indiqué dans le [chapitre 4. II.i.](#)
- Elle est ensuite soumise à des vapeurs de PES en utilisant une enceinte hermétique. Plusieurs traitements temps/températures ont été essayés (voir paragraphe suivant).
- Pour finaliser le greffage, elle est laissée une heure au four à cette même température.

II. Caractérisations par mouillage

Trois traitements temps/températures ont été testés : 2h à 130°C, 1h à 120°C et 1h à 70°C et caractérisés par mouillage et AFM.

Les résultats du mouillage sont donnés dans le [tableau 4.](#)

Tableau 4 : Mouillage d'une surface de verre recouverte de PES en fonction du traitement effectué

Traitement	Angle (°)	Hystérèse (°)
2h à 120°C	109	29
1h à 120°C	115	16
1h à 70°C	104	16

Nous constatons que l'angle de contact obtenu pour un traitement d'une heure à 70°C reste relativement faible indiquant un taux de greffage peu important. A l'inverse, l'angle de contact obtenu pour un traitement de 2h à 120°C est correct mais l'hystérèse est grande indiquant une hétérogénéité de surface importante sans doute due à des multicouches désordonnées de PES. Cette hétérogénéité a aussi été observée en AFM. En effet, lors de l'évaporation d'or, au lieu de former un film plat d'or comme on l'observe pour les autres échantillons, un film rugueux a été formé comme nous pouvons le voir sur la [figure 21.](#)

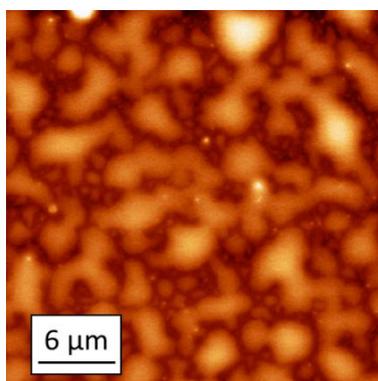


Figure 21 : Image AFM 30x30µm en hauteur (80nm) de 15nm d'or évaporé sur une surface de verre recouverte de PES (traitement 2h à 120°C)

A la vue de ces résultats, le traitement le plus adapté semble être celui de 1h à 120°C qui donne un angle de contact correct avec une hystérèse de 16° indiquant une bonne homogénéité de la surface. Afin de confirmer le greffage lors de ce traitement, une référence a été réalisée : la même expérience a été

effectuée sans fonctionnaliser la surface. Après traitement thermique d'une heure à 120°C, nous obtenons un angle de 83°, bien inférieur à celui obtenu lors du greffage, et une hystérèse de 20°. Cette expérience confirme donc le greffage du PES lors du traitement.

III. Homogénéité sur la surface après métallisation et recuit

L'homogénéité de la surface a été vérifiée en imageant plusieurs endroits distincts (figure 22). La même structure est obtenue.

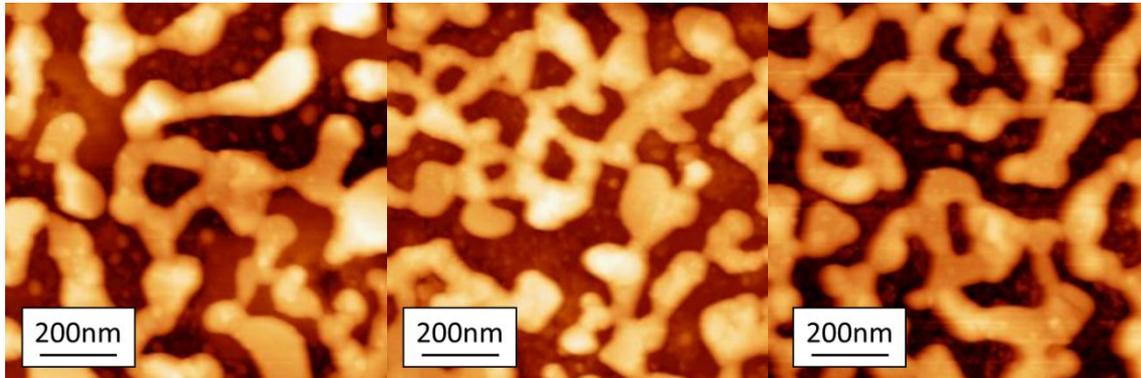


Figure 22 : Images 1x1µm en hauteur (80nm) de 15nm d'or déposé sur une surface de verre greffée de PES et recuite 3h à 300°C prises à trois endroits bien distincts sur la surface

IV. Stabilité dans le temps

Afin de s'assurer de la stabilité de ces structures dans le temps (surface métastable), nous avons suivi leur évolution dans le temps. Plus de deux mois après, des images AFM des échantillons présentés sur les figures 9 et 10 (chapitre 5 I. iii.) ont été réalisées. Comme le montre la figure 13, nous n'avons pas noté d'évolution particulière.

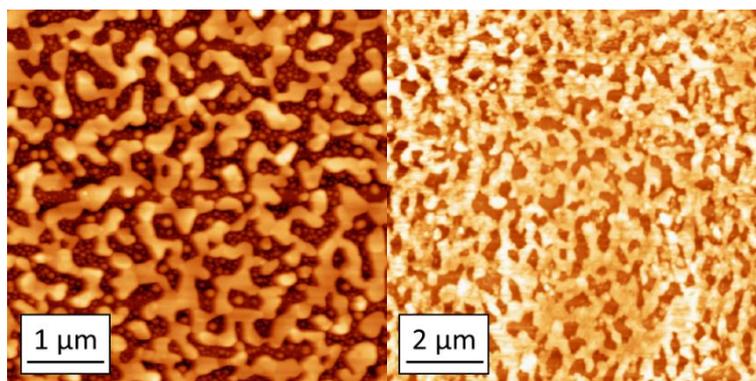


Figure 23 : Image AFM 5x5µm (g) et 10x10µm (d) en hauteur (80nm) de 15nm d'or évaporé à la vitesse de 2nm.min⁻¹ sur du verre silanisé et recuit 3h à 300°C (g) et 1h à 300°C (d)

Annexe 2.5 : Protocole expérimental de la réalisation d'un gradient hydrophobe

- 1) La lame de verre est tout d'abord nettoyée selon le protocole indiqué dans le [chapitre 4. II.i](#).
- 2) Elle est ensuite soumise à des vapeurs de PES en utilisant une enceinte hermétique durant 1h à 120°C.
- 3) Pour finaliser le greffage, elle est laissée une heure au four à cette même température.
- 4) Pour finir, la lame est placée verticalement dans une enceinte de l'UVO une vingtaine de minutes afin de dégrader de manière plus ou moins forte la couche de PES en fonction de la distance à la source UVO ([figure 24](#)).

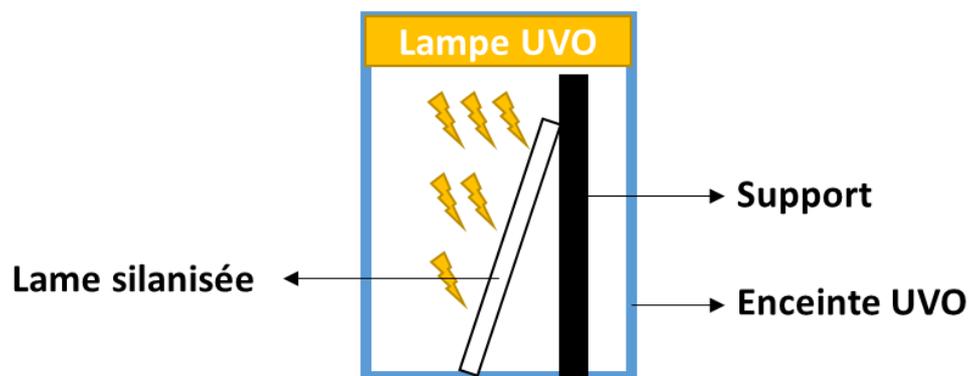


Figure 24 : Dispositif permettant de faire un gradient d'hydrophobicité

Annexe 2.6 : Homogénéité et stabilité du recuit sur PDMS

I. Homogénéité du recuit

Afin de vérifier l'homogénéité du recuit, nous réalisons sur plusieurs échantillons 3 mesures à 3 endroits différents sur la surface. Un exemple est donné sur la [figure 25](#) lors d'un recuit d'une heure à 150°C et montre bien l'homogénéité de la surface.

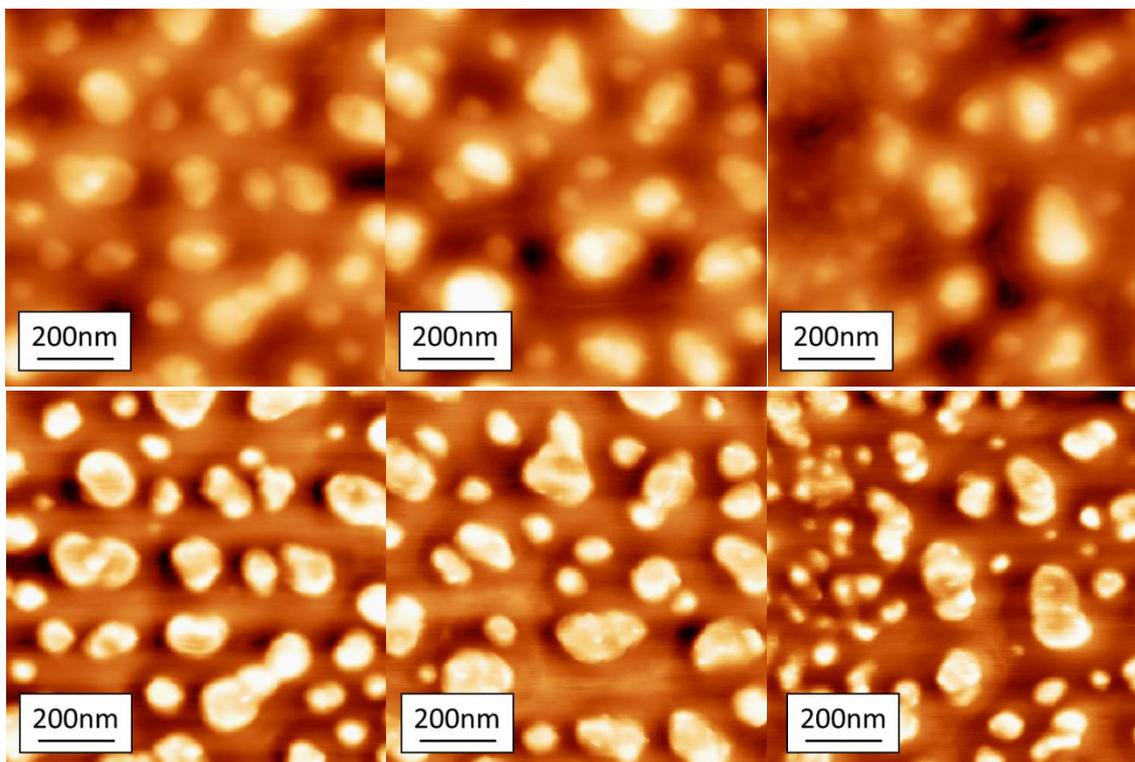


Figure 25 : Images AFM 1x1 μ m en hauteur (80nm) (h) et en phase (b) du 15nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 1h à 150°C prises à 3 endroits différents sur la surface

II. Evolution dans le temps

Afin de s'assurer de la stabilité dans le temps des différentes structures formées, des images AFM de certaines surfaces ayant subi un recuit ont été réalisées de t_0 jusqu'à t_0+30j . Cette étude a été réalisée uniquement pour les NPs d'argent.

