



HAL
open science

Dépôts alignés de nanofils d'argent au sein de films multicouches pour des propriétés conductrices et optiques

Vincent Lemaire

► **To cite this version:**

Vincent Lemaire. Dépôts alignés de nanofils d'argent au sein de films multicouches pour des propriétés conductrices et optiques. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAE038 . tel-01725297

HAL Id: tel-01725297

<https://theses.hal.science/tel-01725297>

Submitted on 7 Mar 2018

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.

ÉCOLE DOCTORALE de Physique et de Chimie- Physique
Institut Charles Sadron (UPR22-CNRS)

THÈSE présentée par :
Vincent Lemaire

soutenue le : **07 Novembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique

Dépôts alignés de nanofils d'argent au sein de films multicouches pour des propriétés conductrices et optiques

THÈSE dirigée par :

M DECHER Gero

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme PONSINET Virginie

Chargé de recherche, Université de Bordeaux

Mme RESSIER Laurence

Professeur, Université de Toulouse

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M EBBESEN Thomas

Professeur, Université de Strasbourg

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Gero Decher pour m'avoir permis de rejoindre son équipe et d'y travailler dans les meilleures conditions. Je le remercie pour son intérêt particulier à l'égard de mon sujet de thèse et d'y avoir sans cesse apporter des perspectives nouvelles et des projets collaboratifs très enrichissants. Ses conseils et remarques m'ont permis d'avoir une vue d'ensemble plus large de mon sujet thèse et d'élargir mon intérêt à d'autres domaines de recherche

Je remercie également Matthias Pauly, pour sa supervision bienveillante au cours de ma thèse. Je salue l'aide régulière qu'il m'a apporté pour faire évoluer mes recherches dans la bonne direction et de la bonne humeur dont il fait preuve en toutes circonstances. Je salue particulièrement l'énergie qu'il a fournie pour faire fonctionner correctement le programme de pilotage pour la pulvérisation à incidence rasante (qui n'a pas été une mince affaire !) Enfin je suis reconnaissant pour son soutien et son aide sans faille durant les périodes où rien ne semblait vouloir fonctionner.

Je tiens à remercier les membres permanents de mon équipe, Olivier Félix, David Martel et Michel Tschopp. Ils offrent un excellent cadre de recherche par leurs disponibilités et leur complémentarité. Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants et des post-doctorants présent dans notre équipe durant cette thèse. Plus particulièrement Paul Rouster et Sri Bharani Sekar pour m'avoir guidé lors de mes premiers pas en tant que doctorant et pour leur bonne humeur contagieuse.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des stagiaires ayant travaillé sur les différents aspects de cette thèse ; Fatima Menadi, Sangeetha Covindarassou, Jialuo Luo, Dawy Kormann, Lucas Giacchetti et Mengying Cui. Leurs travaux ont permis de tenter certaines approches intéressantes et d'obtenir de précieux résultats pour ce manuscrit.

Je remercie Marc Schmutz et Christian Blank pour la formation en microscopie électronique et leur disponibilité pour résoudre les problèmes techniques d'appareillages. Je remercie aussi particulièrement Laure Biniek pour son aide dans la caractérisation des films conducteurs.

Je remercie également les membres de la plateforme ST Nano en particulier Romain Bernard pour m'avoir permis de réaliser des mesures de résistance de surface en salle blanche.

Je tiens remercier particulièrement Yann Battie pour l'aide très importante qu'il a fourni à la compréhension et à la caractérisation du comportement optique des échantillons. Je salue le travail important qu'il a réalisé pour traiter les résultats et le temps qu'il a consacré pour me permettre d'extraire un maximum d'informations des mesures de Matrice de Mueller.

Merci aux membres de l'équipe de Thomas Ebbesen pour m'avoir aidé à l'élaboration et la caractérisation de certains échantillons. Je remercie particulièrement Jino George et Emilie Devaux pour le temps qu'ils ont consacré à caractériser les films développés dans ce manuscrit. Merci à Thomas Ebbesen et Cyriaque Genet pour l'intérêt et l'aide qu'ils ont apporté dans notre collaboration.

Je remercie l'ensemble des membres du CAES avec qui j'ai passé des moments inoubliables de la victoire du trophée Daniel Martina à la participation 24h Foot Téléthon de Brumath. J'ai une pensée chaleureuse pour l'ensemble des personnes qui m'ont permis de vivre une période incroyable de trois ans en Alsace. Je remercie particulièrement Lisa et toute la famille Muller.

Je remercie ma famille, pour son soutien permanent durant l'ensemble de mes études. Je leur en serai toujours reconnaissant. Je leur dédie ce manuscrit.

Tables des matières

REMERCIEMENTS.....	1
TABLES DES MATIERES.....	3
TABLE DES ABREVIATIONS.....	7
CONTEXTE.....	8
1. INTRODUCTION.....	11
1.1. NANOPARTICULES METALLIQUES ET LEURS PROPRIETES PARTICULIERES.....	11
1.1.1. Emergence des nanoparticules	11
1.1.2. Résonance de plasmon de surface localisée	13
1.1.3. Interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques	15
1.1.4. Nanoparticules Anisotropes.....	17
1.1.5. Couplage plasmonique.....	18
1.1.6. Usages des nanoparticules plasmoniques.....	20
1.2. ASSEMBLAGES GUIDES DE NANOPARTICULES PLASMONIQUES.....	24
1.2.1. Assemblages réalisables en solution	25
1.2.1.1. Assemblages piloté par la fonctionnalisation des nanoparticules	25
1.2.1.2. Assemblages sur matrices d'assemblages	27
1.2.2. Assemblages réalisables en surface	29
1.2.2.1. Assemblages par séchage	29
1.2.2.2. Assemblages guidés.....	30
1.2.2.2.1. Cas des nanoparticules isotropes.....	30
1.2.2.2.2. Alignement de nanoparticules anisotropes	32
1.2.3. Pulvérisation à incidence rasante.....	33
1.3. TECHNIQUE DE DEPOT DE FILMS COUCHE-PAR-COUCHE.....	35
1.3.1. Différents types d'interactions conduisant à l'élaboration de films multicouches et leurs applications	36
1.3.2. Les nanoparticules dans les films multicouches	38
1.4. OBJECTIFS.....	39
2. MATERIELS, METHODES.....	42
2.1. MATERIELS.....	42
2.2. METHODES.....	42
2.2.1. Préparations des substrats.....	42
2.2.2. Préparation des solutions polymères	43
2.2.3. Assemblage de films multicouches par la technique du Layer-by-Layer	43
2.2.3.1. Le trempage.....	43
2.2.3.2. La pulvérisation.....	44
2.2.3.3. L'enduction centrifuge.....	45
2.2.3.4. Pulvérisation à incidence rasante.....	46

2.2.3.5.	Construction de films hybrides assistés par l'automatisation de la pulvérisation et du déplacement de l'échantillon	48
2.3.	RAPPELS D'OPTIQUE	49
2.3.1.	Equation de Maxwell.....	50
2.3.1.	Polarisation de la lumière	51
2.3.1.1.	Vecteurs de Jones et Matrices de Jones.....	51
2.3.1.2.	Vecteurs de Stokes.....	54
2.3.1.3.	Sphère de Poincaré	56
2.3.1.4.	Matrices de Mueller	57
2.3.1.5.	Description des influences d'un milieu sur la polarisation de la lumière	59
2.3.2.	Comportement optique de la lumière au travers d'un milieu	60
2.3.3.	Cas de la réflexion de la lumière polarisée	61
2.4.	METHODES DE CARACTERISATION	64
2.4.1.	Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge.....	64
2.4.1.1.	Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge en lumière linéairement polarisée	66
2.4.1.2.	Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge en sphère d'intégration	67
2.4.1.3.	Mesures de trouble optique	68
2.4.1.4.	Mesures de l'absorbance, de la réflexion et de la diffusion.....	69
2.4.1.	Spectromètre de Dichroïsme Circulaire.....	70
2.4.2.	Polarimétrie de Mueller.....	71
2.4.3.	Ellipsométrie	73
2.4.4.	Microscopie Electronique	74
2.4.4.1.	Microscopie Electronique à balayage (MEB)	75
2.4.4.2.	Microscopie électronique en transmission (MET)	77
2.4.5.	Mesures de résistance de surface en 4 pointes.....	79
2.4.6.	Interféromètre Phase Doppler	80
2.4.6.1.	Mesure de vitesse des gouttelettes	80
2.4.6.2.	Mesure de taille de gouttelette	82
3.	PULVERISATION A INCIDENCE RASANTE DE NANOFILS D'ARGENT.....	83
3.1.	SYNTHESE DE NANOFILS D'ARGENT.....	83
3.1.1.	Procédé Polyol.....	84
3.1.2.	Synthèse de nanofils d'argent à l'aide d'une rampe en température contrôlée	86
3.1.3.	Influence de la méthode d'introduction du PVP et de l'AgNO ₃	88
3.1.4.	Influence de la vitesse de montée en température	90
3.1.5.	Influence de la masse molaire du PVP.....	92
3.1.6.	Caractérisation des solutions de nanofils d'argents.....	93
3.2.	PULVERISATION A INCIDENCE RASANTE	96
3.2.1.	Présentation des paramètres de contrôle de la pulvérisation à incidence rasante ...	97
3.2.2.	Caractérisation des dépôts de nanofils d'argent orientés	98
3.2.3.	Influence de la fonctionnalisation de surface	100
3.2.4.	Pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent dans l'eau.....	103
3.2.4.1.	Mesures de la vitesse et de la taille des gouttelettes d'eau	104
3.2.4.2.	Influence de la distance buse-substrat	106
3.2.4.3.	Influence de l'angle	107
3.2.4.4.	Influence du flux d'air.....	108

3.2.4.5.	Influence du flux de liquide	109
3.2.4.6.	Dépôt optimisé de nanofils d'argent pour la réalisation de structures chirales	110
3.2.5.	Pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent dans l'éthanol	114
3.2.5.1.	Mesures de la vitesse et de la taille des gouttelettes d'éthanol	114
3.2.5.2.	Influence de la distance	117
3.2.5.3.	Influence de l'angle	118
3.2.5.4.	Influence du flux d'air	119
3.2.5.5.	Influence du flux de liquide	120
3.2.5.6.	Dépôt de monocouche de nanofils d'argent pour la réalisation de structures conductrices et transparentes	122

3.3.	CONCLUSION	125
-------------	-------------------------	------------

4.	FILMS DE NANOFILS D'ARGENT ORIENTES POUR L'ETUDE DE PROPRIETES OPTIQUES	127
-----------	--	------------

4.1.	INTRODUCTION	127
4.1.1.	Les métamatériaux	127
4.1.2.	Notion de chiralité	130
4.1.3.	Structures chirales individuelles	132
4.1.4.	Assemblages chiraux de nanoparticules	135

4.2.	FILM MONOCOUCHE DE NANOFILS D'ARGENT ORIENTES	139
4.2.1.	Construction d'une monocouche de nanofils d'argent orientée en fonction de la durée de pulvérisation	139
4.2.2.	Influence de la polarisation de la lumière sur l'absorbance d'une monocouche orientée de nanofils d'argent	141
4.2.3.	Mesure de matrice de Mueller d'une monocouche orientée de nanofils d'argent... ..	143

4.3.	FILM MULTICOUCHE CHIRAUX DE NANOFILS D'ARGENT	148
4.3.1.	Structures composées de trois couches de nanofils d'argent orientées	148
4.3.1.1.	Contrôle de l'homogénéité du recouvrement	149
4.3.1.2.	Mesures des paramètres de Matrice de Mueller	152
4.3.1.3.	Dichroïsme circulaire	154
4.3.1.4.	Réflexions et diffusion des échantillons.....	156
4.3.2.	Etudes des structures composés de deux couches de nanofils d'argent orientés ..	159
4.3.2.1.	Variation de l'angle entre deux couches de nanofils d'argent orientés	159
4.3.2.1.1.	Contrôle de la construction des structures composées de deux couches de nanofils d'argent orientées	159
4.3.2.1.2.	Etude de l'influence de l'angle d'orientation entre les couches orientées de nanofils d'argent.....	163
4.3.2.2.	Variation de l'espacement entre les couches de nanofils d'argent	165
4.3.2.2.1.	Construction et mesure des espacements entre les couches de nanofils d'argent orientées	166
4.3.2.2.2.	Etude du dichroïsme circulaire en fonction de l'espacement entre les couches de nanofils d'argent orientées	170
4.3.3.	Etudes des structures composées de trois couches orientés de nanofils d'argent ..	175
4.3.3.1.	Etude de l'influence du recouvrement au sein des couches de nanofils d'argent orientés	176
4.3.3.2.	Etude de l'influence de l'espacement entre les couches.....	180

4.4.	INTRODUCTION D'UN COLORANT ACHIRAL AU SEIN DE STRUCTURE CHIRAL DE NANOFILS D'ARGENT ORIENTES	183
4.4.1.	Modification du signal de dichroïsme circulaire de structures chirales de nanofils d'argent.....	183
4.4.2.	Etude de la modification de dichroïsme circulaire lors de la construction des structures chirales	186
4.4.3.	Structures gauches et droites contenant du TDBC	187
4.4.4.	Variation de la quantité de TDBC au sein des structures chirales	189
4.5.	CONCLUSION	191
5.	FILMS TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS DE NANOFILS D'ARGENT ORIENTES	194
5.1.	INTRODUCTION	194
5.1.1.	Surface transparente et conductrice.....	194
5.1.2.	Applications	197
5.1.3.	Perspectives d'amélioration des films de nanofils d'argent conducteur	198
5.1.3.1.	Amélioration des jonctions entre nanofils d'argent.....	199
5.1.3.2.	Diminution du nombre de jonction	201
5.2.	CONSTRUCTION DES FILMS MINCES DE NANOFILS D'ARGENT ORIENTES CONDUCTEURS ET TRANSPARENTS.....	203
5.2.1.	Cas des monocouches orientées de nanofils d'argent.....	204
5.2.2.	Cas des films composés de deux couches orientées de manière perpendiculaire	205
5.2.3.	Cas des dépôts non orientés de nanofils d'argent	207
5.3.	CONTROLE DE L'ALIGNEMENT ET DU RECOUVREMENT DES FILMS MINCES	209
5.3.1.	Film monocouche de nanofils d'argent orientés.....	209
5.3.2.	Films minces composées de deux couches de nanofils d'argent orientées dans des directions perpendiculaires.....	210
5.3.3.	Films minces non orientés de nanofils d'argent	211
5.4.	CARACTERISATION DE L'ANISOTROPIE DE LA CONDUCTIVITE DES FILMS MINCES.....	213
5.5.	PERFORMANCES DES DIFFERENTES STRUCTURES EN TANT QUE SURFACE TRANSPARENTE ET CONDUCTRICES.....	216
5.5.1.	Performances des films de nanofils d'argent	217
5.5.2.	Influence du recouvrement sur la transparence des différentes structures	219
5.6.	CONCLUSION	221
	CONCLUSION GENERALE.....	223
	BIBLIOGRAPHIE	226

Table des Abréviations

ϵ_0	Permittivité du vide
θ_s	Angle entre la direction de pulvérisation et le substrat
λ	Longueur d'onde
μ_0	Perméabilité du vide
Ω/sq	Ohm carré
ADN	Acide désoxyribonucléique
Ag	Argent
AFM	Microscope à force Atomique
Au	Or
CB	Biréfringence circulaire
CD	Dichroïsme circulaire
Cu	Cuivre
d	Distance buse-échantillon
dp	Durée de pulvérisation
FA	Flux d'air
FIB	Sonde ionique focalisée
FL	Flux de liquide
ITO	Oxyde d'étain dopé à l'Indium
LB	Biréfringence linéaire
LD	Dichroïsme linéaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
PAH	Poly (allylamine hydrochloride)
PEI	Poly (ethylenimine)
PMMA	Poly (méthacrylate de méthyle)
PSS	Poly (sodium 4-styrenesulfonate)
S_{2D}	Paramètre d'ordre nématique à deux dimensions
TDBC	5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)benzimidazolocarbo-cyanine

Contexte

Les revêtements de surface permettent de modifier les propriétés des matériaux. Les recherches sur cette thématique permettent à la fois de compenser les désavantages de certains matériaux, ou d'apporter des propriétés supplémentaires. La plupart de ces revêtements sont élaborés en réalisant un dépôt (polymères, métaux...) dont les propriétés recherchées veulent être transposées à la surface d'un matériau. Des dépôts plus élaborés consistent lors de l'élaboration à ordonner la matière. Cet ordre peut être piloté en contrôlant les conditions de dépôt et les interactions avec la surface. L'ordre au sein de la matière conduit à des caractéristiques physiques particulières qui augmentent le champ des propriétés transposables sur une surface.

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés particulières dues à leur taille. Par exemple leur dimension nanométrique augmente considérablement la surface disponible pour une quantité de matière donnée en comparaison avec les métaux macroscopiques. Ces particules possèdent aussi une absorbance spécifique à leur dimension nanométrique qui est fonction de leur environnement, de leur taille et de leur forme. Ainsi par contrôle de leur aspect il est possible de piloter leur maximum d'absorption.

Ce phénomène peut induire par irradiation à leur longueur d'onde caractéristique, la création d'un champ magnétique ainsi qu'une montée en température à leur surface. Ces nanoparticules peuvent ainsi être vectrices de différentes propriétés ce qui en fait un matériau de choix pour de très nombreuses applications tel que dans la médecine (imagerie, diagnostic, thérapie), la chimie (catalyse), l'énergie (panneaux photovoltaïques, matériaux conducteurs), textiles (décontamination). Enfin leurs utilisations dans les revêtements de surfaces en font des candidats de choix grâce aux très nombreuses propriétés accessibles.

Les nanoparticules anisotropes ont des propriétés propres à leur anisotropie. Par exemple l'existence de modes de résonance plasmoniques propres à chaque dimension des nanoparticules. Les nanoparticules anisotropes peuvent aussi avoir des propriétés spécifiques lorsqu'elles sont alignées en film. Il existe de nombreuses techniques pour induire l'alignement de nanoparticules cependant beaucoup d'entre

elles nécessitent une instrumentation lourde, un temps de réalisation important, et alignent les particules sur une surface micrométrique. Dans ce manuscrit la technique de pulvérisation à incidence rasante sera utilisée pour réaliser l'alignement de nanofils d'argent. La qualité de l'alignement et l'homogénéité des dépôts y seront étudiés.

Les nanoparticules anisotropes possèdent plusieurs modes d'absorptions distincts qui sont relatives à leurs différentes dimensions. En fonction de la direction de polarisation de la lumière à laquelle on les irradie, les différents modes d'absorption seront plus ou moins exaltés. Lorsque l'on réalise un film orienté de nanofils d'argent dans une direction et que l'on fait passer de la lumière au travers, le film se comporte donc comme un polariseur aux longueurs d'onde de résonances de plasmon propres aux deux dimensions des nanofils d'argent.

De nombreuses recherches ont pu mettre en évidence que lorsque des nanoparticules s'assemblent en structure chirale, elles expriment du dichroïsme circulaire c'est-à-dire qu'elles absorbent de manière différente la lumière circulairement polarisée droite et gauche. Les systèmes utilisés aujourd'hui dans ce type de recherche sont réalisés à une échelle inférieure au millimètre et sont généralement lithographiés ou gravés sur une surface. Un objectif de cette thèse est de réaliser des structures chirales composées de dépôts successifs de couches alignés de nanofils d'argent, de tel sorte que les directions d'alignement des différentes couches décrivent une structure hélicoïdale donc chirale et d'en étudier les propriétés optiques correspondantes

L'émergence récente de différents dispositifs tels que les papiers électroniques, les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes et les écrans à cristaux liquides nécessitent aujourd'hui une production considérable de films minces à la fois très conducteurs et transparents. La plupart de ces films conducteurs et transparents sont aujourd'hui obtenus par l'utilisation d'oxyde conducteur tel que l'oxyde d'étain dopé à l'Indium (ITO). Ces matériaux sont coûteux car les ressources en terres rares sont limitées et le procédé de fabrication nécessite de travailler sous vide. Ils sont aussi très fragiles et non adaptés au support flexible envisagé pour les dispositifs futurs. C'est pourquoi de nombreuses recherches ont été réalisées pour substituer l'emploi de l'ITO. Les films composés de nanofils d'argent représentent une alternative importante dus à leurs propriétés compétitives avec l'ITO et à leurs prix d'élaboration bien inférieur.

Les films minces de nanofils d'argent sont des dépôts qui aboutissent à des réseaux homogènes de nanofils sans ordre directionnel. Pour améliorer les propriétés de tel film, il peut être envisagé d'améliorer la percolation des réseaux de nanofils d'argent. Une stratégie consiste à générer de l'ordre au sein des réseaux de nanofils. Un des objectifs de cette thèse consiste à l'élaboration de films orientés de nanofils d'argent dans le but d'étudier l'effet de l'ordre sur les performances relatives aux films transparents et conducteurs.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés particulières des films orientés de nanofils d'argent aussi bien pour des propriétés conductrices que pour des propriétés optiques.

- Une première étude sera réalisée sur l'influence des différents paramètres de la pulvérisation à incidence rasante sur la qualité des dépôts orientés de nanofils d'argent. L'alignement et le recouvrement des dépôts seront décrits en fonction des différentes configurations envisagées.
- Dans la seconde étude, des films orientés composés de plusieurs couches de nanofils d'argent seront réalisés avec un pas de rotation entre les orientations de chaque couche pour réaliser des structures hélicoïdales. Les structures seront élaborées afin d'étudier l'influence de la densité en nanofils, du pas de rotation, et de l'espacement entre les couches sur les propriétés optiques de ces films. Une étude sera réalisée sur l'introduction d'un colorant achiral au sein de ces structures hélicoïdales et de la possible induction de propriété chiro-optique de la structure chiral au colorant achiral.
- Dans une dernière étude, l'alignement des nanofils d'argent sera utilisé pour réaliser des films conducteurs. Dans cette partie, deux structures seront comparées aux films non orientés de nanofils d'argent : Des films orientés dans une direction et des films avec deux couches orientées perpendiculairement.

1. Introduction

1.1. Nanoparticules métalliques et leurs propriétés particulières

Les nanoparticules trouvent depuis une vingtaine d'année un intérêt particulier dans de nombreux domaines de recherche. Elles représentent des perspectives nouvelles pour les enjeux importants du XXI^{ème} siècle, entre autre pour la médecine et pour le développement d'énergies renouvelables. Pourtant les premières nanoparticules réalisées par l'homme datent déjà de plus de 1000 ans.

1.1.1. Emergence des nanoparticules

Les traces les plus anciennes d'incorporation de nanoparticules par l'homme dans des matériaux datent du IV^{ème} siècle. En effet, une coupe romaine en verre évoquant le personnage mythologique Lycurgue^{(Figure 1(a))} contenait des nanoparticules d'or entre 50 et 70 nm.^{1,2} La particularité de cette coupe vient de la différence de couleur qu'elle prend selon qu'elle est éclairée de face ou par derrière. On a pu mettre en évidence la présence de nanoparticules en forme de fils et de tubes dans des épées du Moyen-Orient entre le V^{ème} et XVIII^{ème} siècle^{(Figure 1(b))} Ces lames étaient réputées pour leur tranchant et leur résistance aux impacts. On trouve aussi de nombreux exemples de poteries méditerranéennes de la Renaissance, dont le vernis contenait des nanoparticules d'argent et de cuivre qui leur donne une couleur et un éclat particulier.^{(Figure 1(c))} On retrouve aussi la présence de nanoparticules dans les vitraux des cathédrales, les verriers du Moyen-Age déposaient sur leur verre du sel d'argent qui migrerait et formait des nanoparticules durant le traitement thermique de ces verres.^{(Figure 1(d))}

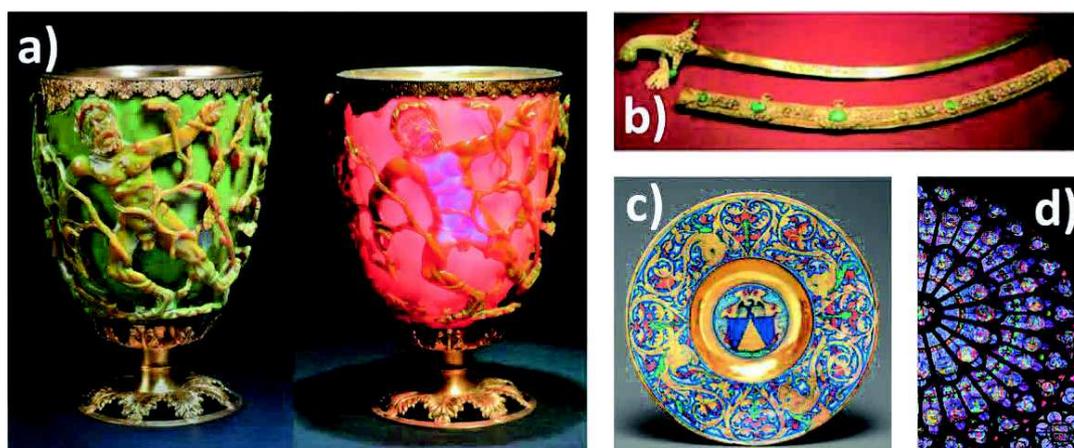


Figure 1 : (a) Coupe de Lycurgue éclairée en réflexion (à gauche) et en transmission (à droite) (b) Epée de Damas (c) Plat d'armoirie lustré par Giorgio di Andreoli (1524) (d) Vitraux de la cathédrale Notre-Dames de Paris.