Les premières structures observées dans le temps sont celles ayant subi un recuit en température « faible » ne suffisant pas à faire apparaître les îlots d'argent dans la matrice de PDMS, comme par exemple, les 50nm d'argent évaporé sur PDMS et recuit 30min à 95°C ou les 15nm d'argent évaporé sur PDMS et recuit 15min à 95°C. Nous constatons alors grâce aux images AFM faites durant plus d'un mois ([figure 26](#)) que les gros agrégats formés lors du recuit et bien visibles en AFM ([figure 17 du Chapitre 5](#)) tendent à disparaître de la surface du PDMS avec le temps. Au bout d'une trentaine de jours, nous ne voyons plus que les sommets des agrégats : ceux-ci semblent s'enfoncer dans le PDMS.

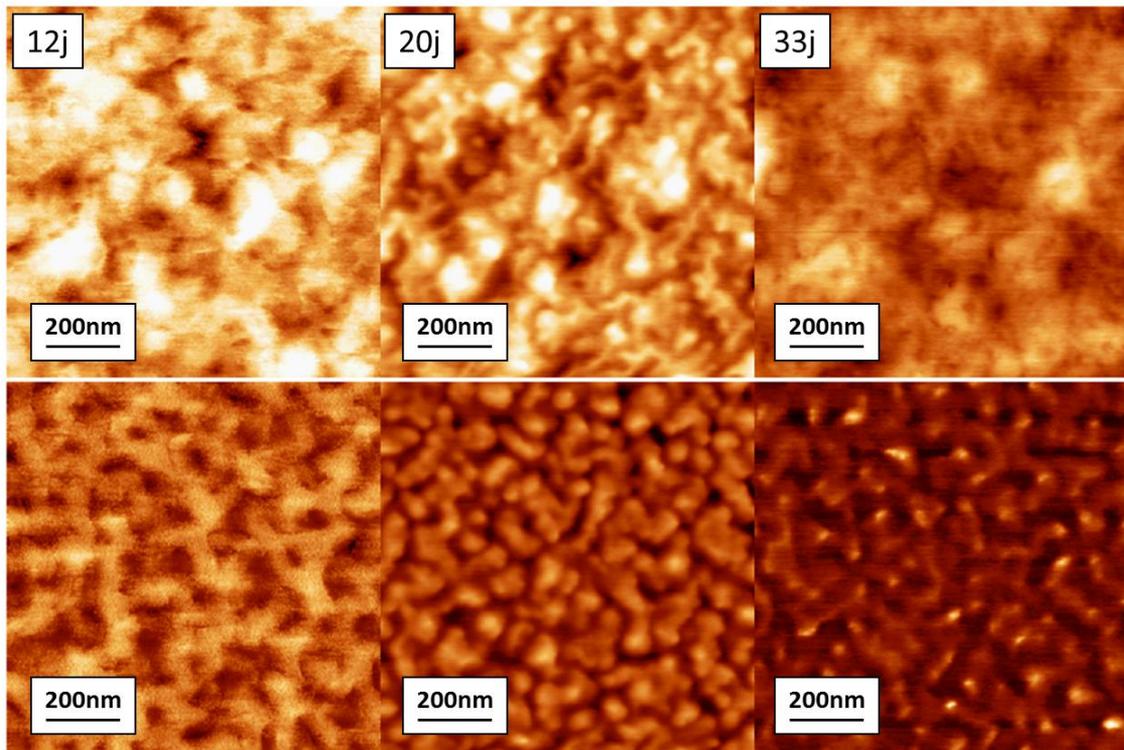


Figure 26 : Images AFM 1x1 μ m en hauteur (10nm) (h) et en phase (b) du 15nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 15min à 95°C après 12 jours (g), 20 jours (m) et 33 jours (d)

Ensuite, d'autres structures, ayant subi un recuit plus long, ont été observées dans le temps. Ces échantillons présentent des NPs sous forme d'îlots entourés d'une matrice PDMS (un exemple sur la [figure 18 du Chapitre 5](#)). Ils subissent alors une évolution différente à celle vue précédemment et dépendante de la taille des NPs.

En effet, prenons l'exemple de la surface recouverte de 15nm d'argent ayant subi un recuit de 30min à 95°C ([figure 17 du Chapitre 5](#)). A t₀, nous avons des NPs d'une trentaine de nanomètres de hauteur et une rugosité mesurée en AFM d'environ 7nm (Rms mesurée sur des images 1x1 μ m). Lorsque nous re-caractérisons l'échantillon une dizaine de jours plus tard, nous obtenons à peu près la même chose avec une rugosité toujours autour de 7nm et des NPs d'environ 28nm de hauteur. Si nous attendons encore une dizaine de jours, nous commençons à voir des changements morphologiques :

- la rugosité diminue pour passer de 7nm à environ 4nm ([figure 28](#)),
- la hauteur des NPs diminue également de 30 à 20nm ([figure 27](#)).

Une explication à ce changement est trouvée en prenant en compte, comme précédemment, le caractère « liquide/élastique » du PDMS. Celui-ci peut venir « phagocyter » les NPs qui plongent alors en partie sous le PDMS. La surface apparait donc beaucoup plus lisse comme nous le constatons en regardant la coupe en hauteur. Une façon de confirmer cette hypothèse serait de plus ou moins réticuler le PDMS afin d'exploiter son côté plus ou moins « liquide/élastique ».

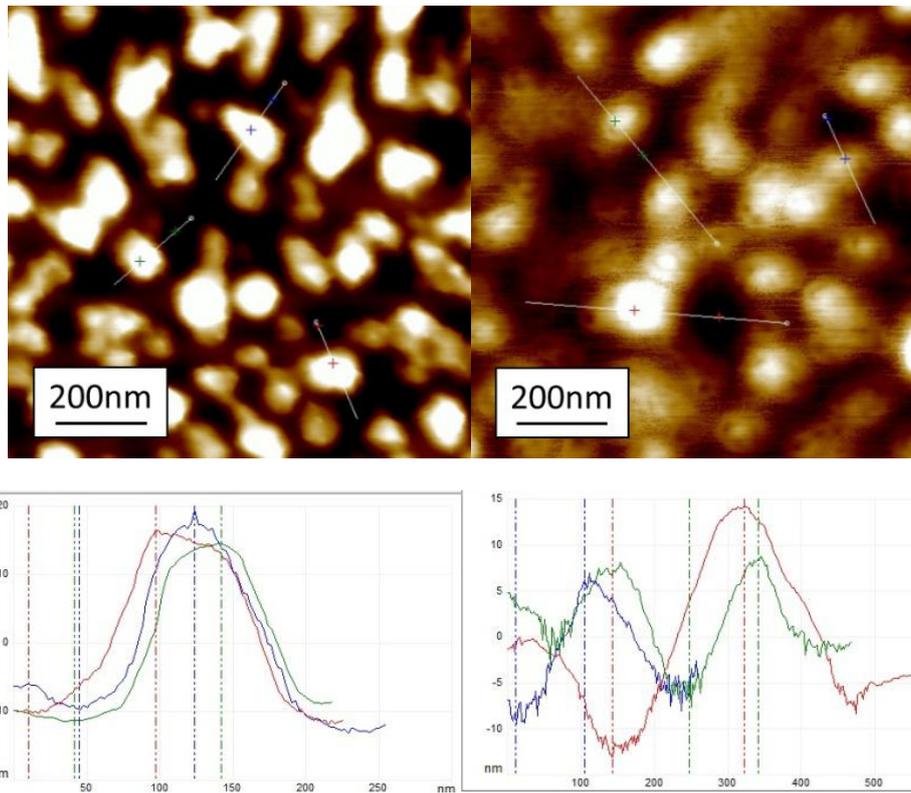


Figure 27 : Images AFM 1x1 μ m en hauteur 10nm (h) et ses coupes en hauteurs (b) du 15nm d'argent évaporé sur du PDMS et recuit 30min à 95°C après 10 jours (g), 22 jours (d)

Plus les particules formées sont petites, plus ce phénomène semble rapide, à l'inverse, plus les particules formées sont grosses, plus ce comportement est lent^{206,207}. Ceci est confirmé par l'étude des surfaces de PDMS recouvertes de 15nm d'argent et recuites 1h à 150°C. Celles-ci sont caractérisées en AFM après 3, 10, 20 et 40 jours. Aucune évolution notable n'est remarquée : la rugosité reste constante autour de 13nm et la hauteur des NPs également (autour de 50nm) (figure 28).

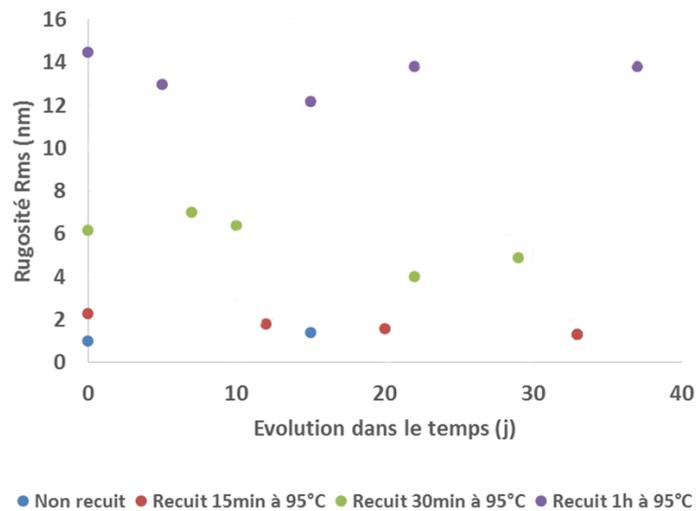


Figure 28 : Evolution de la rugosité dans le temps en fonction des différents recuits

²⁰⁶ The adhesion of dry particles in the nanometer to micrometer-size range, D.S. Rimai et al., Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 2000, 165, 3-10

²⁰⁷ The time Dependence of Particle Engulfment, D.S. Rimai et al., Langmuir, 2002, 18, 4592-4597

Annexe 2.7 : Influence du temps et de la température de recuit (NPs d'or)

Les premiers recuits ont été effectués à 130°C et nous avons regardé l'influence du temps de recuit. Sept échantillons ont été réalisés et ont subi un temps de recuit différent : 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 28 et 72h à 130°C. La morphologie des surfaces est alors observée en AFM (figures 29, 30 et 31).

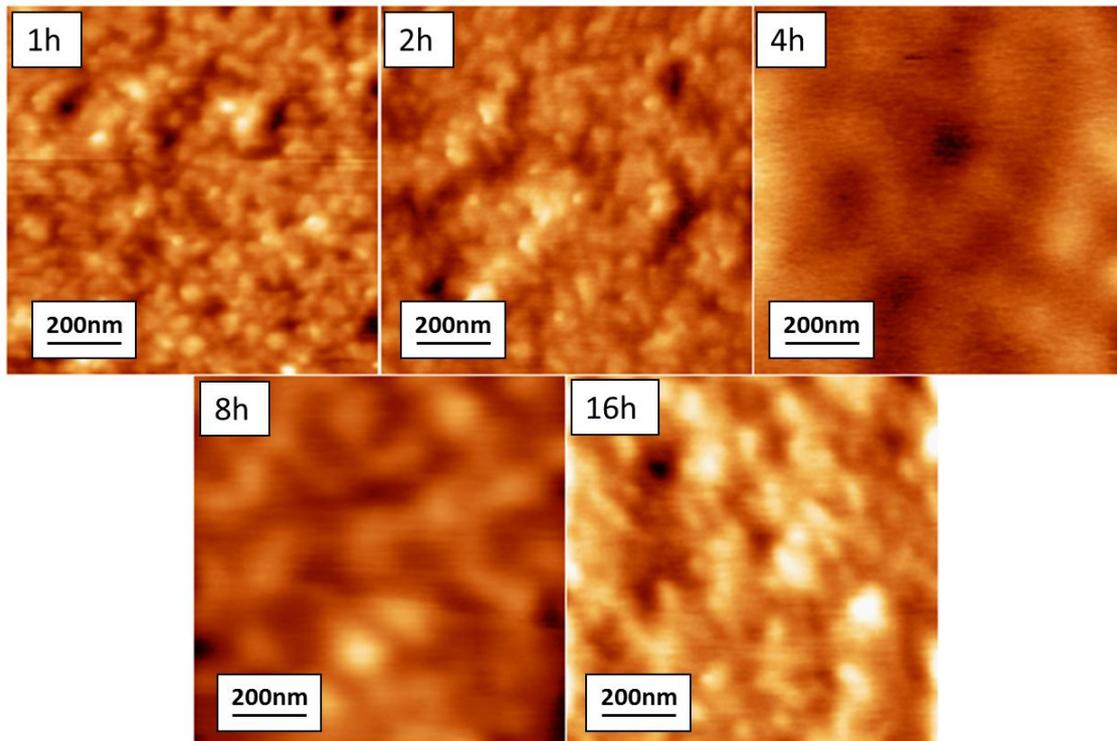


Figure 29 : Images AFM 1x1µm en hauteur (8nm) de 15nm d'or déposé sur du PDMS et chauffé 1h, 2h, 4h, 8h et 16h à 130°C

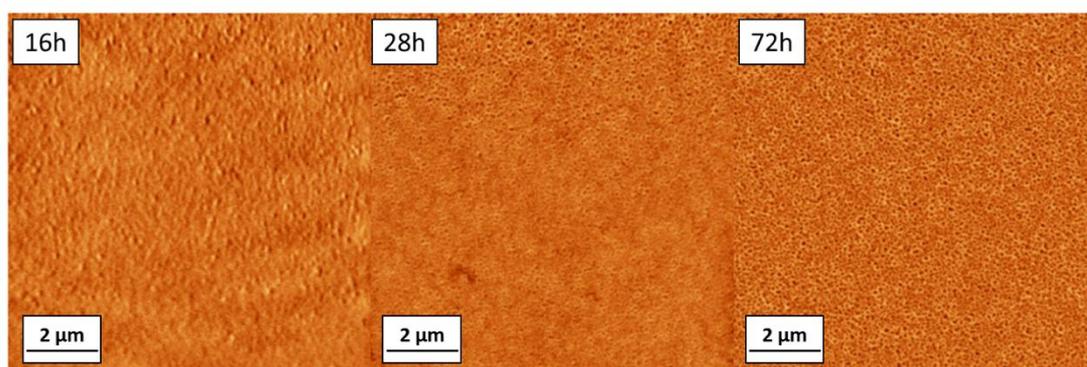


Figure 30 : Images AFM 10x10µm en phase de 15nm d'or déposé sur du PDMS et chauffé 16h (g) et 28h (m) et 72 à 130°C (d)

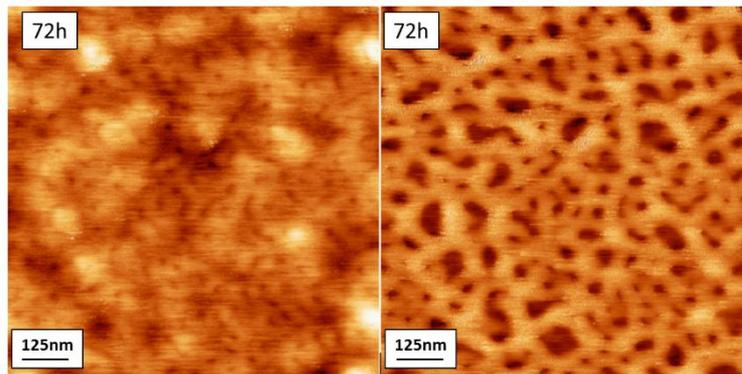


Figure 31 : Images AFM 1x1 μ m en hauteur (15nm g) et en phase (d) de 15nm d'or déposés sur du PDMS et chauffés 72h à 130°C

A partir de 28h de recuit, nous constatons un changement important au niveau de la phase. Alors que celle-ci était plutôt homogène pour un recuit de 16h (comme nous le voyons sur la [figure 30 g](#)), nous voyons apparaître des plots indiquant ici un changement de dureté : les NPs d'or commencent à remonter à la surface ([figure 30 m et d](#) et [figure 31](#)). Il faut donc apporter une énergie beaucoup plus importante pour faire remonter les NPs d'or que pour faire remonter les NPs d'argent : au bout de 30min à 95°C, nous voyons déjà apparaître des plots d'argent à la surface du PDMS tandis qu'il faut chauffer 28h à 130°C pour commencer à voir ceux d'or. Ceci est expliqué par la densité de l'or, beaucoup plus élevée que celle de l'argent (presque deux fois plus). La composante élastique du PDMS permettant la remontée des plots doit donc être beaucoup plus importante pour l'or que pour l'argent, il nous faut donc amener plus d'énergie pour permettre aux plots d'or de remonter à la surface.

De même, en hauteur, nous constatons une forte augmentation de la rugosité liée à un changement de la morphologie de la surface comme nous pouvons le voir sur la [figure 32](#).

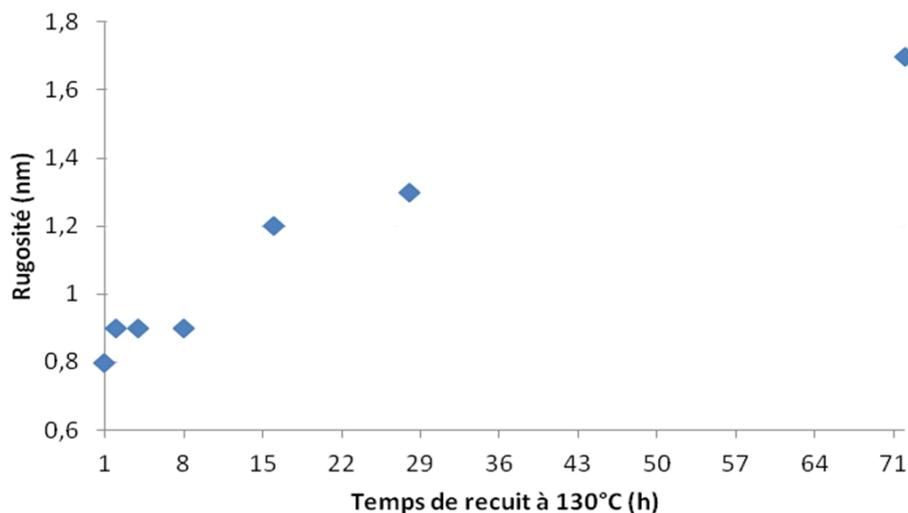


Figure 32 : Evolution de la rugosité en fonction du temps de recuit pour une surface de PDMS recouverte de 15nm d'or

Il est difficile d'associer cette rugosité à une taille de particules bien définie puisque les îlots se trouvent dans le volume du PDMS pour la plupart des mesures. Cependant, nous pouvons penser que, comme pour l'argent, nous avons une augmentation de la taille des îlots avec l'augmentation du temps de recuit puisque l'évolution de rugosité est similaire à celle observée pour le dépôt d'argent ([figure 21 du chapitre 5](#)). Nous notons que les valeurs de la rugosité sont plus faibles pour l'or. Celui-ci étant plus dense que l'argent, il a tendance à s'enfoncer plus profondément dans le PDMS, les NPs d'or sont donc plus phagocytées par le PDMS et moins présentes sur la surface ce qui implique une diminution assez

importante de la rugosité. Ceci est également confirmé par les images en hauteur : nous remarquons que l'argent se trouve bien plus en surface que l'or.

Après avoir observé et analysé l'influence du temps de recuit, nous avons regardé l'influence de l'épaisseur déposée. Un comportement similaire à celui de l'argent est observé. Plus l'épaisseur déposée est importante, plus l'énergie à apporter pour former les plots métalliques doit être importante. Comme nous le constatons sur la **figure 33 (colonne de droite)**, un recuit de 24h à 100°C suffit à avoir des plots d'or en surface lorsque l'épaisseur déposée est de 15nm mais ne suffit plus lorsque cette épaisseur est de 30nm.