L'élaboration de ces nanoparticules a été réalisée non intentionnellement à ces époques par faute de compréhension et de méthode de caractérisation des matériaux. On peut décrire les premières études du comportement des nanoparticules métalliques comme datant des expériences de Faraday en 1857.³ En réalisant un mélange biphasique de sel d'or en solution aqueuse et de phosphore dans du disulfure de carbone, il observa que la couleur jaune caractéristique du sel d'or changea en rouge rubis après avoir chauffé la solution. Ce changement de couleur est dû à la génération de nanoparticules d'or et à l'expression des propriétés particulières des particules métalliques nanométriques.

Wood réalisa en 1902 une étude du comportement d'un réseau métallique réfléchissant.⁴ Il découvrit que le spectre de diffraction comportait des fines bandes sombres sans pour autant comprendre que ce phénomène correspond à l'interaction de la lumière avec une structure nanométrique. A la même époque, Mie étudia le comportement de la lumière avec des solutions de nanoparticules et découvrit que l'absorbance dans le visible de ces solutions est propre à la dimension des particules.^{5,6} L'étude, quelques années plus tard, des interactions lumière-surface métallique réalisée par Fano⁷ permit alors d'expliquer que le phénomène particulier observé par Wood provenait de l'interaction entre la lumière et certaines structures de dimensions nanométriques. La résonance de plasmon de surface était alors mise en évidence. La compréhension de ce phénomène nécessitait alors la réalisation de particules de différentes tailles et compositions.

L'une des synthèses précurseurs de nanoparticules qui initia le début des élaborations de nanoparticules dans le monde de la recherche est celle de Turkevich^{8,9} datant de 1951. Cette synthèse consiste à la croissance, à partir d'un sel d'or, de nanoparticules sphériques^{(Figure 2(a))} stabilisées et réduites par le citrate de sodium. Cette élaboration est facilement reproductible et permet une bonne distribution en taille. Les nanoparticules sont généralement stabilisées par des composés organiques qu'on appelle ligands, et qui leurs permettent d'être en dispersion stable dans leur solvant.

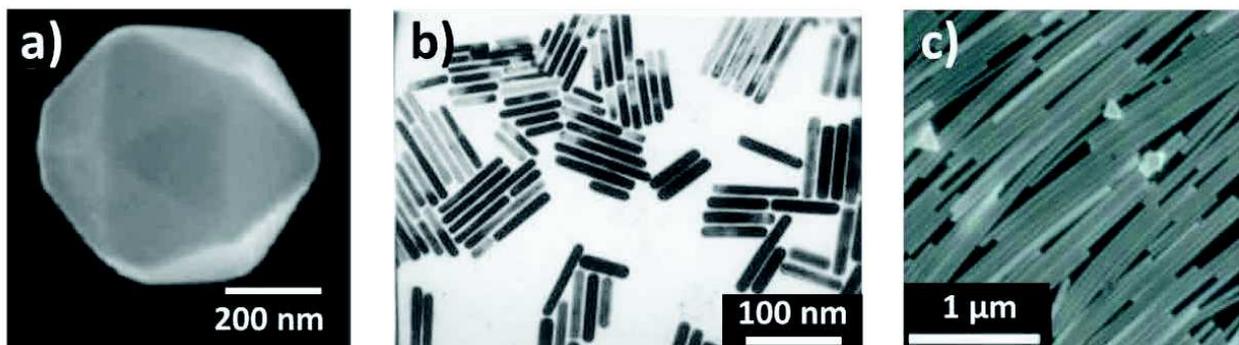


Figure 2 : Clichés de microscopie électronique de (a) nanoparticules sphérique d'or (b) de nanobâtonnets d'or (c) de nanofils d'argent

Par la suite de nombreux types de nanoparticules ont été synthétisés par cette approche de croissance.¹⁰ En particulier, les nanobâtonnets d'or¹¹(Figure 2(b)) et les nanofils d'argents¹²(Figure 2(c)) dont les perspectives d'applications sont encore aujourd'hui explorées.

1.1.2. Résonance de plasmon de surface localisée

Au sein d'un métal, on appelle plasmon l'oscillation de son nuage électronique. Lorsqu'un métal a une dimension nanométrique, le plasmon possède une localisation précise dans l'espace et on parle alors de plasmon localisé. Les études de Fano ont permis de mettre en évidence que lorsqu'une particule est irradiée par une onde électromagnétique de longueur d'onde spécifique, alors le plasmon de cette particule

rentre en résonance avec cette onde. La dimension de la particule doit être inférieure à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique.

Le comportement du plasmon ayant un impact important sur le comportement des électrons à l'interface entre le métal et son milieu, on appelle ce phénomène la résonance de plasmons de surface.^{13,14} Cette résonance s'exprime par une absorption dans le visible pour des surfaces d'épaisseur nanométrique de métaux nobles tel que le cuivre, l'argent, l'or et le platine et se manifeste dans l'UV pour l'aluminium. Ce phénomène induit une absorption de la lumière à une longueur d'onde particulière et relative à la dimension et la composition de la surface. On l'appelle longueur d'onde de résonance de plasmon.

La résonance de plasmon de surface survient aussi lorsque la lumière interagit avec des nanoparticules. Or, dans le cas des nanoparticules, les plasmons décrivent des positions définies dans l'espace.^{15,16} On parle alors de Résonance de Plasmon de surface Localisée. (Figure 3)

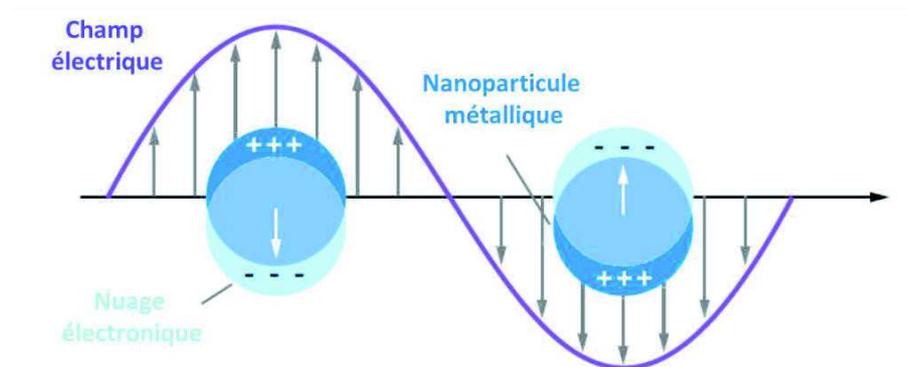


Figure 3 : Schéma de la Résonance de Plasmon de Surface Localisée¹⁵

Ainsi lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec des nanoparticules métalliques dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, le nuage électronique de ces particules oscille. Cette oscillation est excitée par l'absorption de l'onde électromagnétique par le système métallique. La longueur d'onde de résonance de plasmon d'une nanoparticule métallique est sensible à plusieurs paramètres : la composition de la nanoparticule (Figure 4(a)), sa forme¹⁷ (Figure 4(b)), sa taille (Figure 4(c)) et son environnement chimique (ligand et solvant)¹⁸. Il est ainsi possible d'élaborer des nanoparticules de manière à obtenir la résonance de plasmon

de surface excitable dans une gamme spectrale voulue et ainsi contrôler les propriétés optiques de ce système.

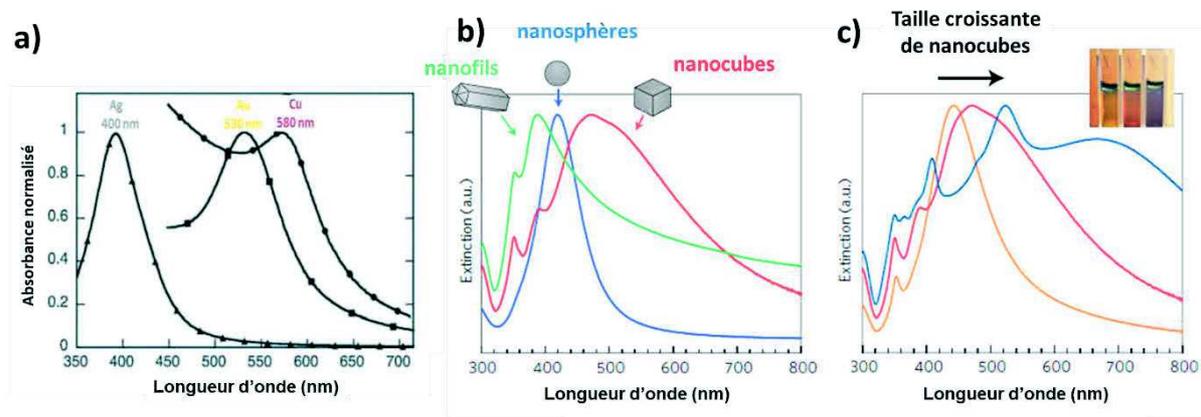


Figure 4 : Spectres UV-Visible (a) de solutions de nanoparticules sphériques (diamètre Ag : 38 nm ; Au : 25 nm ; Cu : 133 nm)¹⁹ (b) de solution de nanoparticules d'argent de formes différentes et (c) de nanocubes d'argent de taille différente.¹⁷

1.1.3. Interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques

La théorie de Mie permet d'apporter une solution aux équations de Maxwell lorsqu'elles décrivent le comportement d'une onde électromagnétique en interaction avec une nanoparticule.^{20,21} Dans le cas d'une nanoparticule métallique, les paramètres qui régissent l'apparition d'une résonance de plasmon de surface pour une nanosphère sont la constante diélectrique ϵ_r , le rayon R de la nanosphère, la permittivité du milieu environnant ϵ_1 et la longueur d'onde de l'onde électromagnétique λ . Grâce à ces paramètres il est possible de définir la polarisabilité de la nanoparticule α .²⁰(Équation 1) La polarisabilité définissant l'aptitude du nuage électronique à se déformer et permet de prédire la possibilité d'une résonance de plasmon.

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2 \left(\frac{\epsilon_r - \epsilon_1}{\epsilon_r + 2\epsilon_1} \right)$$

Équation 1

Ici, ϵ_0 correspond à la permittivité du vide. La valeur de la polarisabilité prend une valeur maximale lorsque $\text{Re}(\epsilon_r) = -2 \epsilon_1$. Ainsi la longueur d'onde d'absorption maximale de la résonance de plasmon de surface localisé λ_{RPSL} pour une nanoparticule sphérique dépend à la fois de la fonctionnalisation de surface et du milieu environnant. Ces deux paramètres ayant une influence sur ϵ_1 . La composition de la nanoparticule a elle aussi un effet sur le comportement optique car ϵ_r en dépend. (Figure 5)

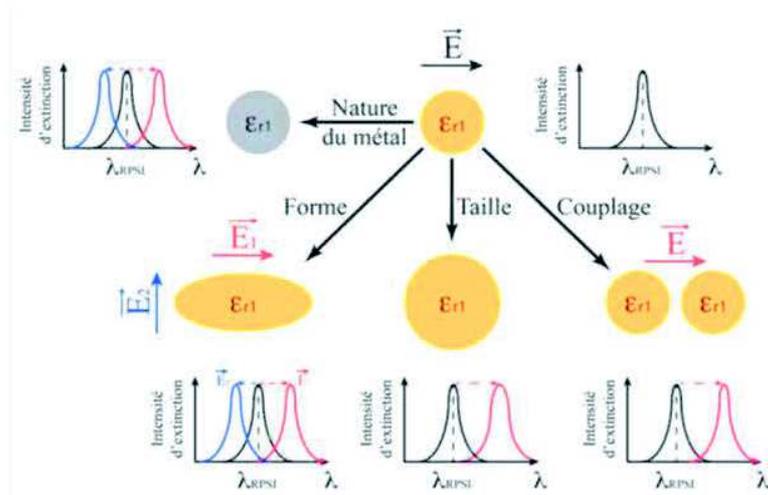


Figure 5 : Représentation schématique de l'influence de la composition de la nanoparticule, de sa forme, de sa taille et du couplage plasmonique entre deux particules²⁰

Dans le cas d'une nanoparticule sphéroïde dont les trois dimensions sont différentes pour chacune de ces dimensions j , il existe une polarisabilité α_j .²⁰(Équation 2)

$$\alpha_j = 12\pi\epsilon_0\epsilon_r abc \left(\frac{\epsilon_r + \epsilon_1}{3\epsilon_r + \epsilon_1 L_j (3 - 3L_j)} \right)$$

Équation 2

Ici L_j représente le facteur de dépolarisation pour l'axe concerné et a , b , c représentent les dimensions de la particule sur ses trois axes caractéristiques. Ce facteur de dépolarisation étant différent pour chaque dimension de la particule sphéroïde, trois modes correspondant à trois longueurs d'onde de résonance de plasmon se distinguent. Lorsque la taille d'une nanoparticule augmente, le champ de

dépolarisation est amoindri ce qui a pour influence d'augmenter la longueur d'onde de résonance de plasmon.^(Figure 5)

Lorsque deux nanosphères sont proches, leurs modes individuels disparaissent pour former un mode commun. On appelle ce phénomène le couplage plasmonique.^(Figure 5) Ce couplage a pour effet d'induire un mode plasmonique qui trouve son maximum d'absorbance vers des plus hautes longueurs d'onde que les modes individuels. Lorsque deux nanoparticules sont couplées, il existe un confinement du champ électrique dans l'espace entre les nanoparticules que l'on appelle « point chaud ».

1.1.4. Nanoparticules Anisotropes

Lorsque les nanoparticules sont isotropes, elles ne possèdent généralement qu'un mode de résonance de plasmon de surface. Cependant lorsque les particules sont anisotropes, en fonction des différentes dimensions des objets, la résonance de plasmon de surface s'exprime sous la forme de modes propres à chaque dimension des particules.^{22,23} Dans le cas de nanobâtonnets, deux modes plasmoniques sont observables, le mode transverse qui correspond à l'oscillation du nuage électronique dans la direction de la plus petite dimension et le mode longitudinale qui correspond à l'oscillation du nuage électronique dans la dimension la plus grande.^{(Figure 6(b))} Ces deux modes possèdent chacun leur propre longueur d'onde de résonance de plasmon qui sont plus ou moins séparés en fonction de l'importance du rapport d'aspect des nanobâtonnets.^{(Figure 6(a))}

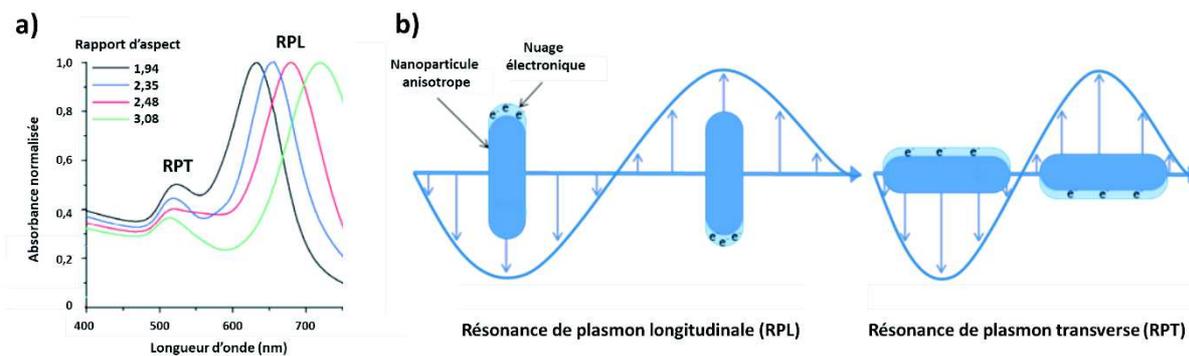


Figure 6 : (a) Spectres UV-Visible de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect différent²⁴ (b) Représentation schématique des deux modes de résonance de plasmon de surface d'un nanobâtonnet métallique

1.1.5. Couplage plasmonique

La résonance de plasmon de surface d'une particule unique est définie par sa taille, sa forme, sa composition et son environnement. Cependant lorsque deux nanoparticules métalliques sont assez proches, les résonances de plasmon se couplent de manière forte pour générer des nouveaux modes plasmoniques. On appelle ce phénomène le couplage plasmonique.^{25,26} Plusieurs études ont été réalisées sur la distance caractéristique à laquelle ce type de couplage se produit. Lorsque la distance entre les particules est supérieure à leur taille, le couplage est négligeable par rapport aux résonances de plasmons individuelles.^(Figure 7) Lorsque cette distance inter-particulaire est inférieure au quart du rayon des nanoparticules alors le couplage plasmonique est fort. Un ou plusieurs modes communs aux particules sont alors observables. Lorsque cette distance est comprise entre le quart du rayon et le rayon des particules, on parle de couplage faible, les modes individuelles s'expriment mais sont cependant modifiés.

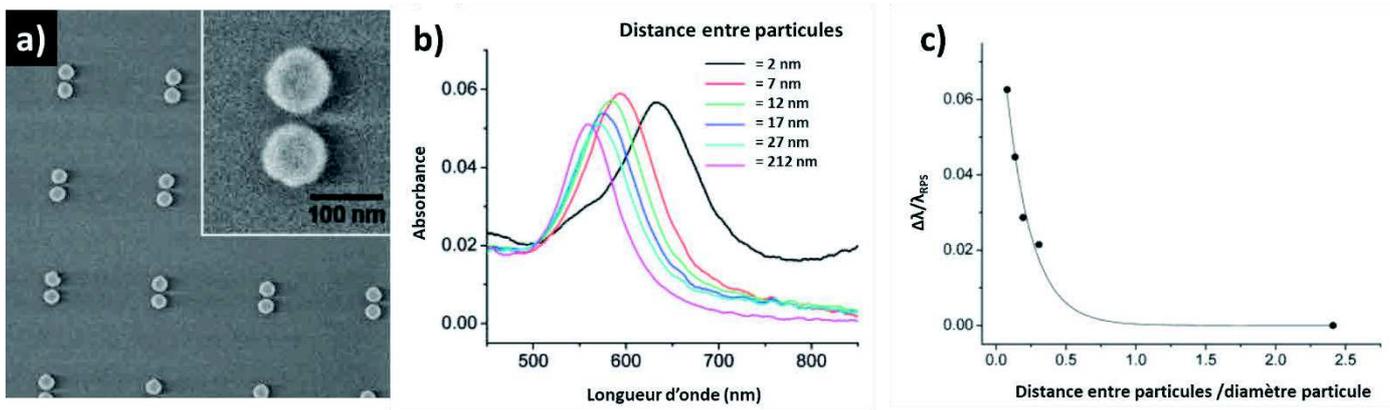


Figure 7 : (a) Images de microscopie électronique d'une surface recouverte de paires de nanodisques d'or séparées de 12 nm (b) Spectre de paires de nanodisques d'or avec différentes distances de séparation. (c) Déplacement de la longueur d'onde d'absorbance plasmonique de ces surfaces en fonction du rapport entre la distance de séparation et la dimension des nanodisques.²⁶

Lorsque deux nanoparticules plasmoniques anisotropes sont couplées, l'expression de la résonance plasmonique de surface du système dépend de la manière dont les nanoparticules sont agencées l'une par rapport à l'autre.²⁷ Dans le cas de nanoparticules anisotropes, l'orientation des nanoparticules entre elles vont avoir une influence particulière sur l'absorbance de résonance plasmonique qui sera fonction des dimensions du système couplé.

Il a en effet pu être mis en évidence que lorsque deux nanobâtonnets d'or sont couplés, le couplage plasmonique se produit à la longueur d'onde la plus élevée lorsque ces deux particules sont alignées.^{(Figure 8(a,b))} De plus, les nanoparticules anisotropes absorbent la lumière de manière différente en fonction de la polarisation de la lumière.^{28,29(Figure 8(c))} En effet, lorsque la polarisation linéaire de la lumière est parallèle à l'orientation d'un nanobâtonnet plasmonique alors le mode transverse sera excité de manière minimale alors que le mode longitudinal sera excité de manière maximale. Lorsque la polarisation linéaire de la lumière est perpendiculaire l'excitation des modes plasmoniques est contraire au cas précédent.

Ainsi dans le cas de nanoparticules anisotropes, leurs orientations jouent un rôle clé dans l'expression de la résonance de plasmon du système couplé

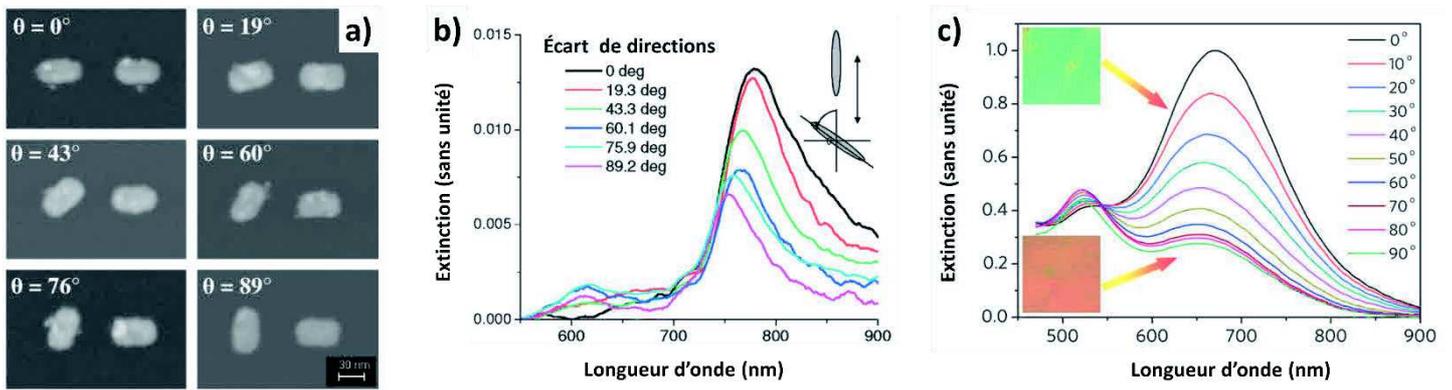


Figure 8 : (a) Images de microscopie électronique de couples de nanobâtonnets d'or lithographiés par faisceau d'électron. (b) Influence de l'écart de directions entre deux nanobâtonnets d'or couplés sur la résonance de plasmon du système.²⁷ (c) Variation d'intensité de l'absorbance des modes transverses et longitudinaux en fonction de la polarisation de la lumière dans le cas d'un film orienté de nanobâtonnets d'or.²⁹

En résumé, on peut noter que les nanoparticules plasmoniques ont une longueur d'onde de résonance de plasmon à laquelle leurs nuages électroniques rentrent en résonance avec la lumière incidente. Cette longueur d'onde est fonction de la taille, la composition et l'environnement de la nanoparticule concernée. Lorsque la distance entre deux nanoparticules diminue, leurs modes d'absorbance plasmonique individuels sont modifiés jusqu'à l'apparition d'un mode commun. C'est le couplage plasmonique. Dans le cas du couplage entre nanoparticules anisotropes, la longueur d'onde d'absorbance plasmonique varie en fonction du positionnement des nanoparticules entre elles.

L'ensemble de ces paramètres dont dépend la valeur de la longueur d'onde d'absorbance plasmonique sont ajustables par le contrôle des systèmes élaborés. En contrôlant les nanoparticules synthétisées et leurs assemblages, il est alors possible d'ajuster leurs propriétés optiques à des applications particulières.

1.1.6. Usages des nanoparticules plasmoniques

La résonance de plasmon de surface des nanoparticules a plusieurs conséquences : Elle peut, par exemple, permettre d'induire une augmentation de la température localisée à la surface des nanomatériaux. Elle peut induire un champ

magnétique aux nanoparticules. Elle peut générer une séparation électron-trou au sein des particules. L'ensemble de ces propriétés font la multifonctionnalité des systèmes de nanoparticules et explique l'enjeu majeur de leurs utilisations dans les applications futures.