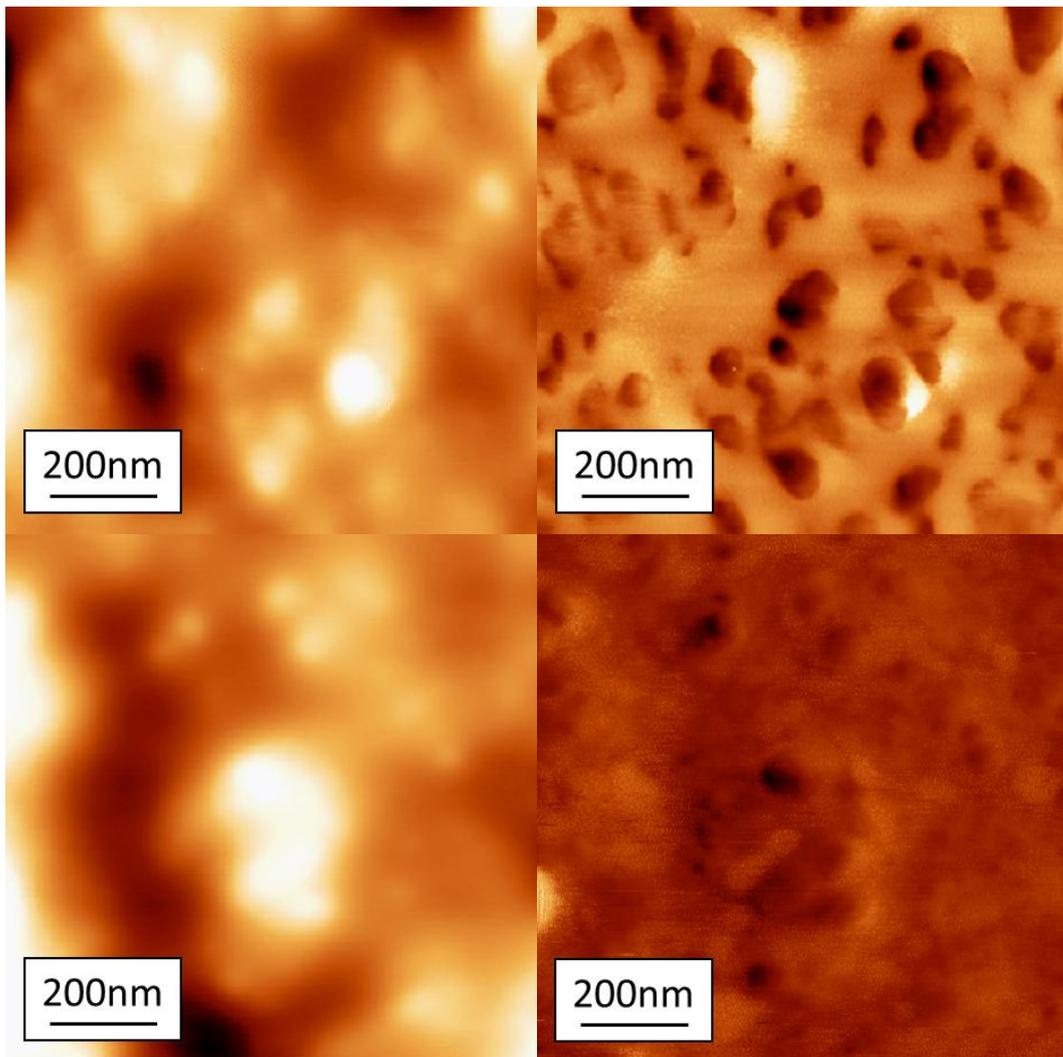


Figure 33 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (80nm) de 15nm d'or (h) et 30nm (b) évaporé chauffé 24h à 100°C

Il faut alors apporter plus d'énergie, en chauffant plus fort par exemple à 150°C (mais nous aurions pu aussi chauffer plus longtemps) pour voir apparaître les plots d'or (**figure 34**).

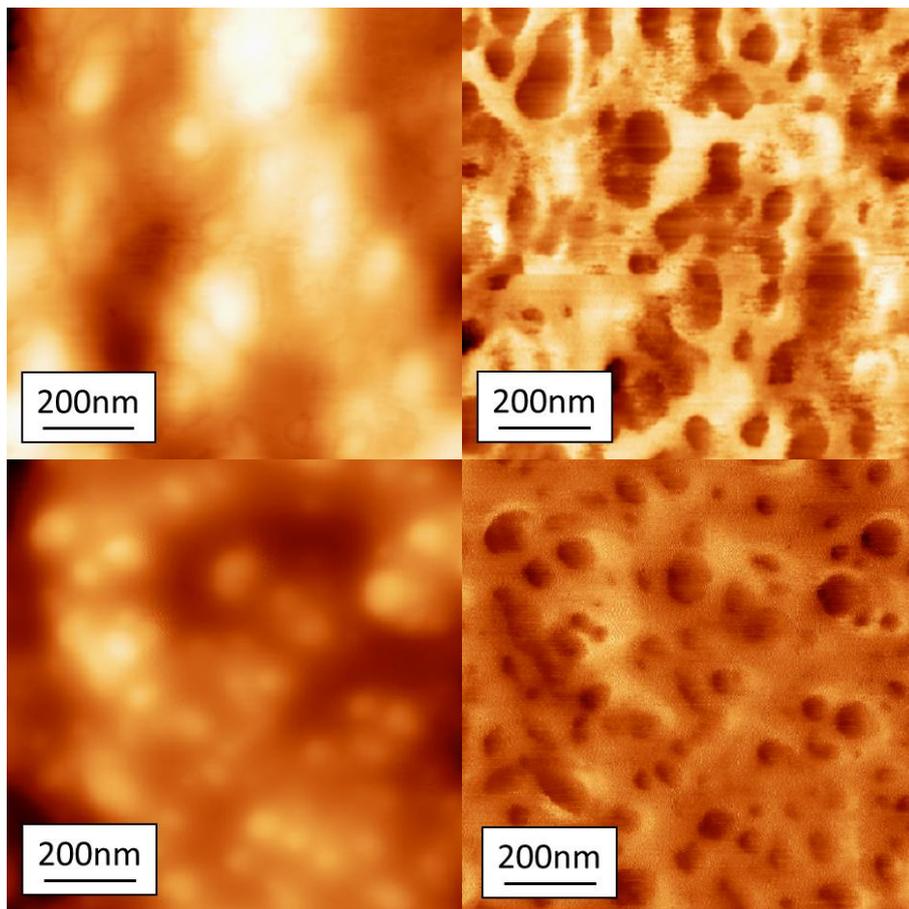


Figure 34 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (80nm) de 15nm (h) et 30nm (b) d'or évaporé chauffé 24h à 150°C

Une étude similaire a été réalisée sur des échantillons ayant été recouvert d'une faible quantité d'or à la vitesse d'évaporation de 2nm.min⁻¹ : 3,5 et 10 nm.

Au vue de la faible quantité déposée, la surface apparait relativement lisse comme nous pouvons le constater sur la [figure 35](#).

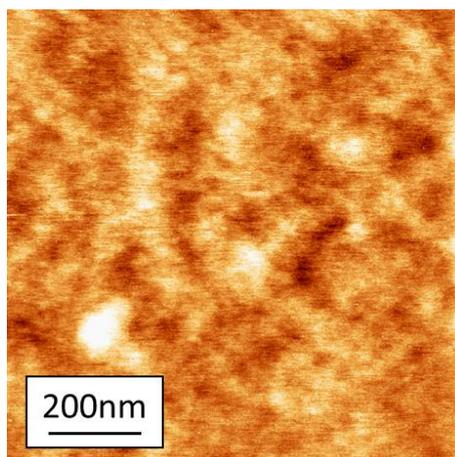


Figure 35 : Image AFM 1x1 μ m en hauteur (10nm) d'un échantillon de PDMS recouvert de 3nm d'or

Un recuit est ensuite réalisé sur ces échantillons pendant 2h puis sur d'autres pendant 24h à 130°C. Les surfaces obtenues sont caractérisées en AFM ([figure 36](#)).

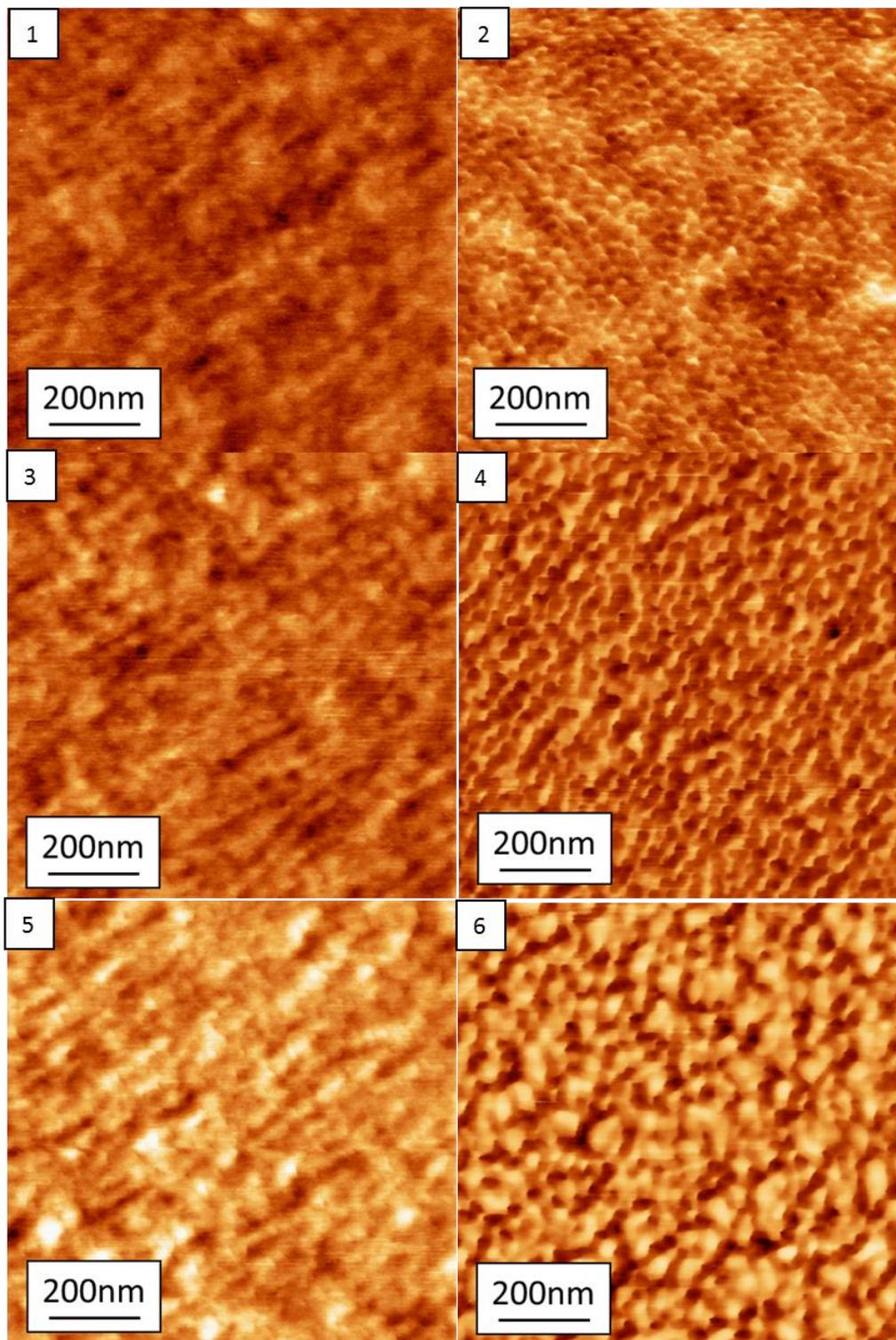


Figure 36 : Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ en hauteur (20nm pour images 1, 2, 3 et 5 et 80nm pour images 4 et 6) de 3nm (h), 5nm (m) et 10nm (b) d'or évaporé sur du PDMS et recuit 2h (g) et 24h (d) à 130°C

Comme pour l'argent, nous constatons que plus le recuit est important, plus les NPs sont séparées et de grandes tailles, même s'il est difficile d'avoir une réelle statistique au vu des structures obtenues. L'épaisseur de la couche déposée agit également dans le même sens. La particularité de ces faibles couches d'or est observée sur la [figure 36](#) dans la colonne de droite : pour un recuit long de 24h à 130°C , nous observons un certain ordre des NPs. La longueur d'onde caractéristique (caractérisée en AFM par PSD) augmente avec l'épaisseur déposée : nous passons de 31 à 59 et à 143nm pour des épaisseurs de 3, 5 et 10nm respectivement.

Annexe 2.8 : Influence du recuit sur un PDMS traité plasma

Nous avons voulu voir quelle était l'influence de la physico-chimie de la surface sur la formation des nanoparticules lors d'un recuit. Quinze nanomètres d'argent ont alors été déposés sur des surfaces ayant subi ou non un traitement plasma puis un recuit d'une heure à 95°C a été réalisé.