L'utilisation des nanoparticules représentent une perspective de recherche importante dans les applications médicales^{30,31} et permet d'en exploiter plusieurs propriétés. Elles sont utiles grâce à leurs propriétés optiques dans la mise en évidence de molécules, cellules ou de tissus particuliers par le marquage et par l'amélioration des contrastes en imagerie médicale. Elles représentent ainsi des voies innovantes dans le diagnostic de plusieurs infections, dégénérescences neuronales et de développements de cellules tumorales. Dans le cadre du diagnostic du cancer, des nanoparticules d'or peuvent être recouverte d'anticorps spécifique à une protéine surexprimée par les cellules tumorales. Elles se fixent de manière spécifique à ces cellules et grâce à leurs propriétés optiques particulières permettent la mise en évidence de leur présence.^{32,33}(Figure 9)

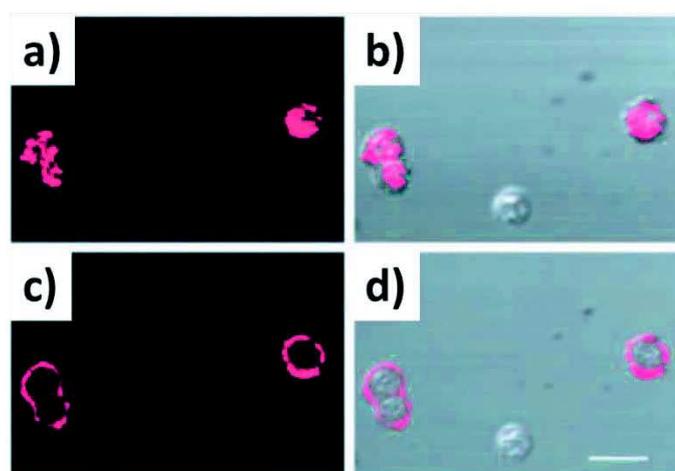


Figure 9 : Images obtenues en microscopie confocale à balayage laser en réflexion (a,c) et en combinant réflexion et transmission (b,d) de cellules marquées par des nanoparticules d'or/anti-EGFR (protéine surexprimée par les cellules tumorales). (Barre d'échelle 30 μm).³³

Les solutions de nanoparticules peuvent aussi être utilisées à des fins thérapeutiques.³⁴ La possibilité d'augmenter la température des nanoparticules en les irradiant à leur longueur d'onde de résonance de plasmon permet, après un marquage comme vu précédemment, de brûler spécifiquement des cellules malignes.^(Figure 10) Des

nanoparticules d'or peuvent être guidées aux cellules tumorales et vont permettre de localiser ces cellules par fluorescence. En effet en fonctionnalisant la surface de ces nanoparticules avec un agent fluorescent (lipofectamine) la localisation des nanoparticules dans un milieu biologique est réalisable. Par les approches développées précédemment, il est possible, par des séquences d'irradiation, de réaliser le traitement du cancer par hyperthermie.³⁵ Dans ce cas, ce système de nanoparticules remplit trois fonctions; le ciblage, l'imagerie des tissus concernés, et leurs destructions par un phénomène photo-induit.

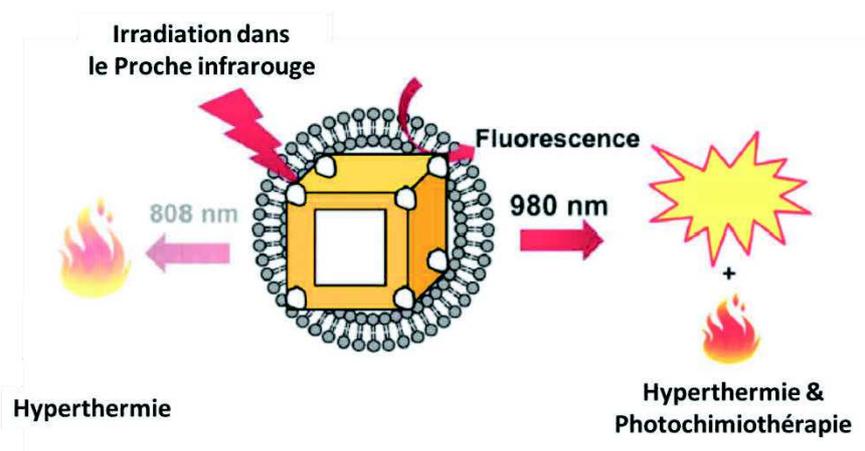


Figure 10 : Schéma descriptif de l'utilisation de nanocages d'or pour réaliser l'imagerie par fluorescence, l'hyperthermie et la photochimiothérapie³⁵

Les nanoparticules métalliques sont aussi très étudiées pour leur capacité à absorber la lumière du soleil et permettre d'améliorer la conversion énergétique des panneaux photovoltaïques actuels^{36,37} ou d'améliorer le craquage de l'eau.³⁸ De plus dans le cadre de ces applications, on utilise les nanofils d'argent ou de cuivre comme matériau conducteur dans le but de générer des surfaces transparentes et conductrices.^{39,40}

Les nanoparticules, absorbant dans le visible, sont à même d'absorber la lumière du soleil. De plus cette absorption, induit une séparation électron-trou, qui peut aboutir à un transfert de charge vers un système conducteur.¹⁷ Les semi-conducteurs ayant en général une absorbance dans le spectre du visible et de l'ultraviolet, cette combinaison permet d'améliorer la conversion de l'énergie solaire en élargissant la gamme spectrale d'absorption dans le spectre d'émission du soleil.^{(Figure 11(a))}

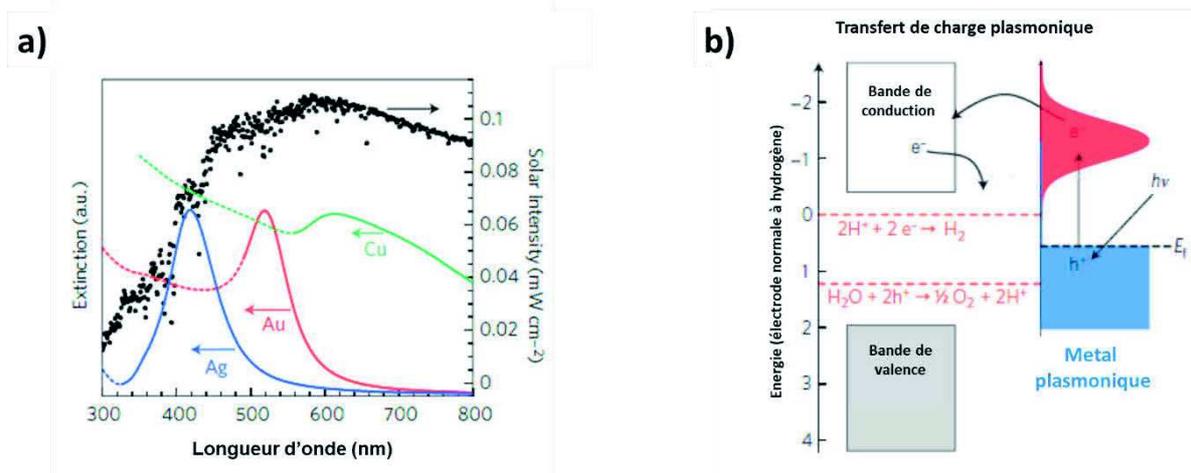


Figure 11 : (a) Spectre de la lumière solaire et absorbance plasmonique de nanoparticules métalliques (b) Schéma représentatif du transfert de charge d'un système de nanoparticule à un semiconducteur¹⁷

Lorsque le système semi-conducteur génère des électrons assez énergétiques, il est possible de réduire l'eau. A l'aide de la génération d'électron-trou, lors d'une irradiation dans le visible, les nanoparticules métalliques sont capables de céder un électron à la bande de conduction du semi-conducteur pour améliorer le rendement du craquage de l'eau. (Figure 11) Cette technique permet de produire de l'hydrogène pour des piles à combustibles qui représentent des perspectives pour les domaines tels que la téléphonie mobile, les ordinateurs et l'automobile. Les nanoparticules contribuent ainsi à améliorer la production d'énergies renouvelables et ouvre des perspectives nouvelles dans ce domaine.

L'ensemble des applications citées précédemment sont accessibles pour des nanoparticules de formes simples (bâtonnet, sphère, disque...). Pour d'autres applications, l'élaboration de nanoparticules avec des géométries plus exotiques est nécessaire. Notamment, pour des propriétés optiques, des nanoparticules dont la géométrie est chirale expriment des propriétés optiques particulières.^{41,42}(Chapitre 4.1) Par exemple, les nanoparticules de forme hélicoïdale^{(Figure 12(a))} peuvent absorber de manière différente la lumière polarisée circulairement droite et gauche.⁴³ On appelle ce comportement optique le dichroïsme circulaire (CD). Cette différence d'absorption est relative à la forme chirale de la structure. La valeur de cette différence d'absorption prend des valeurs opposées en fonction du sens de rotation de la structure.^{(Figure 12(b))}

Ces structures peuvent jouer un rôle clé dans la détection biologique et la génération d'objet optique aux propriétés nouvelles.

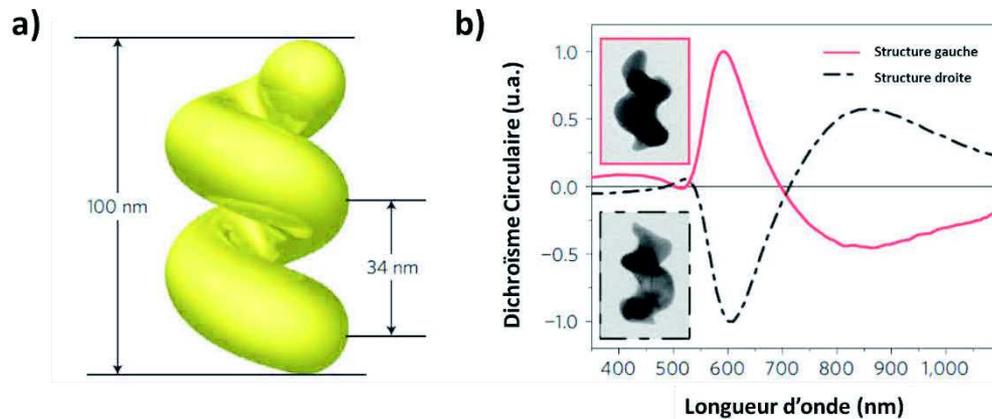


Figure 12 : (a) Schéma descriptif d'une nanohélice d'or (b) Clichés de microscopie électronique et spectres de dichroïsme circulaire de nanohélices gauches et droites⁴³

Ces structures ne sont généralement pas réalisables par voie chimique. Il est nécessaire de procéder à des méthodes de lithographie qui sont coûteuses et nécessitent une durée de production plus importante. Il n'est donc pas possible à l'heure actuelle de réaliser des structures complexes de nanoparticules plasmoniques individuelles de manière simple, ce qui limite certaines applications par le coût et le temps de production.

Cependant il est possible d'élaborer des systèmes à géométrie complexe d'assemblage de nanoparticules. Ces assemblages de nanoparticules à géométrie simple permettent de réaliser des structures aux modes plasmoniques inédits par le biais du couplage plasmonique.

1.2. Assemblages guidés de nanoparticules plasmoniques

L'assemblage est un procédé par lequel des nanoparticules ou d'autres structures s'assemblent ou s'organisent. Cet assemblage peut être induit par le contrôle des

paramètres d'un système ou être obtenu par simple équilibre avec l'environnement. On parle d'assemblage guidé lorsqu'une influence externe est appliquée pour induire l'assemblage. Ces assemblages peuvent être réalisés au sein d'une solution ou être réalisés sur une surface. Dans un premier temps, les techniques d'assemblages réalisables en solution seront décrites puis les assemblages réalisés en surface seront développés.

1.2.1. Assemblages réalisables en solution

Les assemblages en sont accessibles à l'aide de deux grandes stratégies. La première consiste à fonctionnaliser les nanoparticules de manière à pouvoir diriger à l'aide de stimuli leur assemblage. L'autre consiste à générer des matrices d'assemblages sur lesquelles les nanoparticules peuvent se greffer à des emplacements spécifiques.

1.2.1.1. Assemblages pilotés par la fonctionnalisation des nanoparticules

Pour ce qui est de l'assemblage guidé de nanoparticules métalliques, plusieurs stratégies sont envisageables.^{44,45} Tout d'abord il est possible d'élaborer des particules métalliques dans le but de faciliter leur assemblage. Les nanoparticules synthétisées sont généralement stabilisées par une fonctionnalisation de surface de molécules organiques. La chimie de surface d'une nanoparticule est souvent directement liée à sa stabilisation en solution, et aux interactions de la nanoparticule avec d'autres composés.⁴⁶ Certaines fonctionnalisations de nanoparticules sont aussi altérables ce qui permet de générer, par des stimuli (changement de pH, irradiation, augmentation de la température), l'assemblage réversible ou irréversible d'un système.

Entre autre, des études sont menées pour l'assemblage de nanobâtonnets d'or organisés en fil.⁴⁷ Ces nanobâtonnets d'or sont stabilisés à l'aide de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) qui forme une bicouche homogène sur l'ensemble des nano-objets excepté sur les extrémités.^(Figure 13) Etant moins couvert par

le CTAB, ces extrémités peuvent être spécifiquement greffées avec des polymères hydrophobes. Ce greffage est réalisé grâce à l'interaction covalente entre l'or et les fonctions thiol en bout de chaîne des polymères. Ces nano-objets ainsi élaborés sont hydrophobes aux extrémités et hydrophiles sur la longueur. Ainsi, en faisant varier le caractère hydrophobe du solvant, en modifiant sa composition, il est possible de guider les nanobâtonnets à s'organiser en différents assemblages.

Parmi les structures accessibles, il est possible d'obtenir des structures isotropes telles que des nanosphères^{(Figure 13(d))} et des nanofagots^{(Figure 13(e))}, mais aussi des structures anisotropes telles que des nanoanneaux^{(Figure 13(a))} des nanochaines^{(Figure 13(c))} et des nanofils^{(Figure 13(b))}.

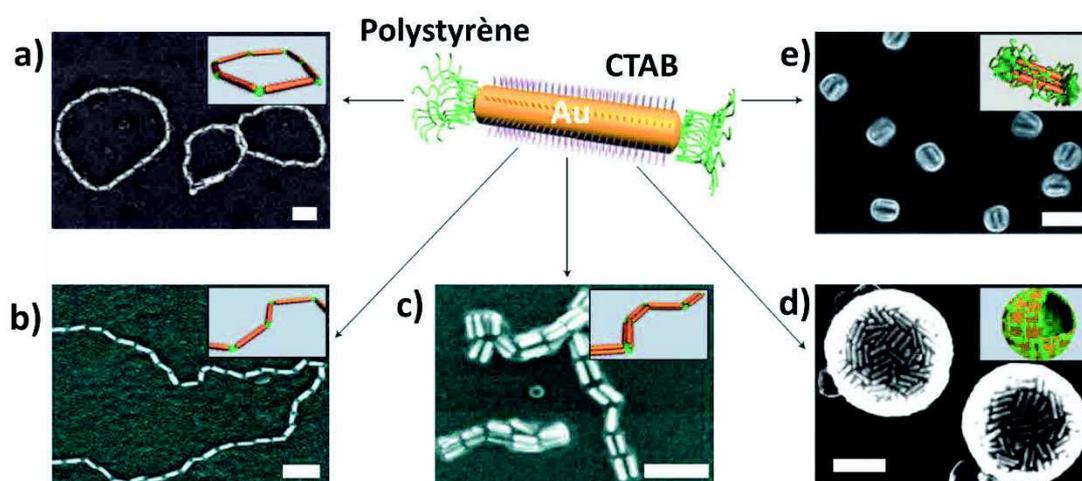


Figure 13 : Auto-assemblage guidé de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés avec du CTAB et du polystyrène. Images de microscopie électronique et représentations structurales (a) de nanoanneaux (b) de nanofils assemblés dans des mélanges de diméthylformamide/eau (6 et 20% d'eau en poids), (c) de nanochaines (d) de nanosphères assemblés dans des mélanges tétrahydrofurane/eau (6% et 20% d'eau en poids), et (e) de nanofagots assemblés dans un mélange de diméthylformamide/tétrahydrofurane/eau de rapport 42,5/42,5/15. (Les barres d'échelle sont de 100 nm).⁴⁷

D'autres stratégies sont possibles. La fonctionnalisation de surface peut répondre entre autre à une variation de température,^{48,49} et à une variation de pH^{50,51} pour générer l'assemblage de nanoparticules. Cela nécessite généralement de modifier la couronne de ligands des nanoparticules mais ne permet pas toujours de générer des assemblages de structures aussi contrôlés que dans l'exemple précédemment décrit.

1.2.1.2. Assemblages sur matrices d'assemblages

Les nanoparticules peuvent être guidées à se lier à un matériau dont la localisation des points d'ancrage induisent une disposition particulière des particules. Ces matériaux sont appelés des matrices d'assemblages. Il peut s'agir de petites molécules organiques plus petites que les nanoparticules, ou de structures microscopiques bien plus grandes.

Parmi les matrices d'assemblage on trouve des molécules organiques inférieures à une dizaine de nanomètre qui peuvent conduire à l'assemblage de nanoparticules à l'aide d'interaction non-covalente.⁵²(Figure(a-d)) L'assemblage se fait par des interactions π - π entre la matrice d'assemblage et la couronne de ligand des nanoparticules. En contrôlant l'état d'oxydation des fonctions terminales des ligands, il est possible d'assembler et de désassembler les nanoparticules en dimère ou en trimère selon la fonctionnalité de la molécule matrice.(Figure 14(a-d))

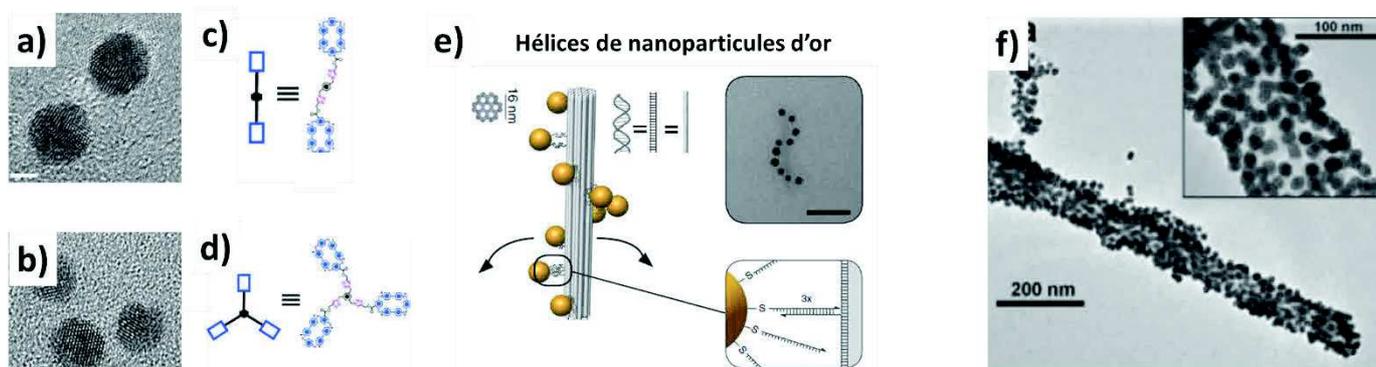


Figure 14 : (a,b) Images de microscopie électronique respectivement de dimère et de trimère de nanoparticules d'or assemblées.(barre d'échelle (a) 2 nm (b) 5 nm) (c-d) Représentation schématique de la matrice d'assemblage à l'origine respectivement du dimère et du trimère⁵² (e) Schéma d'une hélice de nanoparticules d'or sur une super hélice d'ADN, Images de microscopie électronique d'une hélice de nanoparticule d'or (barre d'échelle 50 nm)⁵³ (f) Assemblage de nanoparticule d'or sur un nanotube de carbone.⁵⁴

De tels systèmes de contrôle par matrice permettent de définir les propriétés de résonance plasmonique de couplage en contrôlant le nombre de particules impliqués dans l'assemblage, la géométrie de l'assemblage et la distance entre les nanoparticules.

Un autre exemple d'assemblage par matrice consiste à la fonctionnalisation d'un origami d'ADN de 30 nm par des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des brins unique d'ADN.^{53(Figure (e))} Les origamis d'ADN consistent à l'élaboration de structures particulières par interactions entre différents brins d'ADN. Ces structures peuvent être utilisées pour réaliser des structures tridimensionnelles.

Des nanoparticules d'or sont ainsi préalablement décorées de brins complémentaires aux motifs d'accroche de l'origami d'ADN. Ainsi l'ancrage des nanoparticules se fait à l'aide de liaisons hydrogènes propre aux bases nucléiques de l'ADN. La disposition des zones de greffage des nanoparticules d'or décrit une hélice droite ou gauche.^{(Figure 14(e))} Ces structures chirales expriment un dichroïsme circulaire relatif à l'absorbance du plasmon couplé des nanoparticules d'or. Dans ce cas il est possible de générer des nanomatériaux exprimant un dichroïsme circulaire à l'aide de nanoparticules achirales élaborées par synthèse. Il est ainsi possible de contourner le problème rencontré précédemment de l'élaboration complexe de nanoparticules exotiques pour obtenir du dichroïsme circulaire.^(Figure 12)

D'autres études ont permis de montrer qu'il est possible d'organiser des nanoparticules sur des structures de taille nettement supérieure. Par exemple, des nanotubes de carbone micrométriques ont été fonctionnalisés par des dépôts de polymères successifs permettant d'obtenir une charge positive en surface. Cette fonctionnalisation guide des nanoparticules de silice recouvertes d'or dont la surface à une charge négative à se déposer sur les nanotubes de carbones.^{54(Figure 14(f))} Ces matériaux sont des perspectives intéressantes dans le développement de circuits nanoélectroniques et pour réaliser des guides d'onde.

Ces techniques d'assemblages par matrice ou par stimulation de la fonctionnalisation de surface permettent de réaliser des structures précises à la dimension micrométrique. Elles permettent de construire des structures plasmoniques à la géométrie exotique. Ces géométries sont complexes à reproduire sous forme de nanoparticule individuelle. Cependant la limite de ce type d'assemblage tient au fait qu'il est difficile d'accéder de la sorte à des assemblages de nanoparticules dépassant la dimension micrométrique. Pour cela d'autres types d'assemblage sont envisagés tels que les assemblages en surface.

1.2.2. Assemblages réalisables en surface

Les dépôts de nanoparticules sur des surfaces permettent de réaliser des assemblages de nanoparticules à très grande échelle. L'organisation de ces assemblages permet de réaliser des structures à deux dimensions avec un contrôle particulier. Les méthodes de dépôt par évaporation permettent de réaliser des assemblages de nanoparticules en film avec un contrôle limité de l'organisation. D'autres techniques permettent d'organiser l'assemblage des nanoparticules sur les surfaces et dans le cas des nanoparticules anisotropes d'orienter les particules dans une direction du plan.

1.2.2.1. Assemblages par séchage

La méthode la plus conventionnelle de dépôt de nanoparticules sur des surfaces consiste à évaporer une solution colloïdale de nanoparticules. Ce type de dépôt peut être réalisé par « drop-cast » correspondant à la méthode la plus simple qui consiste à mouiller une surface et à attendre le séchage complet de la solution.^{55,56} Il est possible de réaliser ce type de dépôt par enduction centrifuge⁵⁷⁻⁵⁹ et par pulvérisation⁶⁰⁻⁶². Ces techniques ne nécessitent pas d'affinité particulière entre le substrat et les nanoparticules et permettent de réduire les durées d'élaboration.

Les dépôts de nanofils d'argent utilisés pour réaliser des surfaces conductrices sont majoritairement réalisés par ces techniques.^{(Chapitre 5.1)⁶³} En effet, de tels films ne nécessitent pas d'ordre particulier, car il suffit de générer un réseau percolant de nanofils d'argent par lequel un courant électrique peut passer.^(Figure 15) Une description plus poussée de ces réseaux de nanofils d'argent sera décrite plus tard dans ce manuscrit.^(Chapitre 5.1)

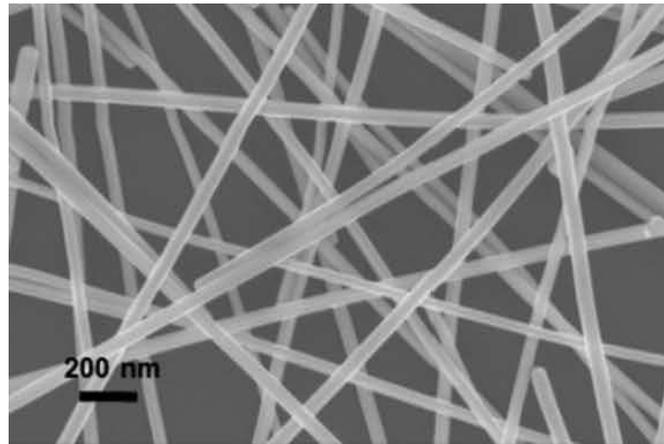


Figure 15 : Cliché de microscopie électronique d'un réseau de nanofils d'argent sur une surface transparente.

Ainsi ces assemblages ne permettent pas de générer avec précision un ordre à grande échelle c'est pourquoi des techniques plus élaborées sont envisagées.

1.2.2.2. Assemblages guidés

L'assemblage peut être guidé grâce à des influences externes. Ces forces externes permettent d'apporter un contrôle supplémentaire sur l'organisation des nanoparticules entre elles. Il faut distinguer le cas des nanoparticules isotropes et anisotropes. En effet dans le cas de nanoparticules anisotropes l'orientation des nanoparticules apporte une dimension supplémentaire à l'assemblage pouvant être lié à des propriétés particulières. ^(Chapitre 1.1.5)

1.2.2.2.1. Cas des nanoparticules isotropes

Deux exemples seront ici développés. Ils décrivent des études dans lesquelles, des nanoparticules plasmoniques sont utilisées pour faire la jonction entre deux électrodes.

Une première étude montre que l'induction d'un champ électrique entre deux électrodes peut guider les nanosphères d'or en milieu liquide à s'organiser sous forme de microfils qui permettent de conduire les électrons. ^{(Figure 16(a))⁶⁴} Ce type de structure

peut être utilisé pour réaliser des autoréparations de jonctions électriques en milieu liquide entre les deux électrodes. Il est possible d'atteindre le même type de structure par une approche différente.

La technique de l'assemblage convectif consiste à mouiller une surface avec la solution colloïdale de nanoparticules et de déplacer une lame de manière rasante à la surface pour induire un dépôt des nanoparticules par séchage.⁶⁵(Figure 16(b)) Le passage de la lame est contrôlé en vitesse et en température pour permettre de réaliser des lignes de nanoparticules d'or joignant deux électrodes. Ces échantillons étant réalisés sur des supports flexibles, lors de l'étirement du substrat la résistance entre les deux électrodes augmente. Ce système permet ainsi l'élaboration d'un capteur de déformation par mesure de résistance.

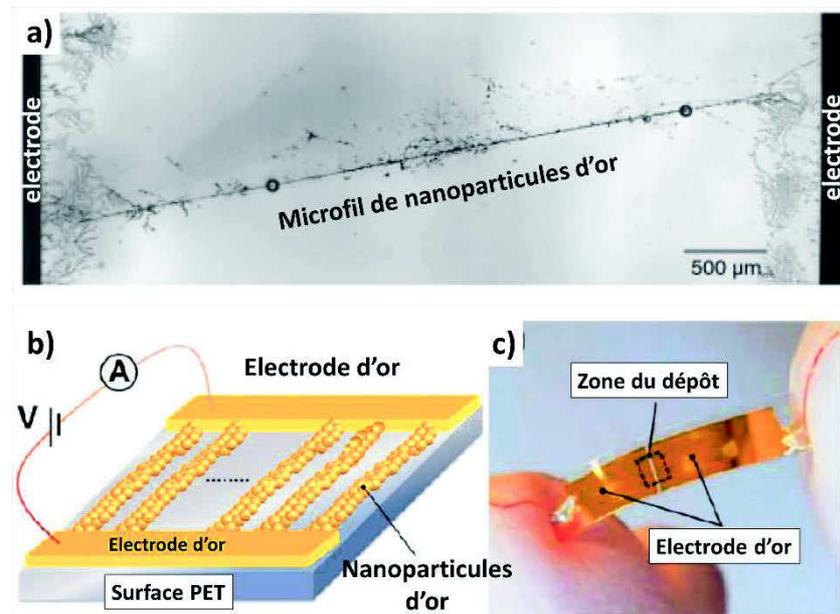


Figure 16 : (a) Images de microscopie électronique de l'organisation de nanoparticules d'or sous l'effet d'un champ électrique entre deux électrodes⁶⁴ (b) Schéma descriptif de la formation d'assemblage de nanosphères d'or en nanofils entre deux électrodes. (c) Photographie de la surface de PET, support de l'assemblage des nanoparticules.⁶⁵

Ces techniques permettent d'apporter un ordre dans l'assemblage des nanoparticules. Dans le cas des nanoparticules anisotropes il est possible grâce à l'assemblage d'obtenir un alignement des dépôts dans une direction particulière.

1.2.2.2.2. Alignement de nanoparticules anisotropes

Les nanoparticules anisotropes possèdent des propriétés de chimie de surface et de résonance plasmonique anisotrope. En effet la chimie de surface dépendra des faces cristallines exposées, de la courbure de la surface et de la présence ou non de ligands. La résonance plasmonique de surface exprimera des modes différents qui seront fonction des différentes dimensions des nanoparticules.^(Chapitre 1.1.4)

Il est possible de produire un ordre dans la matière qui sera fonction des différentes dimensions des particules. Ces assemblages conduisent à l'orientation des particules anisotropes dans une direction. L'orientation des nanoparticules dans des directions particulières est principalement utilisée pour les propriétés de transport ainsi que pour les propriétés plasmoniques dont les couplages offrent des propriétés optiques particulières.

Plusieurs stratégies ont été employées pour produire l'alignement de nanofils plasmonique sur une surface. La technique Langmuir-Blodgett permet de réaliser un dépôt aligné de nanofils d'argent.^{66(Figure 17(a))} Les nanofils s'orientent pendant la compression du film à l'interface air-eau.

Une autre technique consiste à l'impression d'une matrice de polymère contenant les nanofils d'argent sur un substrat.^{67(Figure 17(b))} En contrôlant le tracé de dépôt, il est possible de déterminer une direction pour les nanofils d'argent. Il est aussi possible en générant un circuit microfluidique de faire passer des nanofils d'argent en solution au sein d'un canal de 10 microns ce qui les alignent dans la direction du flux de liquide.^{68(Figure 17(c))}

Un dernier exemple consiste à charger positivement des zones contrôlées d'une surface de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) sous l'application d'une tension.^{69(Figure 17(d))} Ensuite des nanofils d'or sont déposés par interactions électrostatiques sur ces surfaces chargés permettant de définir des lignes d'épaisseur nanométriques ou les nano-objets peuvent s'agencer de manière alignée.

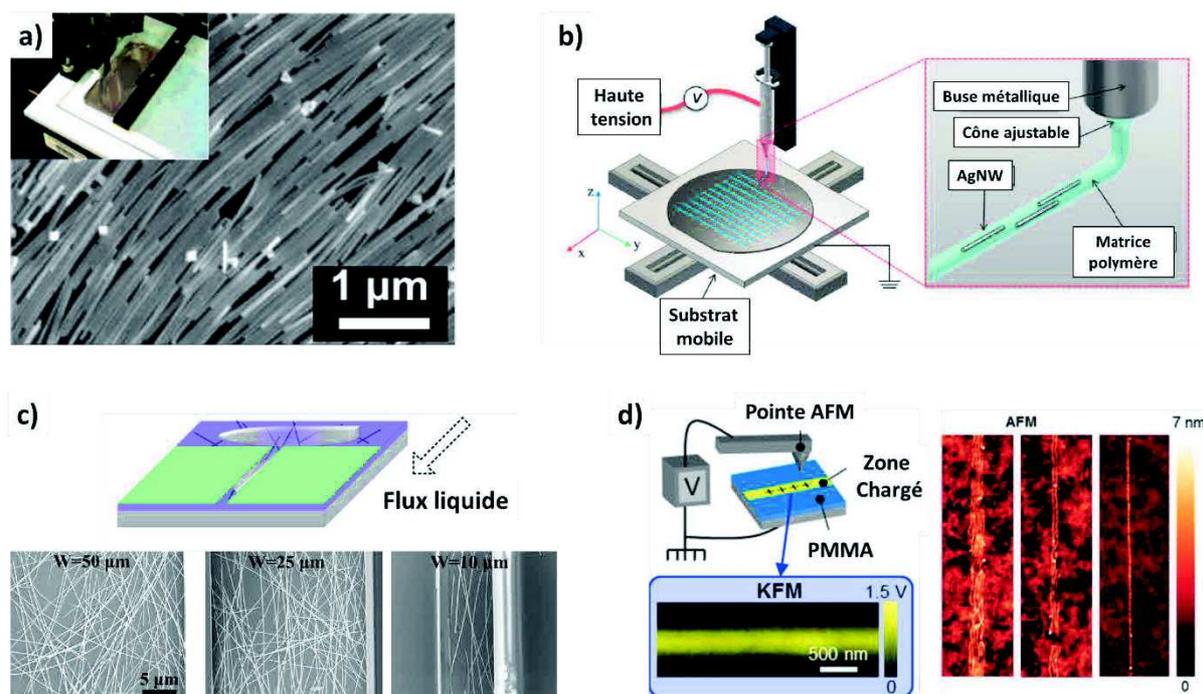


Figure 17 : (a) Dépôt aligné de nanofils d'argent par la technique Langmuir-Blodgett⁶⁶ (b) Schéma descriptif de l'impression d'une matrice de polymère contenant des nanofils d'argent pour générer leur alignement⁶⁷ (c) Schéma descriptif de l'alignement de nanofils d'argent au travers d'un canal microfluidique (W représente la largeur des canaux)⁶⁸ (d) Schéma descriptif du chargement d'une surface de PMMA par AFM et images AFM de nanofils d'or nanoxérogaphiés.⁶⁹

L'ensemble des différentes techniques d'alignement de nanoparticules anisotropes employé aujourd'hui dans la recherche souffre de plusieurs défauts. Certaines nécessitent un coût de production important (instrumentation, temps de production), d'autres sont spécifiques à certains systèmes précis. Enfin certaines ne sont pas de bons candidats pour des dépôts à grande échelle.

Dans ce mémoire, la technique de la pulvérisation à incidence rasante sera utilisée pour aligner les nanofils d'argent. Elle permet un alignement à grande échelle, rapide et ne nécessite pas une lourde instrumentation.

1.2.3. Pulvérisation à incidence rasante

La pulvérisation à incidence rasante est une technique de dépôt de solutions colloïdales de nanoparticules anisotropes qui consiste à une pulvérisation dont la

direction décrit un angle faible avec la surface d'un échantillon.⁷⁰⁻⁷² Cette technique a été récemment développée, à l'Institut Charles Sadron, dans l'équipe de G. Decher.

La pulvérisation conduit à un flux de liquide s'écoulant à la surface de l'échantillon alimenté par les gouttelettes de la pulvérisation. Ce flux de liquide exerce des forces de cisaillement qui induisent l'alignement de nanoparticules anisotropes sur le substrat dans la direction de pulvérisation.^(Figure 18)

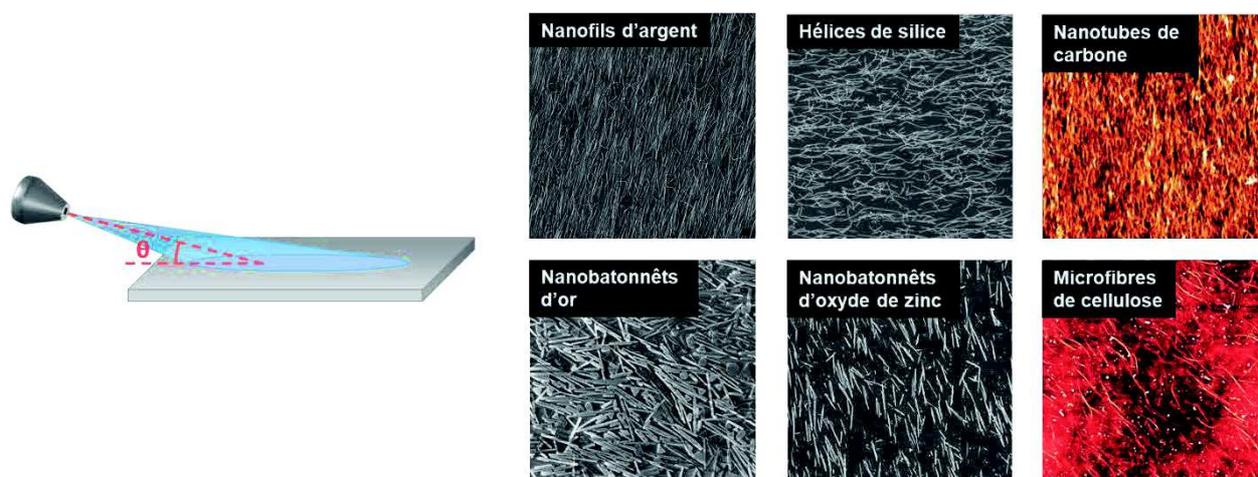


Figure 18 : Représentation schématique de la pulvérisation à incidence rasante et images microscopiques des nanoparticules ayant été alignées par cette technique. (Les hélices de silices proviennent d'une collaboration avec le groupe de Reiko Oda, Université de Bordeaux)

La pulvérisation à incidence rasante a permis d'élaborer des films orientés de différents systèmes de nanoparticules : des nanoparticules plasmoniques d'or et d'argent et des microfibrilles de cellulose dont l'étude des propriétés optiques a fait l'objet de publications récentes.^{70,71} Des nanoparticules semi-conductrices d'oxyde de zinc, des nanohélices de silice et des nanotubes de carbones ont aussi pu être alignés.

Chacun de ces systèmes possède des propriétés physiques propres. Il est aussi à noter que les formes et les rapports d'aspect de ces particules ne sont pas les mêmes. L'ensemble de ces différences rendent compte de la versatilité de la pulvérisation à incidence rasante. Elle permet de réaliser des films ayant une structure ordonnée à deux dimensions de nanoparticules anisotropes. Cependant le rapport d'aspect des nanoparticules doit être assez grand pour que l'alignement par pulvérisation à incidence rasante soit possible.

La technique de dépôts couche-par-couche va permettre d'apporter une dimension supplémentaire à l'ordre obtenu par la pulvérisation à incidence rasante. La combinaison des deux techniques permettra de réaliser plusieurs couches de nano-objets anisotropes dont les directions d'orientation pourront être ajustées indépendamment.

1.3. Technique de dépôt de films couche-par-couche

Les premiers travaux à l'origine de la technique de dépôt couche-par-couche (LbL) remontent aux années 60 et ont été réalisés par Iler avec des colloïdes.⁷³ Cependant c'est durant les années 90 que la technique a été développée par G. Decher.^{74,75}

Cette technique consiste, à l'origine du développement, aux dépôts alternés de polyélectrolytes chargés positivement puis négativement permettant ainsi l'élaboration de films multicouches. L'interaction électrostatique entre les différents polymères conduits aux dépôts successifs des polymères permettant de construire une structure d'empilement.

Cette technique permet d'obtenir des films dont l'épaisseur est contrôlée à l'échelle nanométrique et est réalisable à l'aide d'une technique de dépôt simple ; généralement réalisée par pulvérisation ou trempage.^(Figure 19) On réalise une activation des surfaces par un nettoyage au plasma qui permet d'améliorer le dépôt de la première couche. Puis les polymères sont déposés alternativement avec des séquences de lavage avec le solvant des polymères et éventuellement des séquences de séchage à l'air comprimé entre chaque dépôt.

La technique de dépôt couche-par-couche s'est élargie à d'autres types d'interactions que celles électrostatiques entre les polyélectrolytes. Des films multicouches ont ainsi pu être réalisés avec des molécules biologiques, des oxydes métalliques et des nanoparticules. De plus l'interaction à l'origine de la construction peut être covalente ou faible (liaison hydrogène, Van der Waals).^{76,77}

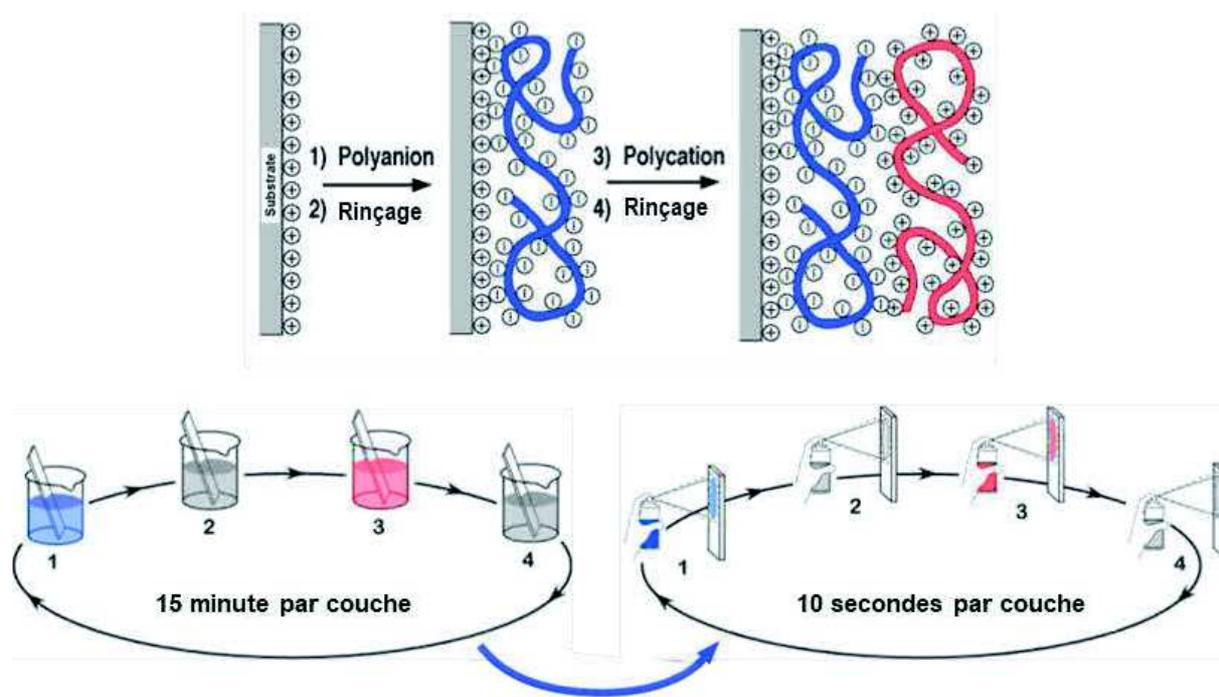


Figure 19 : Schéma représentatif du dépôt couche-par-couche de deux couches de polyélectrolyte sur une surface positivement chargée, Représentation des deux méthodes de dépôts par trempage et par pulvérisation⁷⁸

Cette technique est maintenant largement répandue pour de nombreuses applications.^{79–81} La technique de dépôt couche-par-couche peut être utilisée sur un large type de surface qu'elles soient planes ou rugueuses, pleines ou poreuses. Il a même été mis en évidence que cette technique, par une méthode d'introduction de polymères en solution colloïdale diluée, peut permettre de décorer des nanoparticules.^{82,83}

1.3.1. Différents types d'interactions conduisant à l'élaboration de films multicouches et leurs applications

Bien que la technique de dépôt couche-par-couche consiste à ses débuts par l'assemblage de couche de polyélectrolyte par des interactions électrostatiques, il a pu être mis en évidence que d'autres types d'interaction peuvent conduire à la formation de films multicouches. Il est possible de réaliser des films couche-par-couche avec des macromolécules non chargées.^{84,85} Dans ce cas, les dépôts sont réalisés en

immergeant un échantillon dans une solution aqueuse de polymère. Les macromolécules vont s'adsorber sur le substrat et l'eau est évacuée par séchage à l'air comprimé. On peut aussi guider des polymères à participer à la composition d'un films multicouches par des liaisons hydrogène.^{86,87} Dans ce cas, les films multicouches sont formés à l'aide de couches de groupement donneur puis accepteur.

Les interactions spécifiques de type « hôte-invité » peuvent être exploitées pour réaliser des films multicouches.^{88,89} Entre autre les cavités de β -cyclodextrine permettent de fixer spécifiquement des structures férocéniques ou des groupements cyclique adamantane. Ainsi en fonctionnalisant une surface à l'aide d'un groupement « invité » (soit par greffage soit par dépôt d'un polymère fonctionnalisé) Il est possible d'élaborer ensuite un film multicouche par dépôt successif de polymères fonctionnalisés « hôte » et « invité ».

D'autres interactions spécifiques cette fois biologiques, ont été étudiées tels que l'interaction du couple biotine-streptavidine⁹⁰(Figure 20(a)), celle entre la lectine et les glucides⁹¹ ainsi que les interactions de détection d'antigène par les anticorps.⁹²

Il est aussi possible de réaliser des films minces de matériaux hybrides par la technique de couche-par-couche en intégrant des métaux de transition, par le biais des interactions de chimie de coordination.⁹³ Par exemple, il est possible de construire un film mince par dépôts alternés d'acétate de zinc et de molécules possédant trois acides carboxyliques.^{(Figure 20(b))} Ces acides carboxyliques, par remplacement avec l'acétate autour des ions de zinc, vont produire un changement de ligands qui conduit à l'interaction constructive du film.

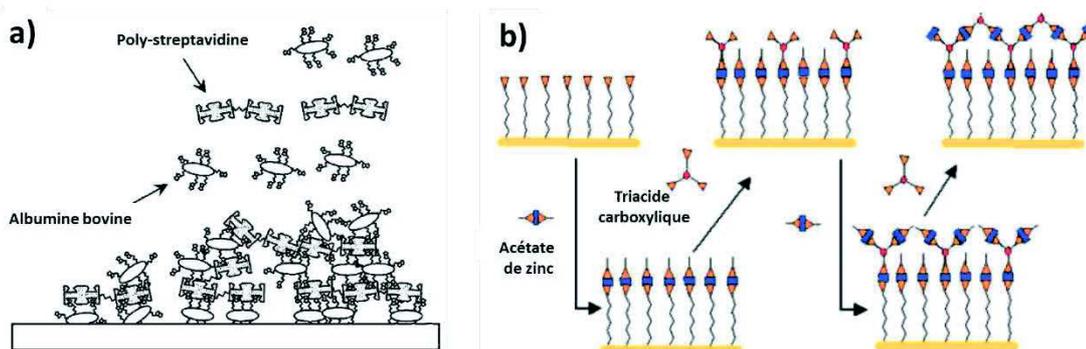


Figure 20 : (a) Schéma descriptif de la formation d'un film multicouche construit à l'aide de l'interaction entre l'avidine et la vitamine B8 contenues dans l'albumine de sérum bovin⁹⁰ (b) Schéma descriptif de la formation d'un film couche-par-couche composé de complexe métallique⁹³

A l'aide de la technique de dépôt couche-par-couche il est ainsi possible d'élaborer des films minces à façon pour cibler de nombreuses applications. Il est possible de concevoir des capsules de polymère contenant des principes actifs dans le cadre d'applications biomédicales.^{94,95} Des études utilisent la technique de dépôt du couche-par-couche pour prévenir la présence de bactéries à la surface de matériel médical en prévenant leurs adhésions et en favorisant leurs éliminations.⁹⁶ Les films multicouches peuvent aussi servir à l'élaboration de surface aux propriétés filtrantes dans le cadre des membranes liquides^{97,98} et à l'élaboration de surface composite pour la détection de gaz⁹⁹. La technique de couche-par-couche est mise à contribution dans l'élaboration de surfaces conductrices¹⁰⁰ et dans l'élaboration de techniques innovantes pour le stockage énergétique.^{101,102}

1.3.2. Les nanoparticules dans les films multicouches

L'incorporation de nanoparticules au sein de films multicouches est une technique de choix pour les auto-assembler. En effet la versatilité des interactions de constructions des films multicouches et les différentes méthodes de dépôts peu coûteuses et rapides permettent d'élaborer à façon des assemblages de nanoparticules.^{103–105}

Il est possible de construire des films multicouches de nanoparticules d'or à l'aide d'interactions électrostatiques entre les charges négatives du citrate qui décore les

nanoparticules et les charges positives d'un polyélectrolyte.^{106,107} Une autre stratégie consiste à réaliser un changement de ligand des nanoparticules avec un polyélectrolyte. Ces nanoparticules fonctionnalisées peuvent alors être utilisées dans la réalisation de films multicouches avec un polyélectrolyte de charge opposé à celui utilisé pour les décorer.

Dans certaines études, la surface de nanoparticules peut même être le support d'un dépôt multicouche,⁸² particulièrement dans le cas de la vectorisation dans les milieux biologiques.^{108,109} Ces films multicouches sont généralement réalisés pour définir des fonctionnalisations de surface couplant les propriétés de différents systèmes au sein du même film, par exemple l'incorporation à la fois de nanoparticules d'or et d'argent pour conduire à la catalyse de réaction de réduction des composés aromatiques nitrés.¹¹⁰ Dans un autre exemple, des films composés de couches nanotubes de carbone, de chitosane et de nanoparticule d'or permettent d'obtenir des propriétés de détection du glucose par des surfaces jusqu'à une concentration de l'ordre de 10^{-6} mol/L.¹¹¹

1.4. Objectifs

Dans ce manuscrit des assemblages de nanofils d'argent seront réalisés en combinant l'utilisation de la pulvérisation à incidence rasante et de la technique de dépôt couche-par-couche. En effet la pulvérisation à incidence rasante est une méthode rapide et efficace pour réaliser l'alignement de nanoparticules anisotropes sur une surface. La technique de dépôt couche-par-couche permet d'adapter la fonctionnalisation de surface de l'échantillon pour améliorer le dépôt des nano-objets. Elle permet aussi, combiné à la technique de pulvérisation à incidence rasante de réaliser plusieurs couches de nanoparticules anisotropes alignées dont les directions peuvent être ajustées indépendamment.