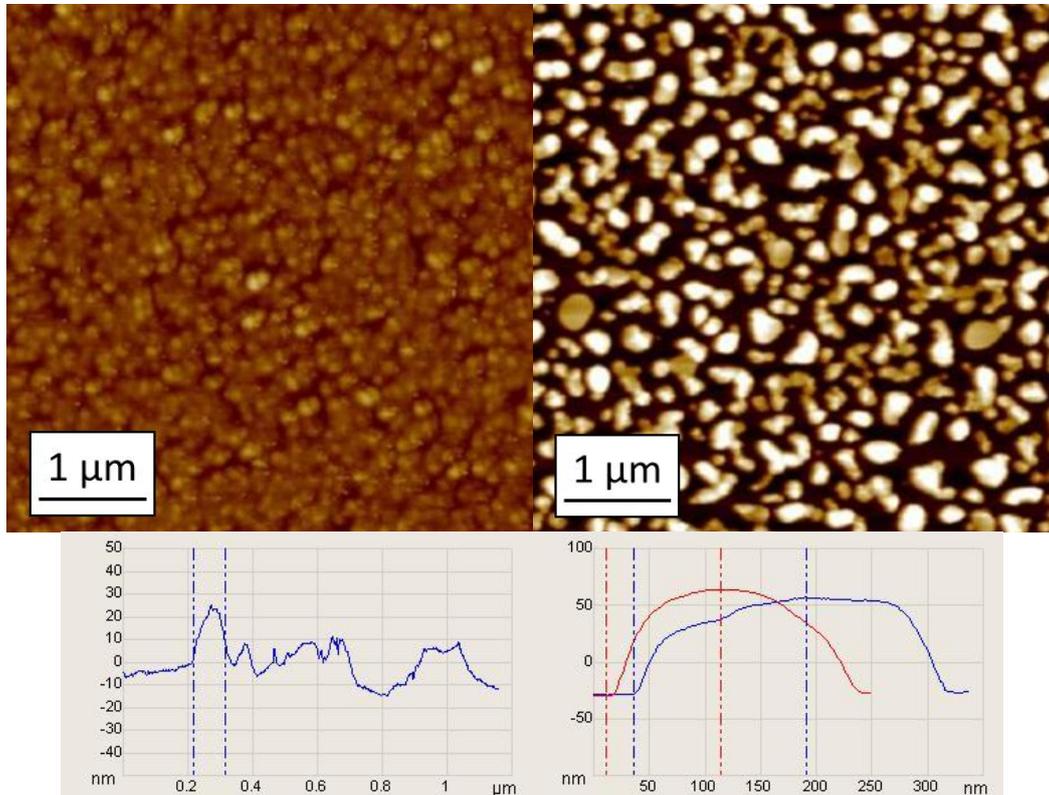


Figure 37 : Image AFM 5x5μm en hauteur (100nm) de PDMS sans traitement plasma (g) et avec 30min de traitement plasma (d) recouvert de 15nm d'argent et recuit d'une heure à 95°C (h) avec la coupe en hauteur des îlots (b)

La simple comparaison des images présentées sur la **figure 37** nous montre clairement l'importance de la physico chimie de la surface sur la morphologie des NPs. En effectuant un traitement plasma, nous obtenons des îlots d'argent plus large (300nm contre 120nm) et plus haut (80nm contre 25nm) et plus espacés que lorsque l'on ne traite pas la surface. Le traitement plasma permettant déjà de former des plus grosses particules avant recuit, en effectuant un recuit, nous apportons de l'énergie supplémentaire aux NPs qui vont donc continuer à se rassembler pour former de plus grosses NPs. Ceci est expliqué par le fait que lorsqu'une couche plasma est réalisée, nous avons une surface plus rigide et plus plane permettant une meilleure diffusivité de la surface et donc une formation de NPs plus facile.

Annexe 2.9 : Protocole expérimental du dépôt LbL

Avant tout, le PDMS subit un traitement plasma durant 15minutes afin de former une couche rigide et hydrophile de SiO_2 et créer ainsi des sites négatifs de type SiO^- une fois immergé dans une solution aqueuse.

Dans une deuxième étape, nous allons réaliser l'adsorption des polymères cationiques et anioniques par LbL :

- La surface est tout d'abord trempée dans une solution « positive » contenant 0,1%w de PDDAC pendant 20minutes.
- Celle-ci est ensuite rincée avec une solution aqueuse au même pH afin d'enlever toutes les chaînes qui auraient pu précipiter sur la surface ou qui seraient mal adsorbées.
- La deuxième couche « négative » de PSS à 0,1%w est alors adsorbée de façon similaire pendant 20min et rincée au même pH.
- La formation de bicouches polymère peut alors être répétée autant de fois que nécessaire.
- La surface PDMS est finalement séchée à l'azote.

Sur deux surfaces (PDMS-PDDAC et PDMS-PDDAC/PSS), une évaporation de 15nm d'argent à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a ensuite été effectuée.

Afin d'éviter que les couches de polymères plongent sous le PDMS, il est nécessaire d'évaporer rapidement les 15nm d'argent après avoir effectué le dépôt LbL.

Annexe 3.1 : Réflexion en fonction de l'épaisseur du PS

Le PS est déposé sur verre par spin-coating. Les résultats de réflexion sont exposés sur la figure 38.

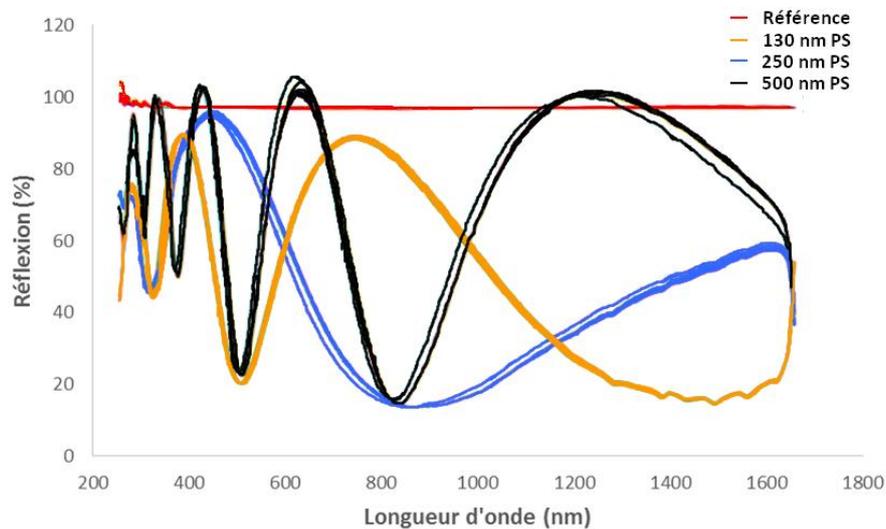


Figure 38 : Réflexion de différentes épaisseurs de couches de PS sur verre

Nous constatons une diminution de la réflexion due à la présence d'une couche de PS en surface ainsi que des oscillations plus ou moins grandes selon l'épaisseur déposée, dues aux interférences de type Fabry-Pérot.

Annexe 3.2 : Protocole expérimental de la mesure de la transmission par une sphère intégrante

Quand des NPs de métal noble sont excitées par une radiation électromagnétique, elles montrent une oscillation collective de leurs électrons de conduction entraînant à la fois l'absorption et la diffusion de la radiation incidente. Le spectre d'extinction, qui est la somme du spectre d'absorption et de diffusion, est mesuré en transmission en utilisant un spectrophotomètre UV visible. Dans une situation simple, comme celle de NPs d'or monodisperses sur un substrat de verre, le spectre d'extinction est uniquement composé d'un seul pic appelé le SPR (résonance surface plasmon).

La plupart des échantillons sont étudiés en transmission intégrée sur tous les angles grâce à une sphère intégrante. La lampe, délivrant une lumière blanche de 20W, continue, émettant dans la gamme de longueur d'onde s'étendant de 400 à 900nm, est allumée environ 1h avant l'expérience et l'échantillon est placé au-dessus de la sphère (figure 39). Le signal lumineux transmis est finalement récolté par un spectrographe avant d'être enregistré sur l'ordinateur.

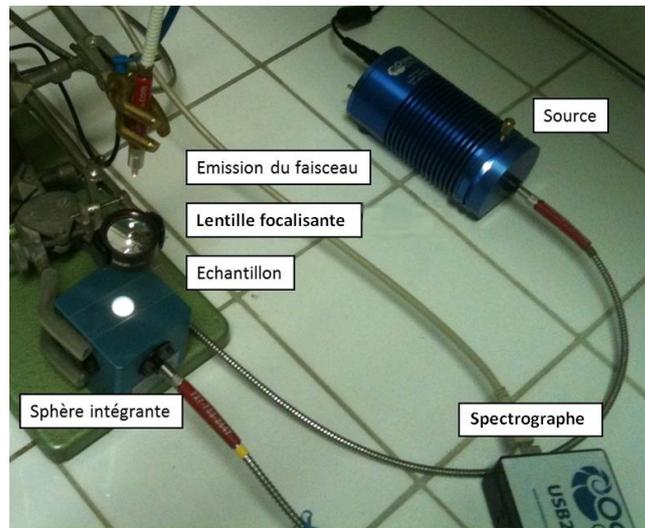


Figure 39 : Montage expérimental de la sphère intégrante

Le nombre de coups transmis par l'échantillon est récupéré sur le spectrographe grâce à la sphère intégrante pendant un laps de temps variant de 100ms à 1s (en fonction de l'épaisseur de métal déposée et de la morphologie du film). La mesure est effectuée 10 fois, permettant un moyennage du signal dans le temps. Ce signal est de plus lissé en faisant une moyenne continue sur 5 points adjacents. La moyenne de toutes les courbes est alors générée par le logiciel *Spectra Suite*. La transmission est ensuite calculée selon l'équation suivante pour un temps d'acquisition de 100ms.

$$T = \frac{EC_{100ms}}{RefC_{100ms}}$$

Avec :

$$EC_{100ms} = E_{100ms} - dark_{100ms}$$

$$RefC_{100ms} = Ref_{100ms} - dark_{100ms}$$

Avec

- E_{100ms} est le nombre de coups transmis par l'échantillon pendant 100ms
- Ref_{100ms} est le nombre de coups transmis par la référence pendant 100ms
- $dark_{100ms}$ est le nombre de coups reçus pendant 100ms par la sphère sans échantillon lorsque la lampe est éteinte (bruit de la mesure).

Pour les échantillons mesurés sur un temps plus long (temps d'acquisition de 1s), la référence, souvent très transparente, ne peut pas être mesurée sur le même temps sans qu'il y ait saturation du signal. L'intensité doit être inférieure à $2^{16}=65536$ coups (enregistrement sur 16 bits). Il suffit alors de ramener la référence à 1 selon l'équation suivante:

$$T = \frac{EC_{1s}}{RefC_{1s}}$$

Avec :

$$EC_{1s} = E_{1s} - dark_{1s}$$

$$RefC_{1s} = (Ref_{100ms} - dark_{100ms}) \times R$$

Avec

- $R=10$, le temps d'intégration étant multiplié par 10, le nombre de coup reçu est également multiplié par 10
- E_{1s} est le nombre de coups transmis par l'échantillon pendant 1s
- $dark_{1s}$ est le nombre de coups reçus pendant 1s par la sphère sans échantillon lorsque la lampe est éteinte (bruit de la mesure).