Les premières études réalisées par Sribharani Sekar et Hebing Hu dans l'équipe de Gero Decher sur la pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent et d'or ont permis de mettre en évidence qu'il est possible de réaliser des films multicouches plasmoniques orientés.^{71,72} La réalisation de multicouches permet de dépasser le

recouvrement maximal accessible pour un film monocouche. De plus, ces films de nanoparticules anisotropes orientées dans une direction possèdent un comportement d'absorption différent selon l'azimut de polarisation linéaire de la lumière. Des travaux non publiés à ce jour, font l'étude de structures chirales composées de trois couches orientées de nanoparticules anisotropes dont les directions décrivent une hélice. Il a pu être mis en évidence que ces structures expriment un dichroïsme important cependant les paramètres influençant ce dichroïsme circulaire n'ont pas été mis en évidence.

Le premier but de cette thèse est de définir à quel point il est possible de comprendre et de contrôler le dichroïsme circulaire de ces structures. Le second consistera à réaliser des films minces de nanofils d'argent orientés pour réaliser des surfaces conductrices et d'étudier l'influence de l'ordre sur leurs performances.

Dans une première étude, la synthèse de nanofils d'argent va être décrite et les nanofils d'argent utilisés dans les expériences développées dans ce manuscrit vont être caractérisés.^(Chapitre 3.1) La pulvérisation à incidence rasante va être étudiée pour décrire les influences de la fonctionnalisation de surface et des différents paramètres de pulvérisation.^(Chapitre 3.2) Deux conditions de dépôts optimisées vont être alors décrites ; la première pour la réalisation d'échantillons conducteurs et transparents dont les dépôts devront être peu denses et organisés à une échelle de l'ordre du centimètre. La seconde pour l'élaboration de structures chirales sur de plus petites surfaces mais dont les dépôts devront être relativement denses et homogènes pour permettre d'atteindre des valeurs importantes de dichroïsme circulaire.

La seconde étude consistera à la réalisation de structure chirale par la création de films multicouches orientés de nanofils d'argent dont les directions d'alignement décrivent une hélice. Le comportement optique des films monocouches sera décrit.^(Chapitre 4.2) Ensuite le dichroïsme circulaire de structures composées de trois couches sera étudié au travers d'une étude globale du comportement optique de ces échantillons.^(Chapitre 4.3) Des études seront réalisées sur différents paramètres de la géométrie de structures orientés à deux et trois couches de nanofils d'argent dans le but de mettre en évidence les paramètres d'influence du dichroïsme circulaire. Enfin on s'intéressera à l'introduction d'un colorant achiral au sein de structures chirales pour évaluer un possible transfert de chiralité de la structure d'argent au colorant.^(Chapitre 4.4)

La dernière étude décrira l'influence de l'organisation des nanofils d'argent sur les performances de dépôts de nanofils d'argent en tant que surfaces conductrices et transparentes. Trois structures seront élaborées et leurs dépôts seront caractérisés. (Chapitre 5.2 et 5.3) Une mesure de l'anisotropie des mesures de résistances de surface sera réalisée^(Chapitre 5.4) puis les performances des différentes structures seront étudiées en fonction de la taille des nanofils et de l'ordre au sein des films^(Chapitre 5.5).

2. *Matériels, Méthodes et Caractérisations*

2.1. *Materiels*

Le Poly (ethylenimine) (**PEI**, $\overline{M}_w \approx 60\,000$ g/mol), le Poly (sodium 4-styrenesulfonate) (**PSS**, $\overline{M}_w \approx 70\,000$ g/mol), le Poly (allylamine hydrochloride) (**PAH**, $\overline{M}_w \approx 15\,000$ g/mol), Poly (vinylpyrrolidone) (**PVP**, $\overline{M}_w \approx 10\,000$ g/mol, $\overline{M}_w \approx 40\,000$ g/mol et $\overline{M}_w \approx 1\,300\,000$ g/mol), le Poly (méthyl méthacrylate) (**PMMA**, $\overline{M}_w \approx 120\,000$ g/mol), le nitrate de fer (**Fe(NO₃)₃**), nitrate d'argent (**AgNO₃**, $\geq 99,5\%$) et l'Hellmanex III (Hellma Analytics) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le chlorure de sodium (**NaCl**, $\geq 99,9\%$) a été acheté chez Carl Roth. L'éthylène glycol (**EG**) a été acheté chez J.T. Baker. L'acetone, l'éthanol, le toluène et le chloroforme ont été achetés chez C. E. Reagents. Le 5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)benzimidazolocarboxyanine (TDBC) a été acheté chez Few Chemicals.

L'eau ultrapure (**eau Milli-Q**) a été obtenue grâce à une station Milli-Q Gradient (Millipore). L'eau extraite de la station a une résistivité de 18.2 MΩ.cm.

Les wafers de silicium ont été achetés chez Wafernet Inc, les lames de verres (2,4 x 2,4 cm) ont été achetées chez Agar Scientific Ltd.

2.2. *Méthodes*

2.2.1. *Préparations des substrats*

Les lames de verre et les wafers de silicium sont immergés quelques minutes dans une solution d'éthanol puis dans une solution aqueuse diluée d'Hellmanex III, contenues dans un bain à ultrason, dans le but de nettoyer les surfaces. Les substrats sont alors rincés abondamment à l'eau milli-Q puis séchés à l'air comprimé. Les

substrats sont alors traités au plasma en les plaçant dans une chambre de nettoyage au plasma durant 3 minutes. Cette étape a aussi pour but d'activer la surface générant une couche de groupement SiO^- qui chargera la surface négativement en vue du dépôt de PEI chargé positivement.

2.2.2. Préparation des solutions de polymères

Les solutions de PEI utilisées pour les dépôts ont une concentration de 0.042 mmol/L dans l'eau. Les solutions de PSS utilisées pour les dépôts ont une concentration de 0.0088 mmol/L dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M. Les solutions de PAH utilisées pour les dépôts ont une concentration de 0,0051 mmol/L dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M. Les solutions de PMMA sont réalisées dans un mélange de solvant chloroforme/toluène (1/1) en contrôlant le pourcentage massique en polymère (2%, 5%, 10%)

2.2.3. Assemblage de films multicouches par la technique du Layer-by-Layer

En fonction des différentes architectures recherchées les dépôts de films multicouches ont été réalisés suivant différentes méthodes : le trempage, la pulvérisation classique, l'enduction centrifuge (ou « spin-coating ») et la pulvérisation à incidence rasante.

2.2.3.1. Le trempage

Le trempage est une technique de dépôt qui consiste à immerger un échantillon dans une solution. Cette technique permet généralement des dépôts homogènes.

Les dépôts de TDBC sont réalisés par la technique de trempage. On réalise un trempage des échantillons dans une solution à 0,05 mg/mL en TDBC pendant 10 minutes. On réalise ensuite un rinçage en passant l'échantillon consécutivement dans

trois solutions d'eau milliQ pendant 3 minutes. Enfin l'échantillon est séché à l'air comprimé.

2.2.3.2. La pulvérisation

Les polyélectrolytes utilisés dans les films multicouches (PEI, PSS, PAH) sont déposés par pulvérisation classique. Une bonbonne de pulvérisation AirBoy (Carl Roth)^(Figure 21) est remplie d'une solution de polyélectrolytes. Pour éviter toutes contaminations, chaque bonbonne sera réservée spécifiquement à un polyélectrolyte. Les bonbonnes Airboy peuvent contenir 200 mL de solution. L'ouverture de la buse de pulvérisation est de 0,4 mm et permet sous pression moyenne un flux de liquide de 50 mL /min. La pression n'est pas contrôlée de manière précise et s'ajuste manuellement à l'aide du piston de la partie basse de la bonbonne.



Figure 21 : Bonbonne Airboy pour la pulvérisation de polyélectrolytes

Pour le dépôt d'une couche de PEI, PSS ou PAH la solution est pulvérisée dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat en position verticale pendant 6 secondes. Ensuite le dépôt est rincé à l'aide d'une bonbonne remplie d'eau milliQ pendant 10 secondes pour enfin être séché à l'aide d'air comprimé.

2.2.3.3. L'enduction centrifuge

Les dépôts de couches entre 100 et 1000 nm d'épaisseur de PMMA sont réalisés par enduction centrifuge en utilisant un « spin coater » (Laurell Technologies Corporation).^(Figure 22) Des solutions de différentes concentrations sont ajoutées sur un substrat avant rotation puis le dépôt est effectué par rotation de l'échantillon en contrôlant le temps de rotation, l'accélération et la vitesse maximale. Les épaisseurs sont mesurées par ellipsométrie.



Figure 22 : Spincoater utilisé pour réaliser les dépôts par enduction centrifuge

Concentration en PMMA (% massique)	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Epaisseur mesurée (nm)
2%	6000	2000	130 ± 2
5%	8000	6000	390 ± 5
10%	8000	10000	1070 ± 30

2.2.3.4. Pulvérisation à incidence rasante

La pulvérisation à incidence rasante est utilisée dans le but de réaliser des dépôts orientés de nanoparticules anisotropes. Une suspension colloïdale de nanoparticules anisotropes est reliée par un tube en fluoroéthylène propylène (FEP) acheté chez Interchim à une pompe M50 Syringe-Free Liquid Handling Pump acheté chez Valco Instruments Co. Inc. qui permet de contrôler le flux de liquide. (Figure 23) Les pompes sont reliées par des tubes à une buse de pulvérisation. L'air comprimé du laboratoire est guidé vers un manomètre puis un détendeur qui se répartit en trois voies. Chacune de ces voies est connectée à un contrôleur de flux d'air et une valve qui permet de contrôler la pression. L'air comprimé est aussi guidé par un tube à la buse de pulvérisation.

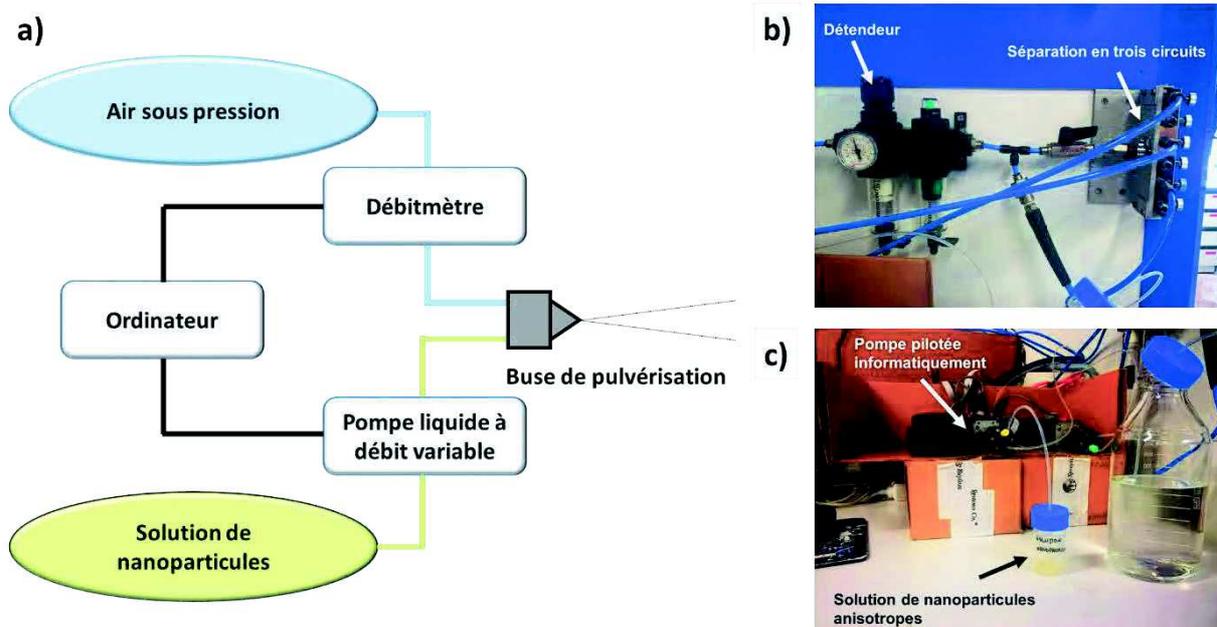


Figure 23 : (a) Schéma descriptif du pilotage informatique du système de pulvérisation sous flux de liquide et d'air contrôlés. (b) Photo de l'arrivée d'air sous pression et de la séparation en trois différentes voies (c) Photo de l'arrivée liquide et de la pompe liquide.

Différentes buses de pulvérisations ont été utilisées ayant toutes le même fonctionnement. Le liquide possède une sortie centrale autour de laquelle se situe la sortie d'air comprimé. (Figure 24) Un système de pulvérisation aérogaphique AZTEK avec

une sortie liquide de 1,02 mm de diamètre et un système de pulvérisation industriel Spraying Systems avec une ouverture de 0,6 mm ont été utilisés pour ce mémoire.



Figure 24 : (de gauche à droite) Schéma du système de pulvérisation, Système de pulvérisation Aztek, Système de pulvérisation Spraying Systems

Le contrôle des séquences de pulvérisation à incidence rasante est piloté informatiquement à l'aide du programme LabVIEW qui permet de réaliser un contrôle du flux d'air, de définir le flux de liquide et de choisir la durée de pulvérisation. On peut de plus, grâce à un système composée de plusieurs buses de pulvérisation, réaliser des séquences de différentes pulvérisations à façon, et même effectuer des cycles. Deux différentes plateformes ont été utilisées pour maintenir les échantillons. (Figure 25) La pulvérisation à incidence rasante est réalisée sous hôte pour éviter la respiration de gouttelettes.

Durant la première partie de thèse, les échantillons ont été réalisés sur une plaque horizontale dont les déplacements se faisaient manuellement. Un montage plus élaboré a été mis en place pendant la seconde partie de thèse qui permet les mouvements d'une plaque horizontale par des rails de translation de manière informatique. L'étude sur les structures conductrices ayant commencée avant sa mise en place, l'ensemble des échantillons ont été réalisés avec le premier montage.

Ainsi, les échantillons réalisés pour les structures conductrices ont été fixés à l'aide de ruban adhésif sur une plaque en aluminium horizontale au sol permettant la rotation sur l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon. (Figure 25) La distance entre la buse de pulvérisation et l'échantillon, ainsi que l'ajustement de l'échantillon, sont dans ce cas effectués manuellement en déplaçant le support de la plaque en aluminium.

Les échantillons produits pour les propriétés optiques sont fixés par aspiration, à l'aide d'un joint circulaire, entre la plaque d'aluminium et l'échantillon. (Figure 25) Dans ce cas la plaque est verticale, son déplacement en hauteur et en largeur se pilote informatiquement à l'aide de deux platines de translation XY. De même, la plateforme peut être pilotée par une platine de rotation autour de l'axe perpendiculaire à sa surface. Il est possible de réaliser des mouvements selon les trois axes, d'en contrôler les vitesses et de réaliser des séquences de déplacements consécutifs.



Figure 25 : (De gauche à droite) Plateforme pour la réalisation des échantillons conducteurs, Plateforme pour la réalisation des échantillons optiques

2.2.3.5. Construction de films hybrides assistés par l'automatisation de la pulvérisation et du déplacement de l'échantillon

Dans le but de réaliser des échantillons de manière reproductible et systématique, une nouvelle approche d'élaboration des échantillons a été mise en place. L'échantillon après activation est fixé à un support en aluminium par aspiration et ne sera pas retiré avant la fin de la construction du film. Trois différentes positions sur le plan de translation sont définies permettant chacune de réaliser une étape de l'élaboration. (Figure 26) La première position permet de réaliser la pulvérisation manuelle de polyélectrolytes pour la construction de films LbL de polyélectrolytes. La seconde permet, à l'aide d'un système piloté informatiquement la pulvérisation d'eau Milli-Q pour le rinçage des échantillons entre les différentes couches. La dernière permet de

réaliser la pulvérisation à incidence rasante. Grâce à la possibilité d'effectuer une rotation du support en aluminium, il est possible de définir la direction de pulvérisation de la buse par rapport à l'échantillon. Il est donc possible d'aligner les nanofils dans des directions différentes avec précision sur le même échantillon.

En paramétrant les temps de déplacement et de pause de la plaque et les temps de pulvérisation des deux systèmes de pulvérisation automatique (rinçage et pulvérisation à incidence rasante), il est possible d'automatiser partiellement l'élaboration d'une structure. En effet, dans cette configuration la pulvérisation de polymère reste pour le moment la seule à étape à réaliser manuellement.

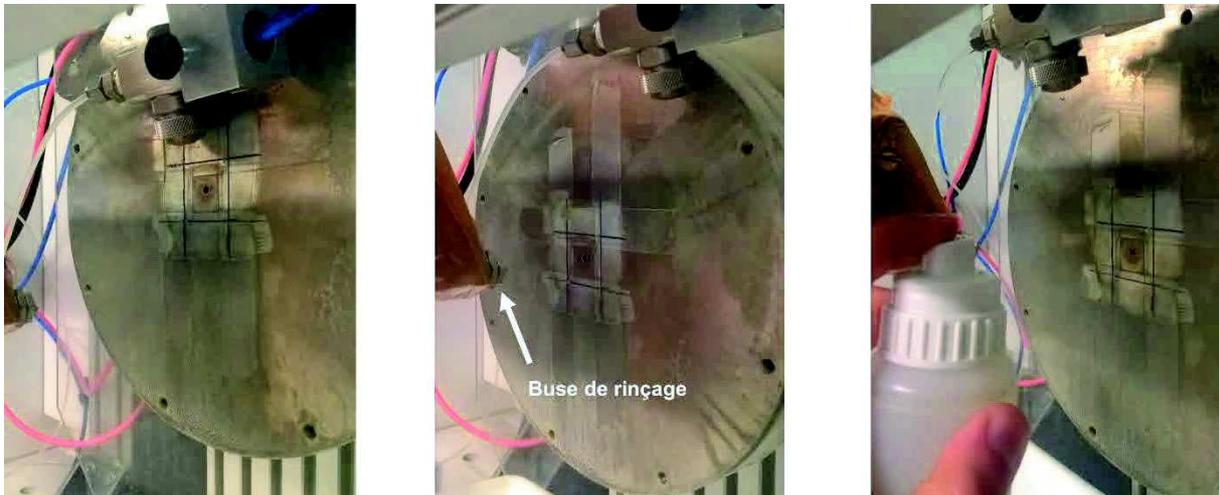


Figure 26 : (De gauche à droite) Position pour la pulvérisation à incidence rasante, Position pour le rinçage, Position pour la pulvérisation de polyélectrolyte

2.3. Rappels d'optique

Ce chapitre a pour but de fixer quelques bases d'optique. La description de la lumière polarisée et l'effet d'un milieu sur la polarisation y seront développés jusqu'à la définition de la lumière sous la forme de vecteur de Stokes et de l'effet d'un milieu sous la forme de matrice de Mueller. Ensuite les différents types d'interactions de la lumière lors de la rencontre d'un milieu seront décrits et le cas de la réflexion sera principalement abordé.

2.3.1. Equation de Maxwell

Pour décrire une onde électromagnétique on utilise les équations fondamentales de Maxwell ici dans leurs formes différentielles. (Équation 3-6)

$$\nabla \times \mathbf{E}(r, t) = - \partial \mathbf{B}(r, t) / \partial t$$

Équation 3

$$\nabla \times \mathbf{H}(r, t) = \mathbf{J}(r, t) + \partial \mathbf{D}(r, t) / \partial t$$

Équation 4

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(r, t) = \rho(r, t)$$

Équation 5

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(r, t) = 0$$

Équation 6

Ici, \mathbf{E} représente le champ électrique, \mathbf{B} représente le flux de densité magnétique, \mathbf{H} le champ magnétique, \mathbf{J} la densité de courant, \mathbf{D} l'induction de champ électrique et ρ la densité de charge. Elles sont les relations fondamentales pour décrire le comportement d'une onde électromagnétique. Elles sont fonction des propriétés physiques du milieu dans lequel se propage l'onde. Dans le vide il est possible de décrire l'induction de champ en fonction du champ électrique et le flux de densité en fonction du champ magnétique. (Équation 7,8)

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$$

Équation 7

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

Équation 8

Dans ces équations ϵ_0 correspond à la permittivité du vide et μ_0 correspond à la perméabilité du vide. Dans le cas où la lumière traverse un milieu, ces expressions changent (Équation 9,10) si ce milieu est homogène, linéaire et isotrope.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Équation 9

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Équation 10

\mathbf{P} et \mathbf{M} représentent respectivement la polarisation électrique et magnétique. Elles peuvent être considérées comme les moments dipolaires électrique et magnétique moyens par unité de volume. Ces deux grandeurs physiques peuvent être décrites de la manière suivante.^(Équation 11,12)

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$$

Équation 11

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$$

Équation 12

χ_e et χ_m sont respectivement les susceptibilités électrique et magnétique. χ_e ne prend que des valeurs positives alors que χ_m peut prendre des valeurs positives et négatives. χ_e et χ_m sont propres à chaque matériau. Ainsi il est possible de mettre en évidence l'importance de ces propriétés physiques de la matière dans l'interaction onde-matière dans l'expression des équations suivantes.^(Équation 13,14)

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi_e)\mathbf{E} = \varepsilon\mathbf{E}$$

Équation 13

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}$$

Équation 14

ε et μ sont respectivement la permittivité et la perméabilité du matériau considéré. Ces deux valeurs permettent de décrire comment la lumière va interagir avec la matière.

2.3.1. Polarisation de la lumière

2.3.1.1. Vecteurs de Jones et Matrices de Jones

Une onde plane est une solution particulière des équations de Maxwell dans une zone homogène de l'espace. Soit une onde plane qui se propage dans une direction z , d'un repère orthonormé xyz , les équations de Maxwell imposent que les champs électrique et magnétique de cette onde soient perpendiculaires à la direction de

propagation de l'onde et que ces deux champs soient perpendiculaires entre eux. Comme le champ magnétique d'une onde plane est perpendiculaire au champ électrique et que leurs amplitudes sont liées, la convention veut que l'on décrive la polarisation de la lumière en ne décrivant que le champ électrique. Il est possible alors d'exprimer une onde plane tel que suit. (Équation 15)

$$\mathbf{E}(r, t) = (E_{x0}e^{i\delta x} \hat{\mathbf{x}} + E_{y0}e^{i\delta y} \hat{\mathbf{y}})e^{i(\omega t - kz)}$$

Équation 15

Dans cette équation E_{x0} et E_{y0} représentent les amplitudes sur les axes x et y . Pour décrire la polarisation de la lumière il est nécessaire de connaître la différence d'amplitude et de phase entre les composantes du champ électrique en x et y . Dans le cas général, la représentation du champ électrique sur un plan perpendiculaire à l'axe z de propagation de la lumière, à une valeur fixe de z , décrit une ellipse en fonction du temps. (Figure 27)

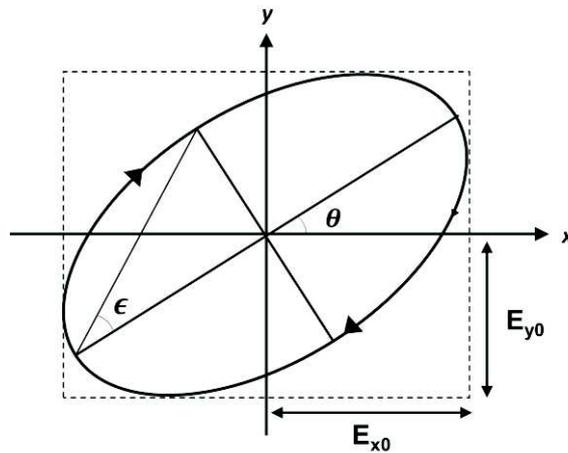


Figure 27 : Schéma descriptif de différentes amplitudes et angles caractéristiques décrivant l'état d'une polarisation elliptique de la lumière

Cette ellipse est décrite par son ellipticité $\epsilon \in \left[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}\right]$ et son azimuth $\theta \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$. Il existe deux cas spécifiques de polarisations de la lumière : La première correspond au cas où les composantes du champ électrique E_{x0} et E_{y0} sont en phase, on parle

alors de lumière linéairement polarisée. (Figure 28) Lorsque l'ellipticité $\epsilon = \pm \frac{\pi}{4}$, la lumière est dite circulairement polarisée. Lorsque la lumière polarisée ne correspond à aucun de ces deux cas particuliers on dit que la lumière est elliptiquement polarisée. Lorsque ϵ est positif on parle de lumière circulairement polarisée droite et lorsque ϵ est négatif on parle de lumière polarisée circulairement gauche. (Figure 28)

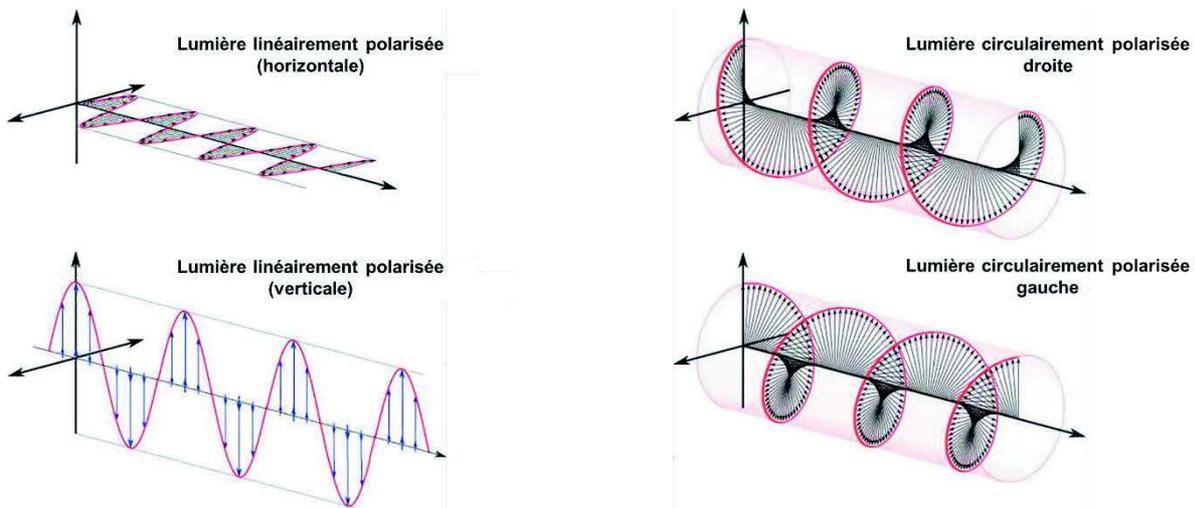


Figure 28 : Représentation des états de polarisations particulières

Dans le but de décrire la lumière polarisée, les vecteurs de Jones¹¹² ont été introduits en 1941, leurs expressions se font sous cette forme. (Équation 16)

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp[i(\omega t - kz + \delta_x)] \\ E_{y0} \exp[i(\omega t - kz + \delta_y)] \end{bmatrix} = \exp[i(\omega t - kz)] \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i\delta_x} \\ E_{y0} e^{i\delta_y} \end{bmatrix}$$

Équation 16

Pour une représentation plus simple, on omet la partie exponentielle, les vecteurs de Jones prennent la forme suivante. (Équation 17)

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad E_x = E_{x0} e^{i\delta_x} \quad \text{et} \quad E_y = E_{y0} e^{i\delta_y}$$

Équation 17

Ici E_x et E_y sont des composantes complexes. Les vecteurs de Jones sont des représentations d'ondes planes monochromatiques dont elles décrivent les amplitudes et les phases des deux composantes du champ électrique. Ainsi les vecteurs de Jones décrivent intégralement l'état de polarisation de la lumière. Il existe pour chaque milieu traversé par la lumière une matrice complexe \mathbf{J} de 2x2 éléments.^(Équation 18)

$$\begin{bmatrix} E'_x \\ E'_y \end{bmatrix} = \mathbf{J} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}$$

Équation 18

E'_x et E'_y sont les composantes du champ électrique de la lumière transmise au sein du milieu dont la matrice de Jones est \mathbf{J} . Par le formalisme de Jones il est donc possible de décrire la lumière et sa polarisation et d'attribuer à un milieu une matrice de Jones qui permet de décrire son effet sur l'état de polarisation de la lumière incidente dont on connaît le vecteur de Jones (E_x et E_y).

Cependant le formalisme de Jones possède deux inconvénients majeurs, le premier est qu'il ne décrit que la lumière lorsqu'elle est complètement polarisée ce qui limite le nombre de situation où son utilisation est valable. Le second est que l'ensemble de ces matrices et vecteurs sont complexes ainsi il n'est pas aisé de parvenir à les définir par des méthodes expérimentales. C'est pourquoi on utilise plus couramment dans le cadre des mesures de polarisation de la lumière, les vecteurs de Stokes et les matrices de Mueller.

2.3.1.2. Vecteurs de Stokes

Dans le formalisme de Stokes l'état de polarisation de la lumière est décrit par un vecteur à 4 éléments tel que suit.^(Équation 19)

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle E_x^* E_x + E_y^* E_y \rangle \\ \langle E_x^* E_x - E_y^* E_y \rangle \\ \langle E_y^* E_x + E_x^* E_y \rangle \\ i \langle E_y^* E_x - E_x^* E_y \rangle \end{bmatrix}$$

Équation 19

Ce formalisme permet par l'utilisation de brackets de prendre en compte l'aspect quasi-monochromatique de la lumière permettant ainsi d'être plus proche de conditions expérimentales. La première composante des vecteurs de Stokes I représente l'intensité totale de l'onde électromagnétique alors que les trois autres composantes Q , U et V décrivent l'état de polarisation de l'onde électromagnétique. Les vecteurs de Stokes respectent l'inégalité suivante. (Équation 20)

$$I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2$$

Équation 20

Cette inégalité devient une égalité dans le cas où la lumière est complètement polarisée. Les vecteurs de Stokes peuvent donc représenter la lumière partiellement polarisée. En utilisant cette inégalité on peut alors définir un degré de polarisation p (Équation 21) tel que $p = 1$ lorsque la lumière est complètement polarisée et $p = 0$ lorsque la lumière est non polarisée.

$$p = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}$$

Équation 21

Les composantes des vecteurs de Stokes sont accessibles à l'aide de valeurs mesurables en polarimétrie en fonction des intensités de polarisations linéaires et circulaires de l'onde qu'elles décrivent :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} I_{0^\circ} + I_{90^\circ} \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ I_{CD} - I_{CG} \end{bmatrix}$$

Équation 22

Dans cette représentation, I_{0° , I_{90° , I_{45° et I_{-45° représente les intensité des polarisations linéaires à respectivement 0° , 90° , 45° et -45° et I_{CG} et I_{CD} représente l'intensité de polarisations circulaires respectivement pour les lumières polarisées gauche et droite. Ainsi on peut décrire les états de polarisation de la lumière de manière simple et représenter les cas particuliers de polarisation de la même manière. (Figure 34)

Linéaire 0°	Linéaire 90°	Linéaire 45°	Linéaire -45°	Circulaire gauche	Circulaire droite	Elliptique
$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\theta \cos 2\epsilon \\ \sin 2\theta \cos 2\epsilon \\ \sin 2\epsilon \end{bmatrix}$

Figure 29 : Vecteurs de Stokes caractéristiques des différents types de polarisation de la lumière

2.3.1.3. Sphère de Poincaré

Dans le but de représenter de manière simple les vecteurs de Stokes pour mettre en évidence la polarisation d'onde électromagnétique, il est possible d'utiliser la sphère de Poincaré. (Figure 30) Cette représentation consiste à l'utilisation de trois axes orthonormés correspondants au rapport entre chacune des différentes composantes décrivant la polarisation de l'onde S_1 , S_2 et S_3 et la composante représentant l'intensité totale du champ électrique S_0 .

Ainsi en prenant en compte l'inégalité entre les différents paramètres de Stokes, ^(Équation 20) l'ensemble des points possibles sont contenus dans une sphère dont le rayon égale à 1. On peut aussi décrire l'état de polarisation dans la même sphère à l'aide de coordonnées sphériques, dans ce cas les coordonnées angulaires sont l'ellipticité ϵ et l'azimut θ et la coordonnée radiale est le degré de polarisation p .

Dans la représentation de la polarisation au sein de la sphère de Poincaré on distingue les pôles positif et négatif de l'axe S_3/S_0 qui correspondent respectivement aux états de polarisations circulaires gauche et droit. L'ensemble des points qui décrivent l'équateur de la sphère en fonction de l'axe S_3/S_0 représente les états de polarisation linéaire orientés selon la valeur de l'azimut θ . Le reste des points représente des états de polarisation elliptique. Les points situés sur la surface de la sphère représentent des états de complète polarisation alors que les points contenus à l'intérieur de la sphère représentent des états de polarisation partielle.

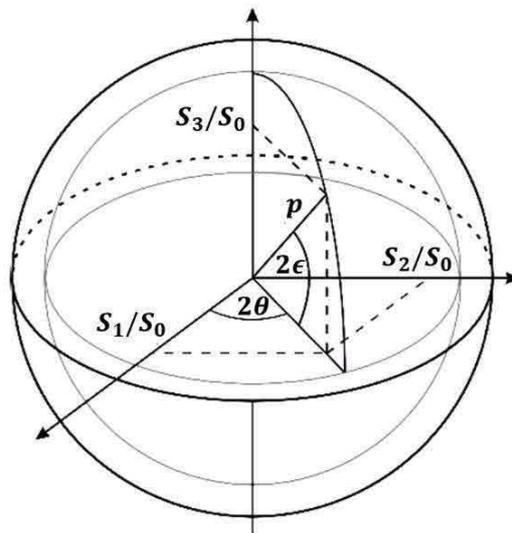


Figure 30 : Représentation des repères cartésien et sphérique au sein de la sphère de Poincaré

2.3.1.4. Matrices de Mueller

Les matrices de Mueller permettent de décrire l'influence d'un matériau sur la polarisation de la lumière lors de son passage au travers de ce milieu. Avant de décrire les informations que l'on peut obtenir de ce type de mesure, il est nécessaire de décrire

l'expression de l'effet d'un matériau sur la polarisation de la lumière qui lui est incidente.

Il existe pour chaque milieu traversé par la lumière, une matrice de Mueller complexe \mathbf{M} de 4x4 éléments. Cette matrice permet de décrire le vecteur de Stokes de la lumière transmise \mathbf{S}' en fonction du vecteur de Stokes de la lumière incidente \mathbf{S} . (Équation 23) Bien que les vecteurs de Stokes datent de 1851, il a fallu attendre les années 1940 pour que Hans Mueller décrive l'effet d'un milieu dans ce formalisme.¹¹³

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M}\mathbf{S} \quad \text{avec} \quad \mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix}$$

Équation 23

Dans le cadre de ce mémoire l'ensemble des matrices de Mueller seront normalisées en fonction de M_{11} (Équation 24) qui correspond à la modification d'intensité d'un faisceau totalement dépolarisé au passage du milieu considéré. De cette manière les autres éléments de la matrice de Mueller prennent des valeurs comprises entre 1 et -1.

$$\mathbf{M}_n = \begin{bmatrix} 1 & M_{12}/M_{11} & M_{13}/M_{11} & M_{14}/M_{11} \\ M_{21}/M_{11} & M_{22}/M_{11} & M_{23}/M_{11} & M_{24}/M_{11} \\ M_{31}/M_{11} & M_{32}/M_{11} & M_{33}/M_{11} & M_{34}/M_{11} \\ M_{41}/M_{11} & M_{42}/M_{11} & M_{43}/M_{11} & M_{44}/M_{11} \end{bmatrix}$$

Équation 24

Certains milieux peuvent dépolariser la lumière, c'est-à-dire diminuer la valeur du degré de polarisation p . La dépolarisation d'un milieu peut être quantifiée par l'analyse des éléments diagonaux de sa matrice de Mueller. Lorsque les éléments diagonaux sont égaux on dit que la dépolarisation est isotrope, dans le reste des cas on parle de dépolarisation anisotrope.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p \end{bmatrix}$$

Représentation d'une matrice de Mueller correspondant à une dépolarisation isotrope.

Dans cette représentation si les valeurs diagonales p sont égales à 0 alors le milieu est un dépolarisateur idéal, dans le cas où elles sont égales à 1 le matériau est parfaitement non dépolarisant. Pour caractériser l'importance de la dépolarisation d'un milieu, on calcule la fraction de polarisation β .

$$\beta = \frac{\sqrt{(\sum_{ij} m_{ij}^2) - m_{11}^2}}{\sqrt{3}m_{11}}$$

Équation 25

Lorsque β est égale à 0 la matrice de Mueller représente un dépolarisateur idéal. Lorsque β est égale à 1, la matrice de Mueller correspond à un milieu non-dépolarisant. Cette mesure sera réalisée au sein de ce manuscrit pour caractériser la dépolarisation des échantillons.

2.3.1.5. Description des influences d'un milieu sur la polarisation de la lumière

On distingue 4 types d'effets que peut avoir un matériau sur la polarisation d'une onde électromagnétique. Un milieu peut réaliser du dichroïsme circulaire (CB), du dichroïsme linéaire (LD), de la biréfringence circulaire (CB), de la biréfringence linéaire (LB) ou toutes combinaisons de ces différents changements de polarisation.

Le dichroïsme linéaire (LD) est une absorbance différente des états linéairement polarisés de la lumière en fonction de l'azimut de polarisation. Un objet optique qui polarise linéairement la lumière dépolarisé est un objet qui présente du dichroïsme linéaire. Le dichroïsme circulaire (CD) est une absorbance différente des états de polarisation circulaire droit et gauche.

La biréfringence linéaire (LB) correspond à l'existence d'un indice de réfraction variable pour un matériau en fonction de la polarisation linéaire de la lumière. Dans le cas de la biréfringence circulaire (CB), cet indice de réfraction varie en fonction de la polarisation circulaire de la lumière. Une des caractéristiques de la biréfringence circulaire est la propriété de changer l'orientation de la lumière linéairement polarisée, c'est ce qu'on appelle l'activité optique.

Dans les cas où la dépolarisation est négligeable, il est alors possible de lier ces différentes propriétés de changement de polarisation aux éléments de la matrice de Mueller de ce matériau.

$$\mathbf{M} = \exp \begin{pmatrix} A & -LD & -LD' & CD \\ -LD & A & CB & LB' \\ -LD' & -CB & A & -LB \\ CD & -LB' & LB & A \end{pmatrix}$$

Équation 26

Ici, LD et LD' correspondent respectivement au dichroïsme linéaire à 0° et à 45° , LB et LB' correspondent respectivement à la biréfringence linéaire à 0° et à 45° et A correspond à l'absorbance dans le cas où la matrice n'est pas normalisée.

2.3.2. Comportement optique de la lumière au travers d'un milieu

Lorsque la lumière rencontre une interface entre deux milieux différents, elle peut adopter plusieurs comportements. Elle peut être réfléchie de manière spéculaire ou diffuse, absorbée ou transmise de manière directe ou diffuse. (Figure 31)

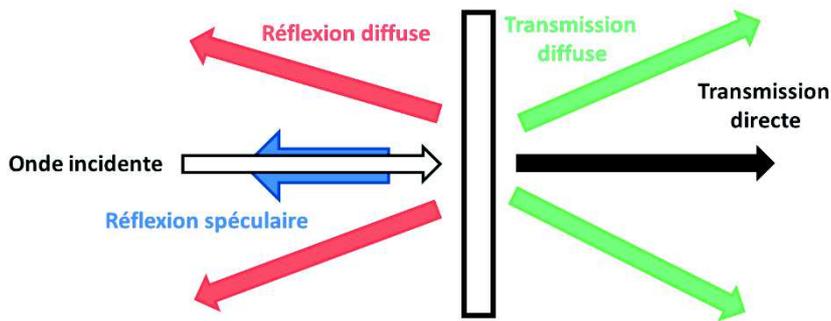


Figure 31 : Schéma descriptif des différents comportements de la lumière à la rencontre d'un milieu d'indice différent du milieu extérieur.

Il est ainsi possible de dire que l'ensemble de l'onde incidente lorsqu'elle rencontre un nouveau milieu interagit de trois façons différentes ; la réflexion, la transmission et l'absorption. On peut donc décrire que, si 100% représente l'intensité de l'onde incidente, les intensités additionnées des phénomènes de transmission, d'absorption et de réflexion représente le même pourcentage. (Équation 27)

$$100\% = \%R + \%A + \%T$$

Équation 27

2.3.3. Cas de la réflexion de la lumière polarisée

La polarisation elliptique est l'état de polarisation générale de la lumière dont les polarisations linéaires et circulaires sont des cas spécifiques. Si on considère que la lumière qui se propage sur un axe z de l'infini vers l'observateur, on définit respectivement son champ électrique sur les axes x et y par les vecteurs E_x et E_y . (Figure 27) Si au temps t_0 la composante du champ électrique E_y est à son maximum alors on décrit le temps t nécessaire pour que la lumière rejoigne le maximum de la composante E_x en fonction de la fréquence angulaire ω et de l'écart de phase Δ entre l'oscillation en x et en y . (Équation 28)

$$t = t_0 + \frac{\Delta}{\omega}$$

Équation 28

L'écart de phase Δ rend compte du type de précession de la lumière. En effet lorsque sa valeur est positive la précession du champ électrique sur le plan xy se fait dans le sens horaire relatif à une polarisation droite, lorsque sa valeur est négative la précession se fait dans le sens anti-horaire relatif à une polarisation gauche. On caractérise l'ellipticité de la lumière grâce aux valeurs maximales des composantes du champ électrique E_{x0} et E_{y0} (Figure 27) qui permettent de définir l'amplitude de la lumière et d'établir l'azimut θ . (Équation 29)

$$\tan(\theta) = \frac{E_{x0}}{E_{y0}}$$

Équation 29

Lorsque la lumière polarisée linéairement est réfléchiée par une surface isotrope, la lumière réfléchiée est alors polarisée elliptiquement. Cette ellipticité est dépendante de l'angle d'incidence de la lumière vis-à-vis de la surface et des indices de réfraction du milieu.

Soit une onde électromagnétique incidente avec pour vecteur de champ électrique \vec{E}_i d'amplitude E_i défini par deux composantes \vec{E}_{ip} et \vec{E}_{is} respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence xz et leurs amplitudes E_{ip} et E_{is} . (Figure 32) Lorsque l'onde électromagnétique atteint la surface avec un angle d'incidence φ_1 , \vec{E}_i est divisé en deux composantes : le champ électrique transmis \vec{E}_t et le champ électrique réfléchi \vec{E}_r , tous deux composés de composantes parallèles \vec{E}_{tp} , \vec{E}_{rp} et perpendiculaire \vec{E}_{ts} , \vec{E}_{rs} au plan d'incidence xz . Les changements d'amplitudes des champs électriques transmis et réfléchis en fonction du champ électrique incident sont définis par les coefficients de réflexion r_p et r_s et les coefficients de transmission t_p et t_s de Fresnel. L'onde transmise en passant un milieu d'indice de réfraction N_1 à un milieu d'indice de réfraction N_2 à l'interface ($x = 0$; $z = 0$) se propage dans le second milieu avec un angle transmis φ_2 .

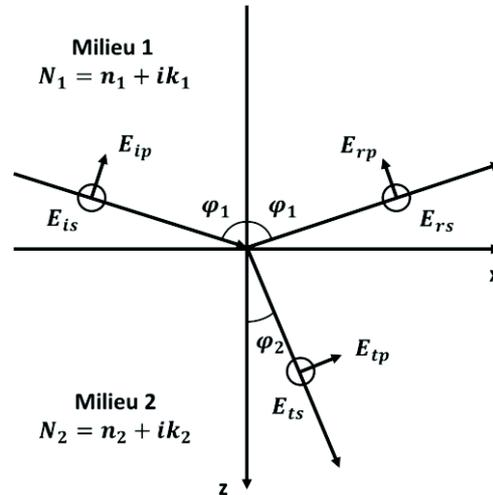


Figure 32 : Représentation schématique des ondes transmises et réfléchies à une interface plane

Le coefficient de réflexion (r_s) et le coefficient de transmission (t_s) pour une onde perpendiculaire au plan d'incidence xz répondent aux équations suivantes :

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} = \tan(\Psi_s) \exp(i\Delta_s)$$

Équation 30

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}$$

Équation 31

Le coefficient de réflexion (r_p) et le coefficient de transmission (t_p) pour une onde parallèle au plan d'incidence xz répondent aux équations suivantes :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \varphi_2 - N_2 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_2 + N_2 \cos \varphi_1} = \tan(\Psi_p) \exp(i\Delta_p)$$

Équation 32

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_1 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_2 + N_2 \cos \varphi_1}$$

Équation 33

Le rapport ρ des amplitudes réfléchies obtenus par le rapport des coefficients de Fresnel r_p et r_s ainsi que la différence de phase Δ représente directement ce qui est mesuré par l'ellipsométrie. (Chapitre 2.4.3)

$$\rho = \frac{r_p \tan \Psi_p}{r_s \tan \Psi_s} = \exp(i\Delta_p - i\Delta_s) = \tan(\Psi) \exp(i\Delta)$$

Équation 34

L'azimut Ψ et la différence de phase Δ sont les valeurs qui sont obtenues par l'ellipsomètre. Ainsi lorsque la longueur de l'onde et l'angle d'incidence sont connus, il est possible d'obtenir deux informations : l'épaisseur d'un milieu et son indice de réfraction n_i si l'on connaît son coefficient d'extinction k_i , ou alors son indice de réfraction et son coefficient d'extinction si on connaît l'épaisseur du film.

2.4. Méthodes de Caractérisation

2.4.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge

La spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-PIR) est une méthode d'analyse quantitative et non destructive permettant la mesure de l'absorbance de solutions et de substrats transparents dans une gamme spectrale comprise entre 180 nm et 3300 nm. Le spectrophotomètre utilisé dans ce mémoire est un spectrophotomètre Cary 5000 UV-vis-NIR de chez Agilent. Il fonctionne à double faisceaux, ainsi une fois que la lumière provenant de la source passe au travers du monochromateur le faisceau source va être séparé en deux par un diviseur. Ces deux

faisceaux vont permettre de définir deux trajets optiques, un correspondant à l'échantillon à caractériser l'autre à sa référence dépendant de l'expérience en cours. Les deux faisceaux atteignent alternativement un même détecteur qui mesurera l'intensité lumineuse du faisceau traversant l'échantillon I et l'intensité lumineuse traversant la référence I_0 . L'absorbance A et le pourcentage de transmittance $\%T$ sont alors calculés tel que :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Équation 35

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100$$

Équation 36

Les échantillons solides sont fixés sur un support avec une ouverture de 1 mm pour les échantillons chiraux et de 5 mm pour les échantillons conducteurs. Le faisceau de référence traverse le même support dans le cas des structures chirales et traverse le support avec une lame de verre pour les échantillons conducteurs. La ligne de base est réalisée avec deux supports nus.

Ainsi dans le cas des structures chirales les spectres d'absorption représentent la structure + la lame de verre alors que dans le cas des structures conductrices les spectres représentent uniquement le réseau de nanofils.

Le faisceau du Carry 5000 étant faiblement polarisé et les échantillons de nanofils d'argent orientés ayant une absorbance différente en fonction de l'angle de polarisation linéaire de la lumière, il est nécessaire dans ce cas d'utiliser un dépolariseur sur l'axe optique de l'échantillon. Le positionnement du dépolarisateur dans l'axe du faisceau échantillon permet de mesurer l'absorbance pour la lumière non polarisée. De plus, les dépôts de nanofils d'argent étant réfléchissant, et diffusant, il est à noter que l'absorbance mesurée est surestimée car une partie de la lumière est diffusée et/ou réfléchi. Les spectres obtenus sont donc abusivement interprétés comme de l'absorbance.

2.4.1.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge en lumière linéairement polarisée

Le but ici est d'étudier l'absorption différente des dépôts orientés de nanofils d'argent en fonction de l'angle de polarisation linéaire de la lumière par rapport à la direction d'orientation des nanofils. (Figure 33) Les mesures sont effectuées en plaçant un polariseur dont l'angle avec la verticale est contrôlable par le programme d'acquisition. Le polariseur est transparent sur la gamme de 200 nm à 2500 nm. La ligne de base est réalisée pour chaque angle du polarisateur avec le support nu sur l'axe optique échantillon et sur l'axe optique de la référence. Pour l'acquisition des spectres, l'échantillon est mis en place sur le support de l'axe optique échantillon.

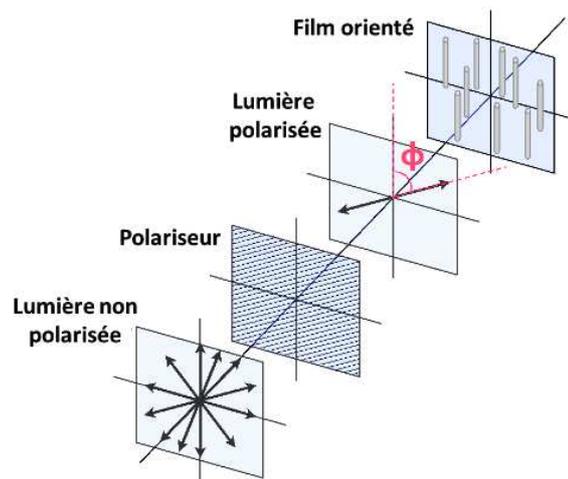


Figure 33 : Schéma de la spectroscopie UV-Vis-PIR en lumière linéairement polarisée.

Deux types de mesures ont été réalisés, dans un premier cas des spectres complets de 300 à 2000 nm sont acquis à différents angles de polarisation. Dans un second, l'absorbance n'a été relevée qu'à certaines longueurs d'onde pour un nombre plus important d'azimut de polarisation linéaire.