Annexe 3.3 : Fonctionnalisation par CeO₂

Pour rendre la surface hydrophile, un traitement plasma (1min 50W) est tout d'abord effectué.

La surface est ensuite immergée dans une solution aqueuse à pH2,5 de CeO₂ à 0,1%w (base HNO₃) avec 0,1M en sels NaNO₃ pendant 2h. Les NPs de CeO₂ ont une taille d'environ 10nm de diamètre.

Pour finir la surface est rincée dans une solution aqueuse au même pH2,5 (HNO₃) avec 0,1M en sels NaNO₃ puis dans une solution aqueuse neutre.

Les échantillons sont séchés à l'azote.

Annexe 3.4 : Dépôt LbL de couches Au@Si

Le dépôt couche par couche (LbL pour layer-by-layer en anglais) a été développé par Gero Decher au début des années 90²⁰⁸. Le principe du LbL repose sur l'adsorption alternée d'une molécule chargée négativement et d'une chargée positivement.

I. Protocole expérimental

Les polyélectrolytes cationiques utilisées sont le poly(allylamine-hydrochlorée) (PAH) à pH=5-6 et le poly(diallyldiméthylammonium) (PDDAC) à pH=8-9. La concentration de ces solutions est fixée à 0,1%w. La solution anionique utilisée est une solution aqueuse (Au@Si) à pH= 8-9 formée de particules d'or de 50nm entourées par 10 nm de silice. Par conséquent, les NPs sont négativement chargées en solution au pH considérés.

Après un traitement plasma d'oxygène de 5 minutes permettant de recouvrir la surface du PDMS d'une couche rigide de silice amorphe (SiO₂), le substrat (chargé négativement en solution aqueuse aux pH considérés) est immergé successivement dans des bains contenant des polyélectrolytes cationiques et anioniques. La durée d'adsorption est fixée autour de 20min et un rinçage dans une solution aqueuse au même pH que la solution précédente est effectué après chaque adsorption afin de retirer toutes les chaînes faiblement adsorbées sur la surface.

II. Multicouches PAH/Au@Si

Le PAH, polycation faible, permet d'adsorber une plus grande quantité de NPs que le PDDAC, polycation fort. Ce dernier a donc été utilisé pour générer des multicouches de NPs. Une adsorption correcte est observée en AFM (figure 40).

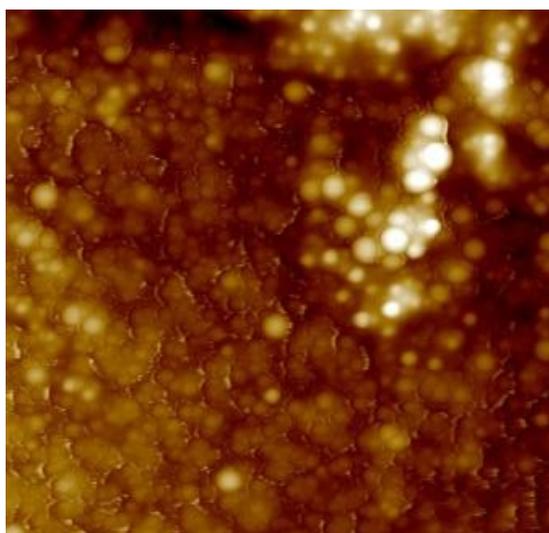


Figure 40 : Image AFM 5x5µm en hauteur (250nm) d'un PDMS recouvert de 4 couches PAH/Au@Si

²⁰⁸ Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, G. Decher et al., Thin Solid Films, 1992, 210–211 (2), 831–835

Les spectres de transmission sont exposés sur la **figure 41**.

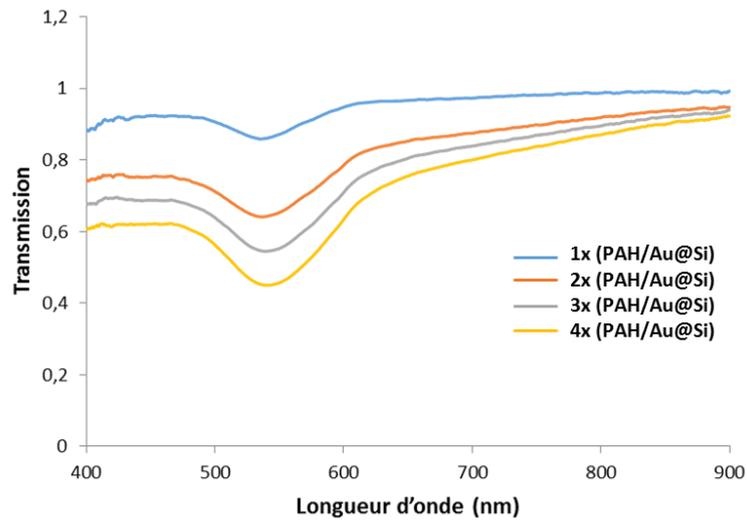


Figure 41 : Transmission de multicouches PAH/Au@Si

La fréquence de résonance plasmon de ces NPs se trouve dans le visible à 540 nm. La surface est caractérisée par une couleur rouge intense.

Annexe 3.5 : Reproductibilité des évaporations métalliques sur verre et sur PDMS

Comme il est très difficile de contrôler tous les paramètres d'évaporation, il est essentiel d'évaluer la reproductibilité et la stabilité des films d'or obtenus que ce soit sur verre ou sur PDMS. Pour ces expériences, la vitesse d'évaporation est fixée à $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

I. Reproductibilité pour une même évaporation sur du verre

La reproductibilité a été testée sur 8 échantillons différents disposés de manière aléatoire sur le porte échantillon pour différentes épaisseurs d'or : 15, 30 et 45nm. Les résultats sont exposés sur la **figure 42**.

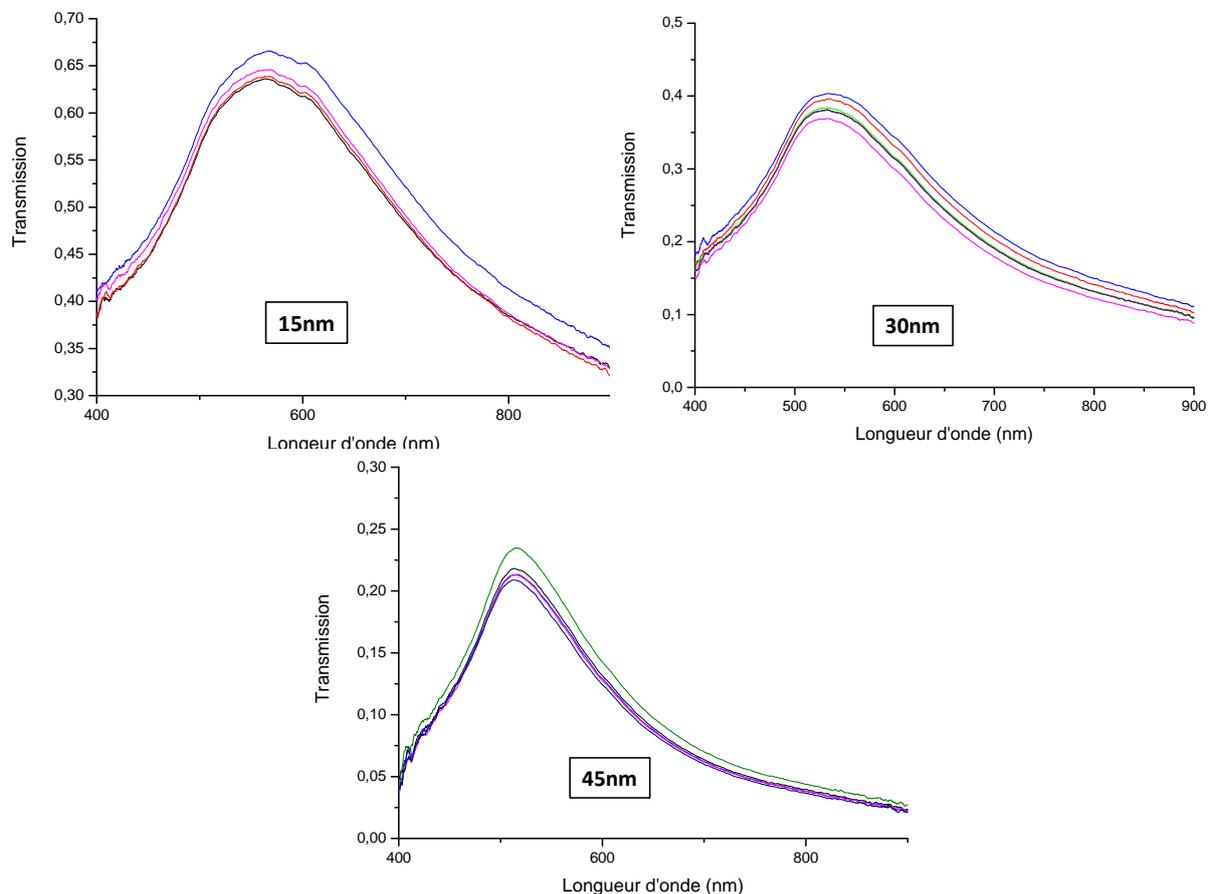


Figure 42 : Reproductibilité sur une même évaporation de 15 (g), 30 (d) et 45nm (m) d'or sur verre

Nous constatons des différences minimales : certains échantillons transmettent un peu plus ou un peu moins le rayonnement que d'autres, tous n'ont pas reçu exactement la même quantité d'or. Ces différences, de l'ordre de 4%, sont acceptables pour ce que nous voulons faire.

Nous notons également qu'en fonction de l'épaisseur de la couche déposée, $T(\lambda)$ diminue lorsque l'épaisseur augmente.

II. Reproductibilité pour une même évaporation sur du PDMS

La même expérience a été réalisée sur des échantillons de PDMS : 8 échantillons différents ont été disposés de manière aléatoire sur le porte échantillon et trois évaporations (15, 30 et 45nm) ont été réalisées (figure 43). Comme le PDMS se dilate avec la température (chapitre 1), les résultats auraient pu être différents de ceux obtenus sur le verre.