2.4.1.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge en sphère d'intégration

Une sphère d'intégration est une cellule en forme de sphère dont la paroi intérieure réfléchit la lumière dans la gamme spectrale de 200 nm à 2500 nm. Son utilisation permet entre autre d'extraire l'absorbance que l'on peut avoir avec des échantillons réfléchissants et diffusants. En effet, lors d'une acquisition de spectre d'absorbance classique on considère que l'ensemble de la lumière qui ne rejoint pas le détecteur est absorbée par l'échantillon or pour certains cette lumière est réfléchiée par l'échantillon ou diffusée, ce qui donne une valeur surestimée pour l'absorbance de ces échantillons.

Les mesures de transmittance sont censées rendre compte de la transparence d'un échantillon cependant la diffusion de certains échantillons provoque une dispersion du faisceau incident qui tend à empêcher d'observer un objet au travers de l'échantillon de manière distinct.

A l'aide de l'utilisation d'une sphère d'intégration au sein d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR il est possible de mesurer le trouble optique et de réaliser un découplage de la réflexion, la diffusion et l'absorbance d'un échantillon. (Figure 34)

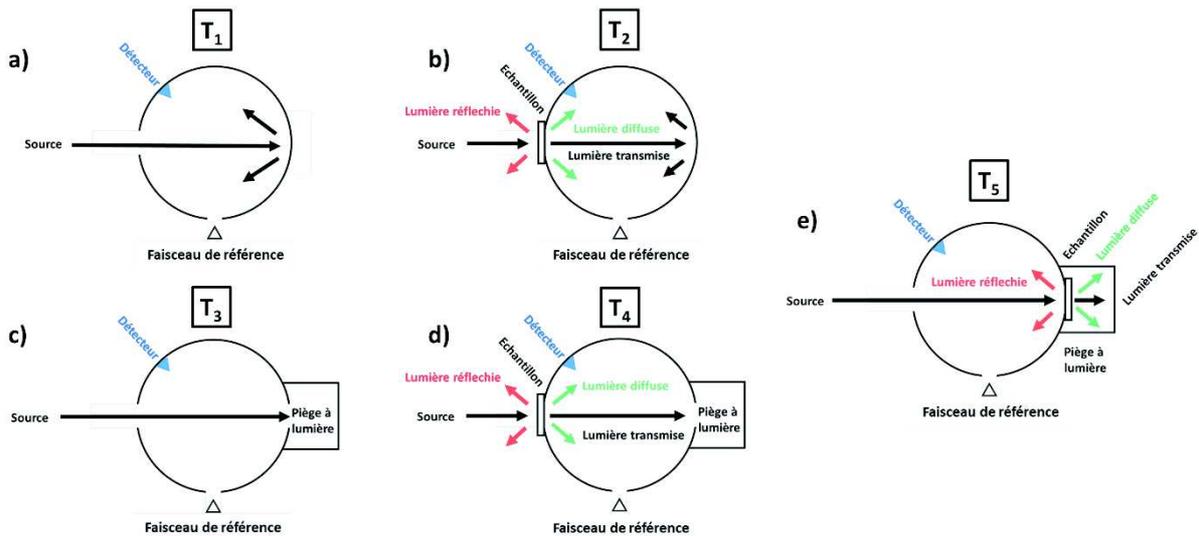


Figure 34 : Schéma des différentes acquisitions en sphère d'intégration (a) Ligne de base 100% (mesure T_1) (b) Mesure de l'ensemble de la lumière transmise et diffusée par l'échantillon (mesure T_2) (c) ligne de base 0% (mesure T_3) (d) Mesure de la lumière diffusée par l'échantillon (mesure T_4) (e) Mesure de la lumière réfléchie par l'échantillon (T_5)

2.4.1.3. Mesures de trouble optique

La mesure du trouble optique est définie comme la proportion de transmission diffuse par rapport à l'ensemble de la lumière transmise. Pour ce type de mesure on utilise une sphère d'intégration.

La mesure du trouble optique fait l'objet d'un standard américain (ASTM D1003)¹⁴ à partir duquel les mesures de ce mémoire ont été réalisées. Quatre mesures doivent être acquises pour pouvoir définir le pourcentage de trouble optique pour un échantillon.

La première mesure T_1 consiste à acquérir l'ensemble de la lumière incidente, sans échantillon en entrée de la sphère et sans la présence de piège de lumière. (Figure 34(a)) La seconde mesure T_2 consiste à quantifier la totalité de la lumière transmise par l'échantillon, en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère et sans la présence de piège de lumière. (Figure 34(b)) La troisième mesure T_3 consiste à mesurer la lumière diffusée par la sphère elle-même, en absence d'échantillon et en présence de piège de lumière. (Figure 34(c)) La dernière mesure T_4 consiste à acquérir la lumière diffusée par l'échantillon, en présence de l'échantillon et du piège de lumière. (Figure 34(d)) Ici les

mesures T_1 et T_3 sont des mesures de calibration de la sphère elle-même. La valeur de trouble optique $\%H$ (Haze en anglais) est alors obtenue tel que :

$$\%H = \frac{T_4}{T_2} - \frac{T_3}{T_1}$$

Équation 37

2.4.1.4. Mesures de l'absorbance, de la réflexion et de la diffusion

Il est possible de mesurer l'absorbance réelle d'un échantillon dans le cas où l'échantillon diffuse et/ou réfléchit la lumière grâce à l'utilisation d'une sphère d'intégration. Tout d'abord, il est nécessaire d'acquérir l'ensemble de la lumière incidente sans échantillon en réalisant la mesure T_1 .^{(Figure 34(a))} Une mesure permet de quantifier la transmission totale de l'échantillon (c'est-à-dire la transmission directe et la transmission diffuse), celle-ci correspond à la mesure T_2 .^{(Figure 34(b))} De même il est possible de quantifier l'ensemble des phénomènes de réflexion en plaçant l'échantillon à la sortie de la sphère d'intégration correspondant à la mesure T_5 .^{(Figure 34(e))} Il est alors possible de calculer la part de réflexion $\%R$ et de transmission totale $\%Tt$ sur l'ensemble de la lumière provenant de la source tel que :

$$\%R = \frac{T_5}{T_1}$$

Équation 38

$$\%Tt = \frac{T_2}{T_1}$$

Équation 39

On peut en déduire, dans un premier temps, l'absorbance A de l'échantillon car la somme des interactions entre l'échantillon et la lumière (Absorbance, Réflexion et Transmission) correspond à 100% de la lumière incidente.^(Équation 27,40)

Dans un second temps, il est possible de mesurer uniquement la transmission diffuse $\%T_{df}$ en réalisant une mesure avec l'échantillon en entrée de sphère et la présence d'un piège de lumière qui soustrait de la mesure la lumière transmise

directement (mesure T_4).^{(Figure 34(c))} Il est alors possible de calculer la transmission directe $\%T_{dr}$ en fonction de la mesure T_4 et T_2 :

$$A = -\log\left(\frac{\%R + \%T_t}{100}\right)$$

Équation 40

$$\%T_{dr} = T_2 - \%T_{df} = T_2 - T_4$$

Équation 41

2.4.1. Spectromètre de Dichroïsme Circulaire

La spectrophotométrie de dichroïsme circulaire consiste à irradier alternativement un échantillon de lumière polarisée circulairement gauche et droite et de mesurer la différence d'absorption entre les deux sens de polarisation. Une lumière non polarisée est passée au travers d'un polarisateur linéaire et d'une lame quart d'onde qui permet de générer alternativement de la lumière polarisée circulairement gauche et de la lumière polarisée circulairement droite. La lumière traverse alors l'échantillon et l'intensité lumineuse est acquise par le détecteur. On peut alors obtenir une valeur de la différence d'absorbance entre lumière circulairement polarisé gauche et droite ΔA .^(Équation 42)

$$\Delta A = A_{PCG} - A_{PCD}$$

Équation 42

A_{PCG} et A_{PCD} correspondent respectivement à l'absorbance de la lumière circulairement polarisée gauche et droite. A partir de ΔA , il est possible de calculer l'angle d'ellipticité $[\theta]$.^(Équation 43)

Les résultats de ce mémoire ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre J1700 CD de chez JASCO. Le porte échantillon utilisé a une ouverture circulaire de 1 mm de diamètre. La mesure de la différence d'absorbance ΔA vue par le détecteur est attribuée exclusivement à du dichroïsme circulaire. Cependant la biréfringence linéaire

et circulaire ainsi que le dichroïsme linéaire peuvent avoir une influence sur la différence d'intensité mesurée par le détecteur.

C'est pourquoi régulièrement les résultats obtenus sur le spectrophotomètre JASCO seront confrontés au dichroïsme circulaire obtenu à partir des mesures en polarimétrie de Matrice de Mueller. Cette comparaison permettra de valider les mesures obtenues du spectrophotomètre JASCO.

$$[\theta] \text{ (en mdeg)} = \Delta A \left(\frac{\ln 10}{4} \right) \left(\frac{180}{\pi} \right) / 1000$$

Équation 43

2.4.2. Polarimétrie de Matrice de Mueller

La polarimétrie de matrice de Mueller permet de mesurer les différents éléments de la matrice de Mueller. Dans le cas où la dépolarisation de l'échantillon est négligeable, il est possible à partir de ces mesures de calculer les biréfringences linéaire et circulaire ainsi que les dichroïsmes circulaire et linéaire. ^(Équation 26)

La polarimétrie consiste à faire passer de la lumière dépolarisée à travers un générateur d'état de polarisation. ^(Figure 35) Il va produire de la lumière avec des états de polarisation définis et variables dans le temps. La lumière traverse alors l'échantillon au sein duquel les états de polarisation peuvent être modifiés. La lumière transmise par l'échantillon traverse alors un analyseur. Cet analyseur mesure les différents états de polarisation définis et variables dans le temps. Le générateur et l'analyseur, variant leurs états de polarisation à des fréquences différentes, il est alors possible d'analyser chaque état de polarisation transmis pour chaque état de polarisation incident. Les paramètres de la matrice de Mueller peuvent ainsi être calculés et sont normalisés en fonction du paramètre M_{11} . ^(Équation 24)

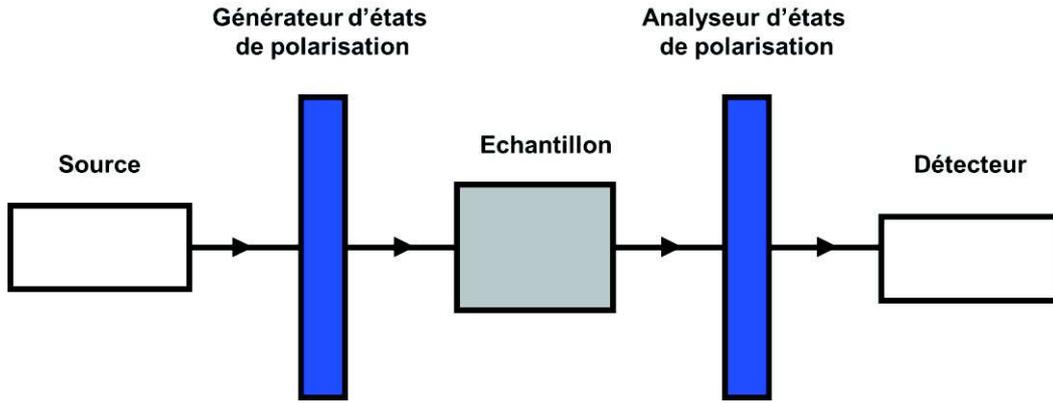


Figure 35: Schéma d'un montage de polarimétrie de Mueller en transmission

Les valeurs obtenues pour les éléments de la matrice de Mueller sont alors comprises entre -1 et 1. Pour comparer les résultats de dichroïsme circulaire mesurés en matrice de Mueller (CD_{MM}) et les résultats de dichroïsme circulaire mesurés par spectromètre de dichroïsme circulaire (CD_S), il est nécessaire de convertir les valeurs obtenues par les matrices de Mueller normalisées en millidegré de la manière suivante.

$$CD_S = \frac{180000 * \ln 10 * CD_{MM}}{4\pi}$$

Équation 44

Dans le cadre de ce mémoire, la polarimétrie de matrice de Mueller a été mesurée par un polarimètre à double compensateur tournant par Yann Battie à l'université de Lorraine. La structure est composée de deux bras placés l'un en face de l'autre. L'échantillon est placé sur une platine de rotation graduée entre ces deux bras pour faire varier l'azimut de polarisation. Le premier bras source est composé dans le sens de propagation de la lumière incidente :

- une lampe Xenon (75W)
- une lentille convergente qui permet de collimater le faisceau lumineux
- d'un polarisateur linéaire fixe (dont l'axe définit l'azimut 0° de la mesure)
- d'un compensateur (lame quart d'onde) monté sur un moteur. La lame quart d'onde est continuellement en rotation afin de moduler l'état de polarisation du faisceau incident

Le second bras, le bras d'analyse est composé dans le sens de propagation de la lumière transmise par l'échantillon :

- Un compensateur (lame quart d'onde montée sur un moteur). La lame quart-d'onde est continuellement en rotation afin de moduler l'état de polarisation du faisceau transmis
- Un polarisateur linéaire dont l'azimut est orienté à 0°
- Une lentille qui focalise le faisceau transmis à l'entrée d'une fibre optique
- La fibre est connectée à un spectromètre à barrette CCD commercialisée par Horiba

Les mesures sont effectuées dans la gamme spectrale de 380 nm à 800 nm. Afin d'améliorer la résolution spatiale, un trou de 1 mm de diamètre est placé devant l'échantillon (à 2 cm environ). Une mesure du spectre complet est réalisée en 10 acquisitions. Cette mesure prend une quinzaine de secondes.

2.4.3. Ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie consiste à un contrôle fin de la polarisation de la lumière incidente dans le but de définir les changements de polarisation à l'issue de la réflexion avec l'échantillon.^(Figure 36) Un polariseur et un compensateur sont utilisés dans le but de polariser la lumière de manière contrôlée. Après réflexion sur l'échantillon, ce faisceau polarisé passe au travers d'un analyseur puis atteint le détecteur ce qui permet d'acquérir le changement de polarisation du faisceau.

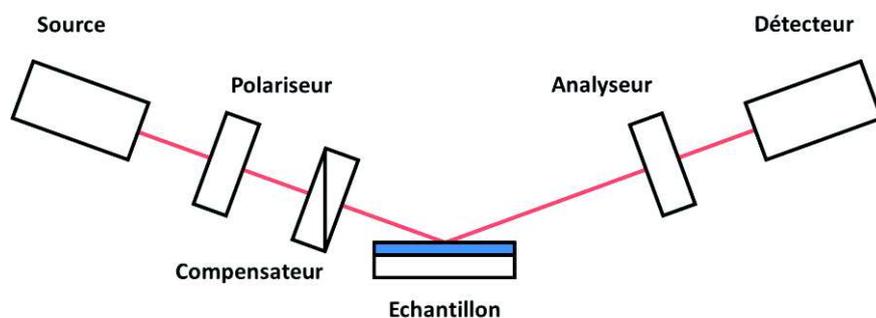


Figure 36 : Schéma d'un montage de mesure ellipsométrique

Les résultats obtenus dans ce mémoire ont été mesurés sur deux différents ellipsomètres. Les mesures d'épaisseur réalisées sur des films ne dépassant pas 100 nm ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre monochromatique PLAMOS SD 2300 qui effectue les mesures à une longueur d'onde de 632,8 nm. L'angle d'incidence est de 70°. Dans le cas des films multicouches composés de PEI PSS et PAH l'indice de réfraction a été fixé à 1,465. Malgré l'imprécision qui découle du fait de prendre un seul indice de réfraction et de considérer le film multicouche comme une seule couche, cette technique permet de réaliser des mesures relatives d'épaisseur de films. Les mesures sont réalisées en dix points ce qui permet d'obtenir une valeur moyenne et son erreur en fonction des différents zones caractérisées.

Pour les mesures de films dont l'épaisseur dépasse les 100 nm, un ellipsomètre spectroscopique SENpro, SENTECH Instruments a été utilisé. Les mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 70° et dans la gamme spectrale compris entre 370 – 1050 nm. Les films ont été interprétés comme des monocouches d'indice de réfraction égale à celui du polymère majoritairement représenté (indice de réfraction du PMMA 1,49).

2.4.4. Microscopie Electronique

La microscopie électronique est un type de microscopie qui utilise un faisceau d'électron pour irradier un échantillon. Les électrons permettent de donner une représentation de la surface des échantillons lorsqu'ils sont détectés après interaction avec celui-ci. La microscopie électronique possède une résolution beaucoup plus importante que la microscopie optique, en effet cette résolution dépend de la longueur d'onde moyenne du faisceau utilisé. La microscopie électronique peut atteindre une résolution nanométrique car elle est limitée par la longueur d'onde d'un électron (Longueur de Broglie associé à l'électron) de l'ordre du nanomètre. La microscopie optique peut atteindre une résolution de l'ordre du micromètre car elle est limitée par la gamme de longueur d'onde du visible entre 400 et 800 nm. Il existe deux types de microscopie électronique : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission.

2.4.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à sonder la surface d'un échantillon en l'irradiant avec un faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons va pénétrer la surface de l'échantillon dans un certain volume que l'on appelle « poire d'interaction ».⁽¹⁾

Figure 37) Au sein de ce volume les électrons vont entrer en interaction avec la matière, perdant de l'énergie au travers de multiples collisions. Dans le cadre de la microscopie à balayage, les interactions électron-matière peuvent être détectées par trois types de détecteurs situés au-dessus de l'échantillon. Ainsi le faisceau d'électron ne traverse pas l'échantillon.

Le détecteur principal récolte les électrons secondaires. Lorsque les électrons primaires du faisceau incident rencontrent les atomes de l'échantillon alors ils peuvent céder une part de leur énergie durant la collision avec un électron. Les électrons primaires deviennent alors secondaires, ce sont des électrons de basse énergie. Dû à leurs basses énergies ce sont des électrons qui sont récupérés proche de la surface. La plupart des électrons secondaires détectés proviennent d'une profondeur de quelques nanomètres en fonction de la surface sondée. De plus leur faible énergie permet de les collecter au détecteur à l'aide d'une faible différence de potentiel. L'information obtenue est donc très dépendante de l'état de surface et renseigne majoritairement sur la topographie de l'échantillon.

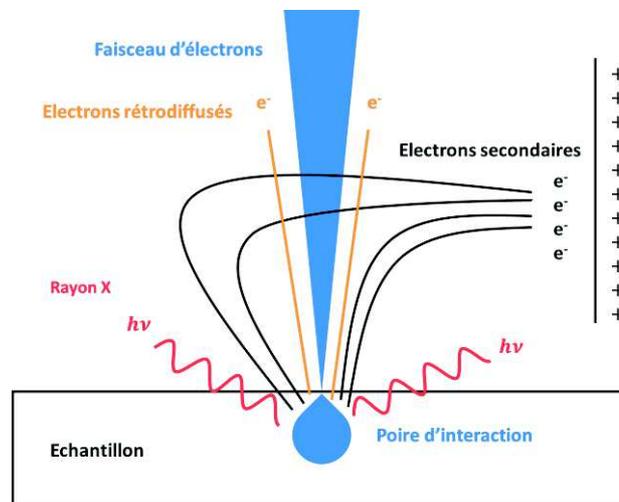


Figure 37 : Schéma des différentes interactions électron-matière collectables en microscopie électronique à balayage

Les électrons primaires peuvent aussi rentrer en collision avec l'échantillon de manière élastique ce qui implique une perte faible en énergie, dans ce cas on parle d'électrons rétrodiffusés. Le détecteur est placé proche de l'axe du faisceau. Les atomes ayant un numéro atomique élevé ont une charge positive du noyau plus forte et génèrent une plus grande quantité d'électrons rétrodiffusés, contrairement aux atomes ayant un numéro atomique faible. Ainsi un contraste important sera observable lors de l'acquisition entre les zones avec des atomes à nombre atomique élevé et faible. L'acquisition d'image à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés permet ainsi

un contraste de composition entre, par exemple, des zones métalliques et des zones organiques.

Les chocs entre électrons permettent d'exciter certains électrons gravitant autour des atomes de l'échantillon. Lors de leurs désexcitations, il se produit l'émission d'un rayonnement X. Les valeurs énergétiques étant reliées spécifiquement aux écarts de niveaux d'énergies disponibles par les électrons d'un atome (qui sont aussi fonction de son environnement), il est alors possible d'interpréter les bandes du spectre de rayon X. La détection rayon X permet donc une analyse fine de la composition chimique d'une image si on travaille en balayage ou sur une zone spécifique.

La focalisation du faisceau d'électrons, provenant d'un filament de tungstène, est dirigée vers l'échantillon à l'aide d'une série de deux lentilles électromagnétiques condensateurs et une lentille électromagnétique objectif.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce mémoire est un microscope électronique SU8010 de chez Hitachi en utilisant le détecteur d'électrons secondaires. L'ensemble des mesures a été réalisée avec une tension d'accélération de 1,0 kV sous une intensité de 10 μ A. L'échantillon est placé entre 8 mm et 3 mm de la dernière lentille en fonction de la résolution nécessaire des images.

2.4.4.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à la détection des électrons transmis au travers de l'échantillon. L'échantillon est ainsi placé entre la source du faisceau d'électron et le détecteur. L'échantillon doit être d'une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm au maximum et doit être déposé sur une grille métallique de 3 mm recouverte de carbone. En microscopie électronique en transmission, les électrons sont accélérés à l'aide de très hautes tensions puis le faisceau est conduit jusqu'à l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques condensateurs. Le faisceau traverse l'échantillon et est récupéré à l'aide d'une lentille électromagnétique objectif. Il existe deux méthodes d'acquisition du faisceau d'électrons qui dépend de la zone où l'on récupère le faisceau dans son parcours après avoir traversé l'échantillon. Si on détecte le faisceau dans le plan image après la lentille objectif on acquiert l'image de

l'échantillon. Si on récupère le faisceau dans le plan focal de la lentille objectif on acquiert un cliché de diffraction. (Figure 38)

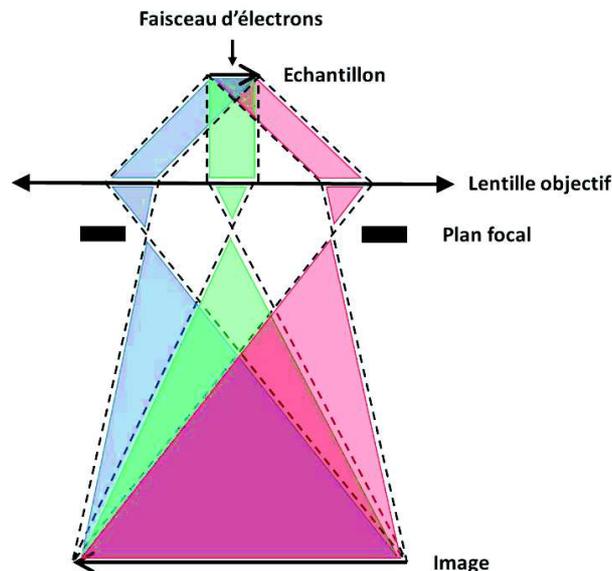


Figure 38 : Schéma représentatifs des deux modes d'acquisition en microscopie électronique en transmission

Lorsqu'on acquiert un cliché de MET en mode image, on obtient une image de l'échantillon dont le contraste dépend de sa densité électronique et de son épaisseur. Lorsque l'on acquiert un cliché de MET en mode diffraction, il se forme alors dans le plan focal, une figure de diffraction, représentative de la structure atomique de l'échantillon. Il est alors possible dans le cas de cristaux de mesurer leurs paramètres de mailles et définir leur maille cristalline.

Le microscope électronique à transmission utilisé pour ce mémoire est un microscope de chez Philips de type CM12. La source d'électrons est composée de filaments de tungstène et de pointes en hexaborure de lanthane. La tension d'accélération est de 120kV. Les images sont acquises à l'aide d'une caméra Megaview II SIS.

2.4.5. Mesures de résistance de surface en 4 pointes

Pour rendre compte de la résistance d'un film conducteur, il est possible de réaliser une mesure de résistance de surface. Les mesures de résistance de surface dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide de la méthode en quatre pointes.

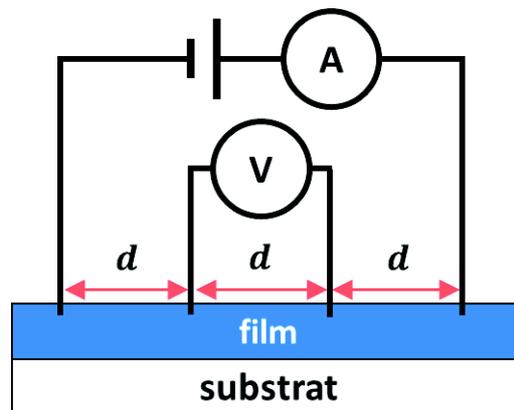


Figure 39 : Schéma des mesures de résistance de surface en quatre pointes

Elle consiste à mettre en contact la surface de l'échantillon avec 4 électrodes en ligne et espacées par la même distance. (Figure 39) La mesure de courant est effectuée en série entre le générateur et l'échantillon. La mesure de tension est réalisée en parallèle du circuit reliant le générateur et l'échantillon. Un voltmètre est placé entre les deux pointes centrales en imposant le courant par les pointes externes.