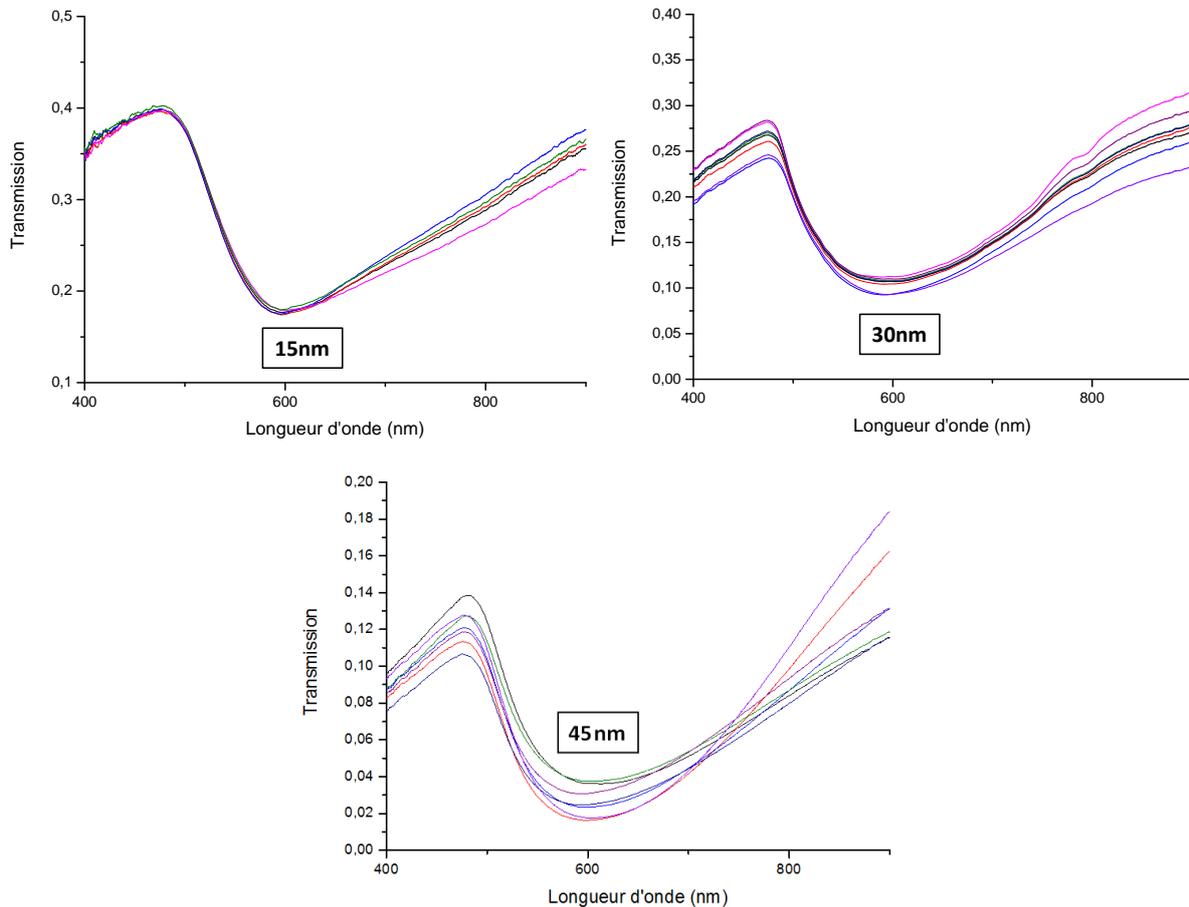


Figure 43 : Reproductibilité sur une même évaporation de 15 (g), 30 (d) et 45nm (m) d'or sur PDMS

Nous constatons de la même manière des différences minimales (et acceptables) de l'ordre de 4% dues à la quantité d'or plus ou moins importante reçue par les échantillons. Aucune corrélation quant à la position sur le porte échantillon n'a pu être établie.

La reproductibilité a également été évaluée pour des épaisseurs d'or plus petites (ne recouvrant pas toute la surface) de 5 et 10nm, des différences similaires ont été observées.

De nouveau, nous notons qu'en fonction de l'épaisseur de la couche déposée, $T(\lambda)$ diminue lorsque l'épaisseur augmente.

III. Reproductibilité sur des évaporations différentes

Afin d'évaluer la reproductibilité sur deux évaporations différentes, douze évaporations ont été réalisées pour 3 épaisseurs différentes de 15, 30 et 45nm : six sur verre et six sur PDMS. Les résultats sont exposés sur la figure 44.

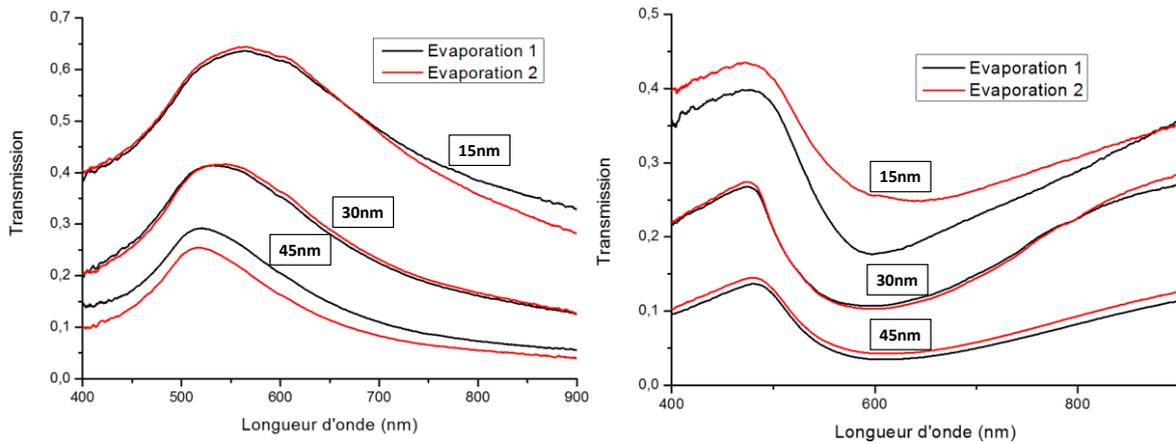


Figure 110 : Reproductibilité sur des évaporations d'or différentes réalisée sur verre (g) et sur PDMS (d)

Nous constatons une reproductibilité correcte d'une évaporation à une autre. Cependant les différences observées sont plus importantes que celles observées au sein d'une même évaporation allant jusqu'à 8%. Celles-ci peuvent être expliquées notamment par la température de chauffe du creuset qui peut légèrement varier en fonction de la quantité de métal à évaporer et du vide dans l'enceinte qui peut différer d'une évaporation à l'autre entraînant une température du porte échantillon (et des échantillons) différente d'une évaporation à l'autre.

Annexe 3.6 : Stabilité des dépôts dans le temps

La stabilité du dépôt dans le temps est étudiée. Sur verre, trois semaines après évaporation nous ne constatons aucune évolution notable comme nous le voyons sur la **figure 45**.

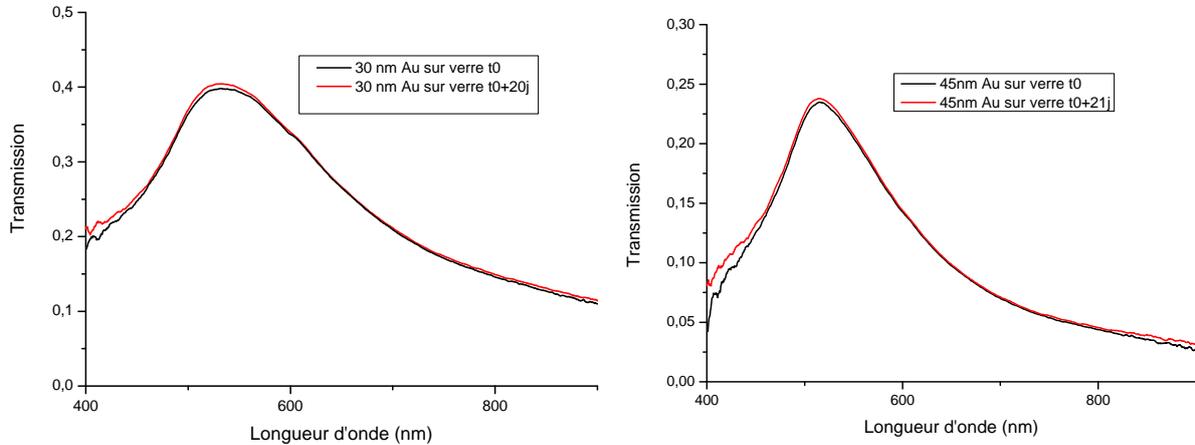


Figure 45 : Stabilité du dépôt de 30nm (g) et de 45nm (d) d'or sur du verre

Sur PDMS, quelle que soit l'épaisseur, nous constatons une faible évolution de l'ordre de 5% maximum, comme nous pouvons le voir sur la **figure 46**.

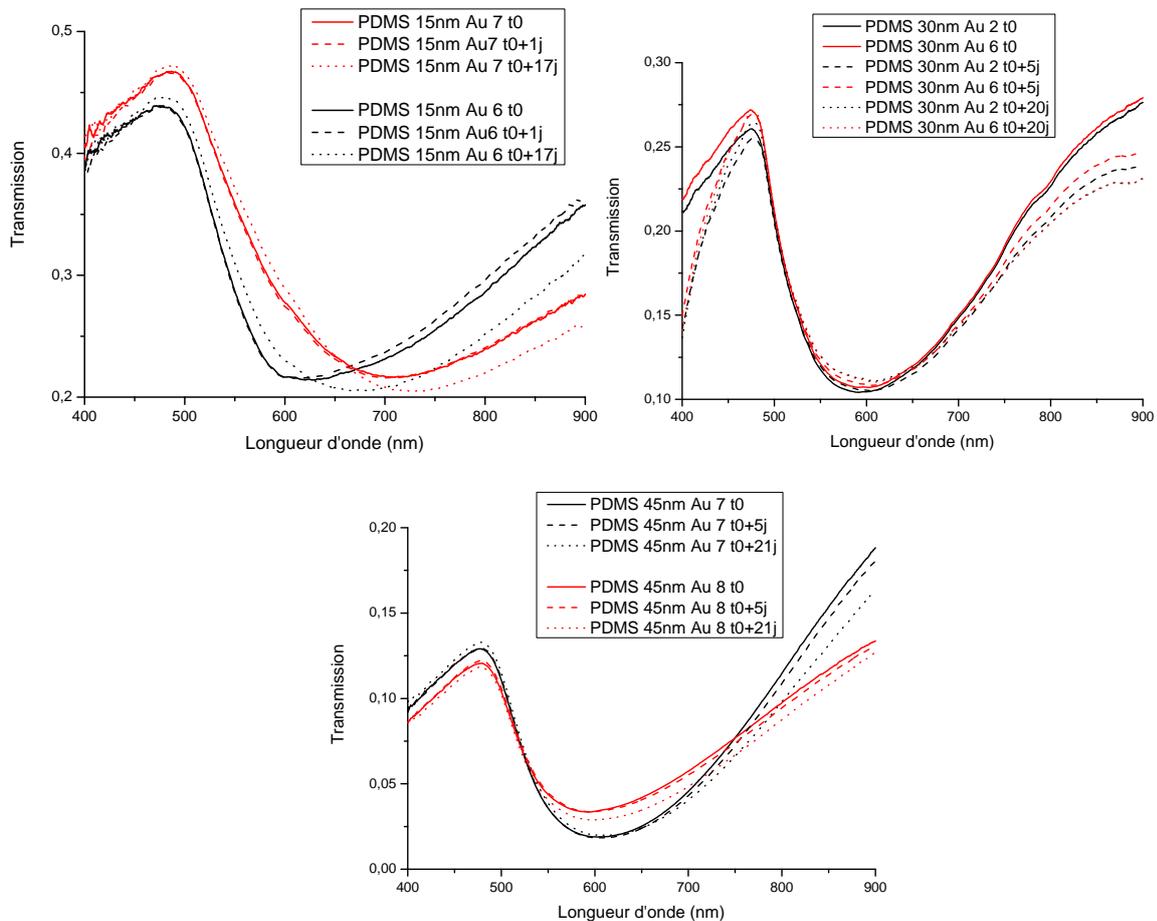


Figure 46 : Stabilité au cours du temps d'un dépôt de 15nm (g), 30nm (d) et de 45nm (m) d'or sur du PDMS

Cette faible variation provient sans doute du lent enfouissement des plots d'or dans la matrice de PDMS comme nous l'avons vu dans le [chapitre 5.II](#). Le milieu entourant les NPs est donc légèrement modifié ainsi que les spectres optiques. Cependant l'évolution sur trois semaines étant très faible, elle ne sera pas prise en compte par la suite.

Annexe 3.7 : Recuit à températures faibles

Comme exprimé dans le [chapitre 5. I. iii](#), en dessous de 300°C, nous obtenons des échantillons non homogènes. Ils sont caractérisés optiquement par les courbes de transmission suivantes ([figure 47](#)). Selon l'endroit où nous nous plaçons sur l'échantillon, ces courbes changent : la mesure n'est pas reproductible et n'est donc pas intéressante pour nous.

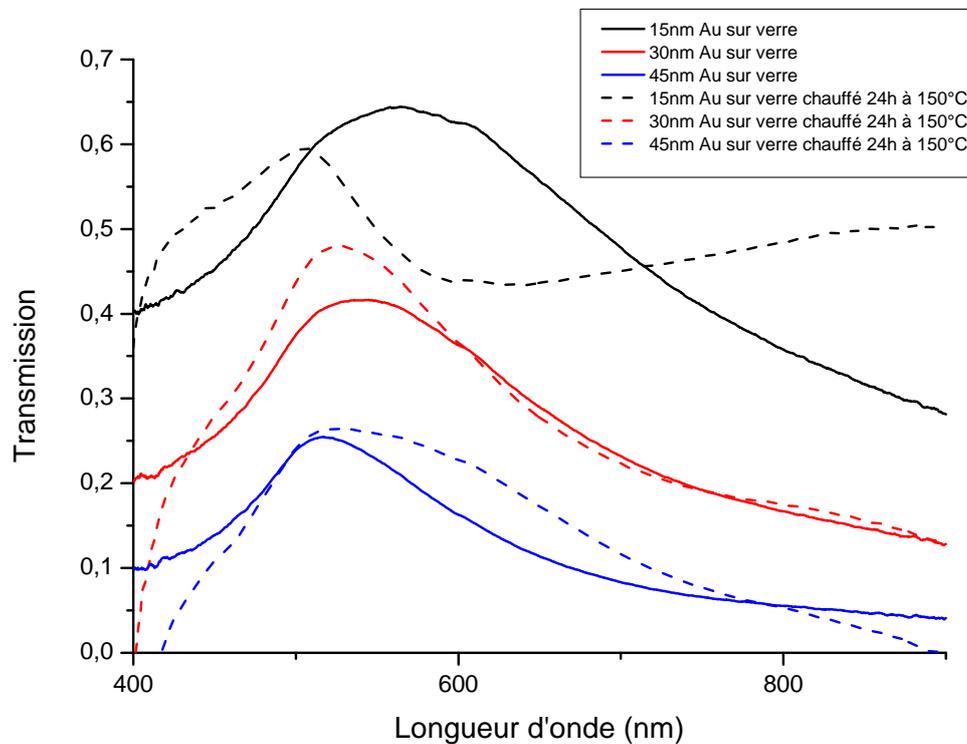


Figure 47 : Transmission d'échantillons inhomogènes à cause d'une température de recuit trop faible

Nous constatons que plus l'épaisseur de l'échantillon est petite, plus les variations sont grandes. La quantité de matière à déplacer est plus faible, cela demande moins d'énergie.

Annexe 3.8 : Influence du nettoyage de la surface

Les paramètres de nettoyage de la surface ont été modifiés afin de voir leur influence sur la formation des NPs (figure 48).

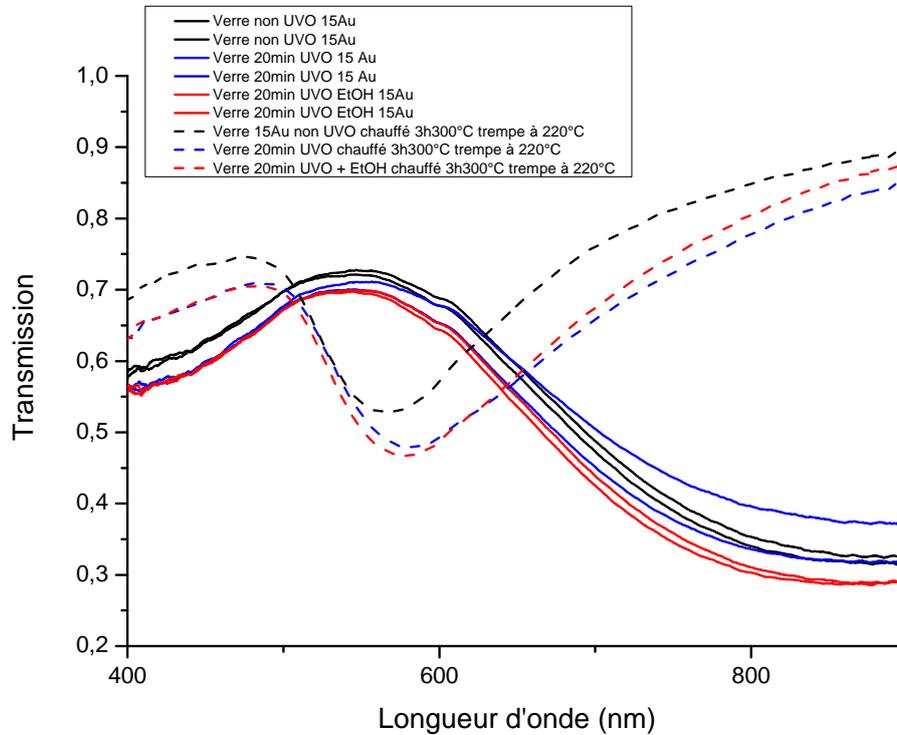


Figure 48 : Influence du nettoyage de la surface

Comme nous le voyons sur la figure précédente, que la surface soit plus ou moins hydrophile (traitement UVO ou non), le dépôt sur verre est similaire. Lorsque nous effectuons un recuit, une faible différence est observée : la surface non nettoyée a une transmission légèrement plus élevée sans doute due aux poussières ou autres défauts présents à sa surface. Afin de voir si la physico-chimie de la surface avait une réelle influence sur la formation des plots, nous l'avons modifiée chimiquement comme nous l'avons vu dans le chapitre 5. I.

Annexe 3.9 : Reproductibilité du recuit

L'homogénéité d'un recuit sur différents échantillons a été vérifiée. Un exemple pour un recuit de 24h à 150°C sur 3 échantillons différents est donné sur la [figure 49](#) et montre que le recuit se déroule de la même façon quel que soit l'échantillon.

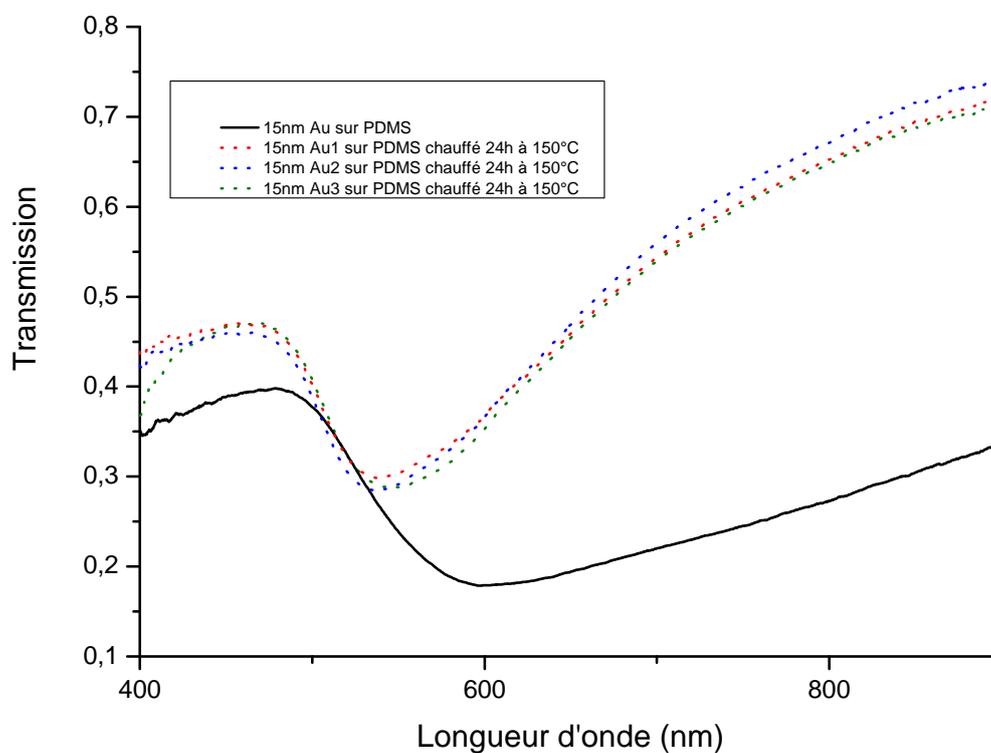


Figure 49 : Reproductibilité d'un recuit

Annexe 3.10 : Combinaison de nanoparticules présentes dans le volume et en surface

Nous avons également évaporé un film d'or sur la surface de ce substrat PDMS contenant des NPs d'or préformées (figure 50).

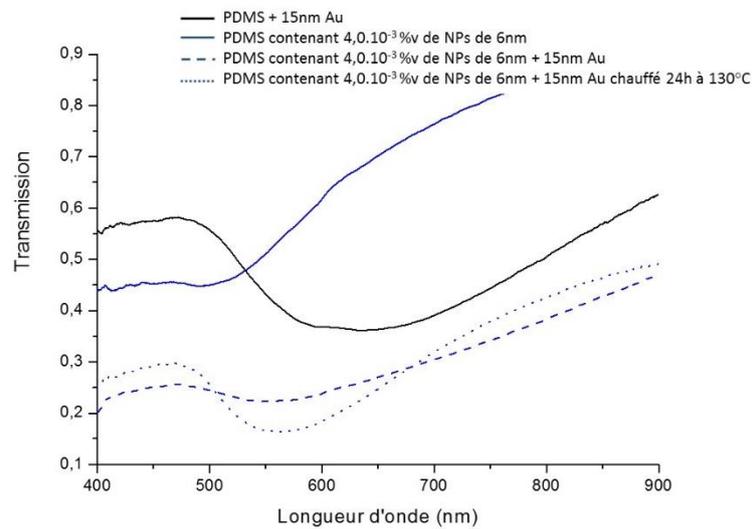


Figure 50 : Combinaison de NPs préformées présentes dans le volume et générées en surface

Il est alors possible de combiner les deux effets : l'effet de la couche en surface modulables en fonction de différents paramètres comme nous l'avons vu dans la partie précédente et l'effet des particules contenues dans le volume.