Ce montage permet de diminuer l'erreur de la mesure de résistance de surface de l'échantillon qui serait faussée par les résistances de contact entre les électrodes et le film dans le cadre d'un montage en deux pointes. La mesure consiste à faire varier l'intensité I en relevant les valeurs de tension V , permettant d'obtenir des courbes $V(I)$. En modélisant l'échantillon comme une plaque infinie et dont l'épaisseur est négligeable face aux distances entre les pointes, la résistance de surface R_s est exprimable en fonction de l'intensité et de la tension mesurées.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{dV}{dI}$$

Équation 45

Ainsi il suffit de déterminer la pente des courbes obtenues durant les mesures pour obtenir la valeur de la résistance de surface. Dans ce mémoire l'ensemble des mesures de résistance de surface ont été réalisées à la salle blanche ST Nano du campus de Cronembourg, à l'aide d'un système de mesures de résistivité à quatre pointes en ligne Lucas Labs 302 équipé d'un sourcemètre Keithley 2400 et d'un multimètre digital Keithley 2100. Les mesures sont prises généralement entre - 50 μ A et 50 μ A.

2.4.6. Interféromètre Phase Doppler

En 1980, Bachalo décrit la modification du motif d'interférence projeté du croisement de deux faisceaux laser lorsque des particules sphériques traversent ce croisement.¹¹⁵ Dans la suite de son approche initiale, Bachalo est parvenu à utiliser ce phénomène pour décrire simultanément la taille et la vitesse de gouttelettes passant au travers d'une interférence entre deux lasers.

2.4.6.1. Mesure de vitesse des gouttelettes

Les mesures de vitesses de gouttelettes correspondent à un cas particulier de Vélocimétrie laser qui consiste à la mesure du décalage de fréquence de faisceaux laser éclairant des particules pour en obtenir la vitesse. Dans ce cas particulier, cette information est obtenue depuis les franges d'interférence.^(Figure 40)

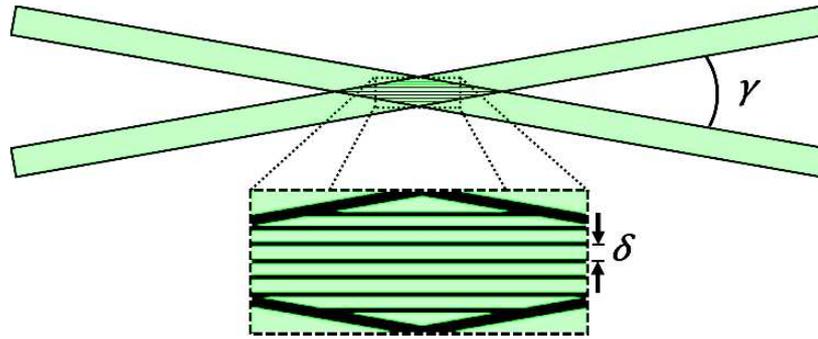


Figure 40 : Schéma du croisement des faisceaux d'un interféromètre phase Doppler et représentation de la figure d'interférence.

Lorsqu'une particule traverse la zone de croisement des deux faisceaux elle disperse la lumière. Ainsi lors de son passage au croisement des faisceaux, des impulsions de lumière diffusée seront détectables au passage de chaque frange. On appelle f_d la fréquence de ces impulsions. Ainsi en dénombrant le nombre d'impulsions atteignant le détecteur par unité de temps, il est possible de mesurer la vitesse des gouttelettes.

La distance d'interfranges δ est connue car elle dépend de l'angle γ séparant les deux directions de propagation des faisceaux et de la longueur d'onde des faisceaux λ . (Équation 46)

$$\delta = \frac{\lambda}{2\sin(\gamma/2)}$$

Équation 46

La vitesse d'une gouttelette v peut alors être calculée car elle dépend de la fréquence des impulsions f_d et de la distance interfrange δ de la figure d'interférence au croisement des deux faisceaux. (Équation 47)

$$v = f_d * \delta$$

Équation 47

2.4.6.2. Mesure de taille de gouttelette

Les particules sphériques projettent la figure d'interférence au détecteur avec un grossissement relatif à la diffusion de la lumière à leur passage. Cet agrandissement de la figure d'interférence est fonction de la taille des gouttelettes. Ainsi en comparant les distances interfranges obtenues au niveau du détecteur il est possible de remonter au diamètre de la gouttelette. Il faut pour ça connaître le rapport entre la distance d'interfrange au croisement des faisceaux δ et la distance d'interfrange diffusée sur le détecteur Δ et un facteur F qui prend en compte la distance entre le croisement des faisceaux et le détecteur. (Équation 48)

$$d = F * \frac{\delta}{\Delta}$$

Équation 48

3. *Pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent*

Dans cette partie la synthèse de nanofils d'argent est étudiée dans le but d'obtenir des nanofils d'argent de formes et de tailles contrôlées. Pour les études réalisées dans ce manuscrit deux types de nanofils seront utilisés, des nanofils synthétisés et des nanofils commerciaux. Ces deux lots seront caractérisés puis une étude des différents paramètres de pulvérisation à incidence rasante sera réalisée. Cette étude aura pour but de définir les conditions optimales pour l'élaboration de surfaces conductrices et transparentes et pour l'élaboration de structures chirales qui présentent un dichroïsme circulaire.

Les surfaces conductrices et transparentes nécessitent un dépôt sur une large zone (1x1cm) avec une homogénéité dans la quantité de fils déposées et dans la qualité d'alignement. Comme ces échantillons doivent être le plus transparent possible, les dépôts devront être le moins dense possible. Dans le cas des structures chirales, il est important d'obtenir des couches denses de nanofils d'argent. Cette densité importante est nécessaire pour obtenir des propriétés optiques intenses. Pour ces échantillons, il n'est pas nécessaire d'obtenir cette qualité de dépôt sur une large surface (2,5x2,5 mm).

3.1. *Synthèse de nanofils d'argent*

Les nanofils d'argent qui seront utilisés pour la pulvérisation à incidence rasante doivent répondre à certains critères pour faciliter les études des dépôts de nanofils alignés. Il est important que ces nanofils aient une polydispersité faible pour avoir des échantillons homogènes. Il faut de plus éviter le polymorphisme. En effet, lors des synthèses de nanofils d'argent, la croissance d'autres structures peut survenir. On peut parfois obtenir des nanosphères ou des nanobâtonnets d'argent. Ces

nanostuctures lors des dépôts de nanofils d'argent, peuvent nuire à l'alignement des échantillons.

3.1.1. Procédé Polyol

L'élaboration de nanofils d'argent est réalisable selon plusieurs procédés. Plusieurs approches ont été décrites tel que la synthèse sous irradiation ultra-violette,¹¹⁶ le dépôt chimique d'oxyde d'argent en phases vapeur,¹¹⁷ la synthèse solvothermale^{118,119} et la synthèse assistée par micro-onde¹²⁰. Cependant ces techniques possèdent des désavantages tels que la génération de polymorphismes, le faible rendement réactionnel ou encore l'utilisation d'une technique spécifique nécessitant une instrumentation lourde. De plus ces méthodes ne permettent pas de réaliser des solutions colloïdales de nanofils d'argent dont la quantité est suffisante pour les études envisagées et dont la distribution en taille et en forme est satisfaisante.

Dans la fin des années 80, Fiévet a développé la synthèse de nanoparticules métalliques qui consiste à la réduction d'un sel métallique par un solvant polyol.¹²¹ C'est au début des années 2000 que Xia a développé la synthèse de nanofils d'argent par le procédé polyol.¹²²⁻¹²⁴

Dans le cadre de cette synthèse le sel d'argent AgNO_3 est réduit par son solvant l'éthylène glycol (EG) en présence de poly (vinyl pyrrolidone) (PVP). Le PVP stabilise sélectivement la face cristalline $\{100\}$ via d'interaction des atomes d'oxygène et/ou d'azote avec la surface d'argent.¹²³ La croissance est fonction de la diffusion de l'argent. Celle-ci est plus importante vers les faces découvertes $\{111\}$ aux extrémités des germes, conduisant à une croissance anisotropes des nano-objets. L'interaction particulière du PVP avec les plans $\{100\}$ est attribuée à une densité atomique de surface inférieure pour les faces $\{100\}$ par rapport aux faces $\{111\}$.¹²⁵⁻¹²⁷

Plusieurs études^{123,128,129} tentent de décrire le mécanisme de croissance des nanofils d'argent, cependant l'ensemble n'est pas parfaitement compris aujourd'hui. L'EG peut former du glycolaldéhyde lorsqu'il est chauffé. Il est admis que ce glycol aldéhyde réduit les atomes d'argent Ag^+ en atomes d'argent à l'état d'oxydation zéro $\text{Ag}(0)$.^{130(Figure 41(a))} Ces atomes d' $\text{Ag}(0)$ sont des nucléis qui conduiront à l'apparition de germes cristallins précurseurs à partir desquelles les nanofils d'argent croîtront.

Une de ces études¹²⁸ décrit ainsi la génération de « clusters » $(Ag_4)^{2+}$ à partir d'argent $Ag(0)$ et d' Ag^+ . Ces « clusters » croissent ensuite en germes de structure bipyramide pentagonal d'argent. L'adsorption du PVP sur ces germes conduit, par croissance anisotrope, à la formation de nanofils d'argent sous la forme de nanofils à section pentagonale.

Durant la synthèse de nanofils d'argent, plusieurs réactions sont en compétition. Les nanofils d'argent peuvent subir une dissolution en présence de sel, d'eau ou d'oxygène.¹³¹ C'est pourquoi des agents de contrôle, comme le nitrate de fer(III) ($Fe(NO_3)_3$), sont introduits dans les synthèses pour permettre à la croissance de nanofils d'argent d'être favorisée. Le $Fe(NO_3)_3$ est un réducteur sacrificiel qui évite à l'argent d'être oxydé. Le fer(II), issu de la réduction de fer(III) par l'EG, va éliminer l'oxygène présent sur la surface des nanofils d'argent.^{(Figure 41(b))} Ainsi, il existe un équilibre entre la réduction du Fe (III) et l'élimination de l'oxygène présent sur la surface.¹³¹

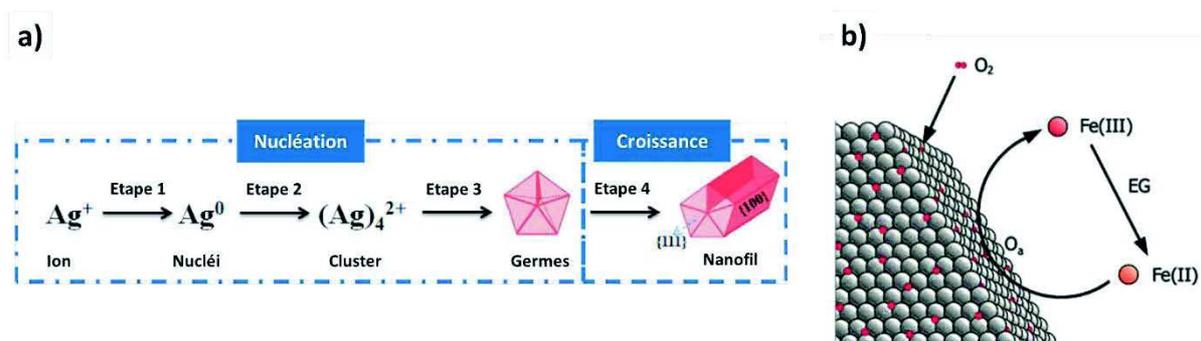


Figure 41 : (a) Schéma descriptif du mécanisme suggéré de croissance des nanofils d'argent par le procédé Polyol¹²⁸ (b) Schéma descriptif de la dissociation de l'oxygène des nanofils d'argent par l'action du fer(III)¹³¹

Le chlorure de sodium ($NaCl$) est utilisé dans les synthèses réalisées par procédé polyol pour prévenir le polymorphisme en empêchant l'agrégation des germes. Cette utilisation du $NaCl$ est mal comprise, cependant son influence sur les synthèses de nanofils d'argent est indiscutable. On attribue son importance dans la stabilité électrostatique des germes de croissances.

La synthèse de nanofils d'argent par le procédé polyol est une technique courante mais dont le mécanisme n'est pas complètement compris. Dans ce chapitre, nous

réaliserons une étude de certains paramètres de synthèse dans le but d'obtenir des nanofils d'argent de tailles et de formes contrôlées.

La stratégie adoptée dans ce chapitre est de fixer les quantités de matière des différents réactifs pour la synthèse. La réaction sera réalisée sous une rampe en température. Différentes vitesses de rampe seront étudiées. Puis l'introduction du PVP et de l'AgNO₃ sera réalisée à différents moments par rapport à la rampe en température. Enfin la synthèse sera réalisée avec des PVP de différentes masses molaires en conservant le nombre d'unité monomère en solution.

3.1.2. Synthèse de nanofils d'argent à l'aide d'une rampe en température contrôlée

Dans cette thèse, les nanofils d'argent ont été synthétisés suivant un procédé Polyol modifié¹³⁰ La synthèse employée dans cette thèse consiste dans l'ordre à la réalisation d'une solution d'EG contenant du Fe(NO₃)₃ et du NaCl, à l'introduction simultanée de PVP et d'AgNO₃ et au chauffage suivant une rampe en température contrôlée.

Tout d'abord 135 mL d'EG ont été préchauffés dans un quadricol à l'aide d'un chauffe-ballon à une température de 160°C sous agitation dans le but d'évaporer un maximum d'eau contenue dans l'EG. Quatre solutions d'EG ont été réalisées à partir du volume préchauffé. 0,128 g de NaCl ont été dissous dans 10 mL d'EG ($1,7 \cdot 10^{-2}$ M), 0,040 g de Fe(NO₃)₃ ont été dissous dans 5 mL d'EG ($4,3 \cdot 10^{-1}$ M), 0,672 g de PVP ont été dissous dans 16 mL d'EG ($1,0 \cdot 10^{-3}$ M) et 0,672 g de l'Ag(NO₃) ont été dissous dans 16 mL d'EG ($2,5 \cdot 10^{-1}$ M). Pour faciliter la dissolution les solutions de PVP et de NaCl ont été soumises aux ultrasons. 0,1 mL de la solution de NaCl et 0,05 mL de la solution de Fe(NO₃)₃ ont été mélangé au 88 mL d'EG du quadricol. On patiente 5 minutes avant la prochaine injection.

L'introduction du PVP et de l'AgNO₃ a été réalisé de manière simultanée et contrôlée à l'aide d'un pousse-seringue.^(Figure 42) L'injection de 10 mL des deux solutions a été réalisé simultanément avec une vitesse de 100 mL/h (soit 6 minutes

d'injection). Ensuite une rampe en température a été réalisée après avoir placé une colonne réfrigérante.

La vitesse de montée en température peut être ajustée pour atteindre une valeur cible de 210°C (sachant que le point d'ébullition de l'EG est de 196°C). Cette température a été choisie pour limiter le ralentissement de la montée en température due à l'approche de la température d'ébullition de l'EG. Une fois que la solution atteint sa température maximale (aux alentours de 188°C), elle est refroidie dans un bain à glace jusqu'à atteindre la température ambiante.

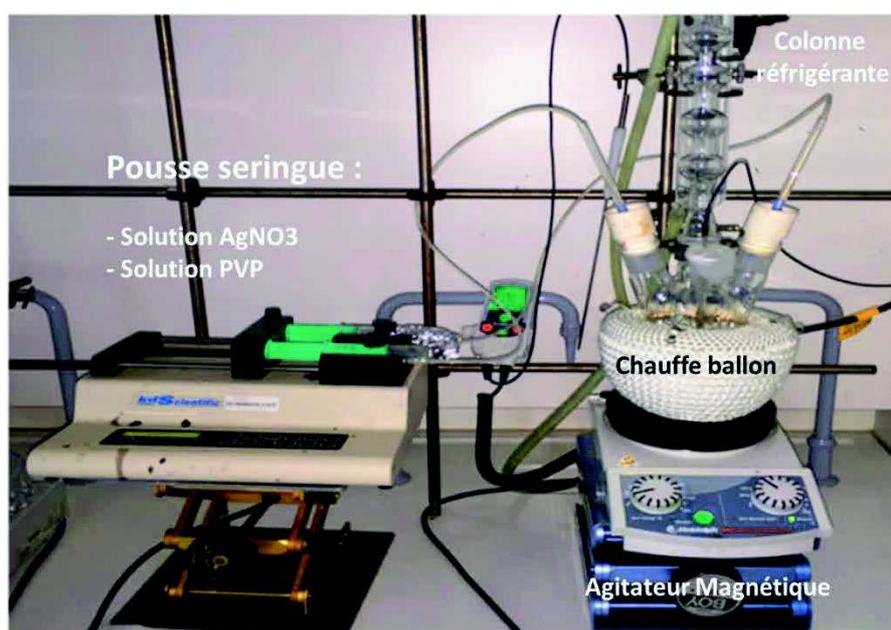


Figure 42 : Photographie du montage de synthèse de nanofils d'argent avec introduction simultanée du PVP et de l'AgNO₃, avec rampe en température contrôlée

La solution a été introduite dans un erlenmeyer puis laissée au repos 2 jours pour réaliser une séparation par décantation. Le surnageant contenant des nanofils de petite taille et des nanoparticules isotropes a été évacué. Le précipité a été mis en présence d'acétone. La solution a été mélangée vigoureusement et passée au bain à ultrason. La solution a été laissée 5 minutes pour que les nanofils précipitent au fond de la solution. Cette étape permet de retirer l'éthylène glycol, le sel d'argent et le PVP en excès. Cette étape de lavage à l'acétone a été réalisée deux fois puis les nanofils ont été redispersés dans l'éthanol. Deux cycles de centrifugation ont été réalisés (20

minutes, 2000tr/min). Enfin les nanofils d'argent ont été redispersés dans un volume de 90 mL d'éthanol.

Dans le but d'obtenir des nanofils d'argent monodisperses en taille et sans polymorphisme, une étude a été réalisée sur l'importance des différents paramètres de synthèse des nanofils d'argent. Tout d'abord, la méthode d'introduction du PVP et de l'AgNO₃ a été étudiée avec une introduction simultanée de ces deux réactifs avant, pendant et après la rampe en température. Plusieurs vitesses de montée en température ont été réalisées. Enfin la masse molaire du PVP a été modifiée pour en étudier l'influence. Ces trois études ont pour but de faire varier les cinétiques de réaction entre l'apparition des germes et la croissance anisotropes des nanofils, pour décrire quels sont les paramètres qui permettent de faire varier la taille des nanofils d'argent obtenues en limitant le polymorphisme et la polydispersité.

3.1.3. Influence de la méthode d'introduction du PVP et de l'AgNO₃

Dans cette partie, l'étude consiste à définir l'influence d'introduction simultanée du sel d'argent et du PVP avant, pendant ou après la rampe de température.^(Figure 43) Si l'introduction à lieu avant on favorise l'homogénéisation de la solution ce qui devrait être défavorable à la polydispersité en taille et en forme.

Une introduction pendant la montée en température résulte en la consommation du sel d'argent à différentes températures. Le milieu réactionnel change de composition, durant la montée en température, dû à la génération de germes de croissance et de nanofils. Ainsi, en fonction du moment où l'on introduit le sel d'argent, celui-ci, contribuera plus ou moins à la croissance de nanofils ou à la génération de germes. La solution contenant du PVP et du sel d'argent avant la montée en température, consommera majoritairement le sel d'argent au cours du temps pour former des germes de croissances. Or le sel d'argent introduit plus tard à plus haute température participera plus à la croissance. Cette introduction durant la rampe devrait donc diminuer la quantité de germes formés.

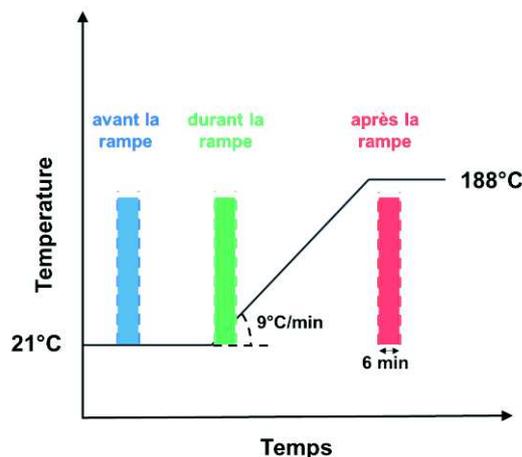


Figure 43 : Schéma représentatif des différentes méthodes d'introduction du PVP et de l'AgNO₃

Dans le cadre de ces réactions, la rampe en température a été réalisée avec une vitesse de 9°C par minute, ainsi la durée entre le passage de la température ambiante à la température maximale de réaction ($\approx 190^\circ\text{C}$) est de 20 minutes environ.

L'introduction des réactifs avant et pendant la rampe en température permet d'obtenir des nanofils d'argent qui sont homogène en longueur ($\approx 5 \mu\text{m}$) et en diamètre ($\approx 60 \text{ nm}$).^{(Figure 44(a,b))} Cependant l'introduction des réactifs durant la rampe de température, forme des nanoparticules d'argent de taille assez importante. Ces nanoparticules sont difficiles à éliminer de la solution de nanofils d'argent lors de la purification. De plus la polydispersité des nanofils obtenues est de l'ordre de 50% contre 30% pour l'introduction avant la rampe.

L'introduction des réactifs à 160°C après la rampe de température, consiste à réaliser l'introduction du PVP et de l'AgNO₃ à chaud. La solution est chauffée pendant une heure puis la réaction est arrêtée. Cette réaction produit des nanofils d'argent de longueur moyenne similaire aux deux précédentes méthodes.^{(Figure 44(c))} Le diamètre en revanche de ces nanofils est de l'ordre de 200 nm. La polydispersité en longueur est aux alentours de 50% et celle du diamètre est de 25%. Le polymorphisme de cette synthèse est important ; la présence de nano-objet sous forme de nanoparticules et de nanobâtonnets d'argent est observable.

L'introduction des réactifs avant la rampe en température semble permettre l'obtention de nanofils d'argent de taille contrôlée, tout en limitant le polymorphisme. L'homogénéisation de la solution avant la montée en température permet une diffusion

de l'argent et du PVP aux germes de croissances plus homogène au sein du milieu réactionnel.

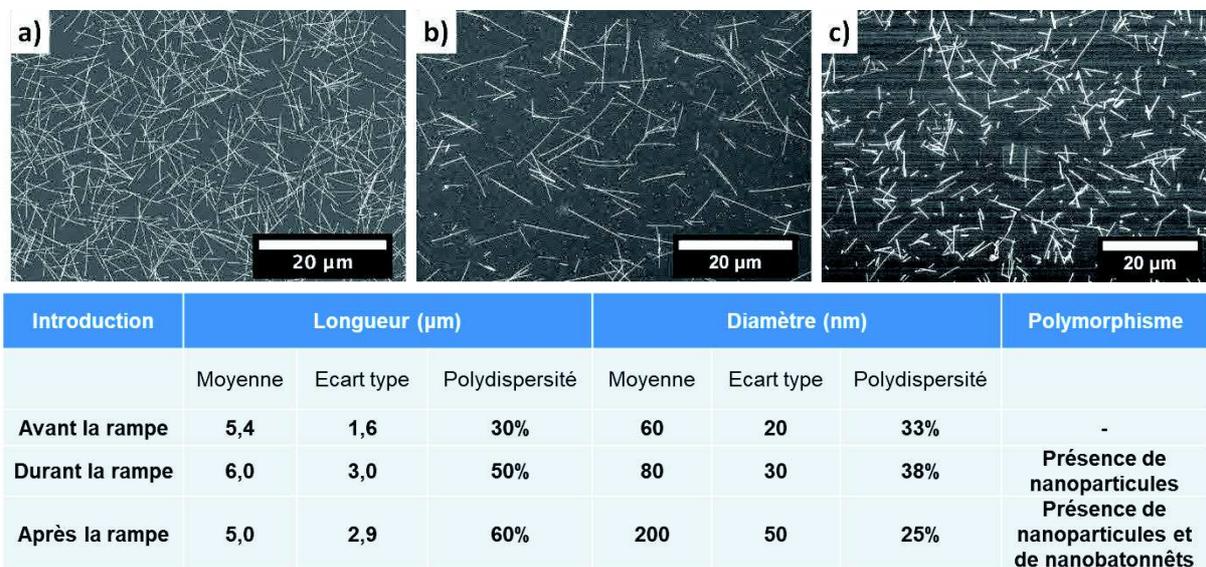


Figure 44 : Clichés de microscopie électronique des nanofils d'argent purifiés des synthèses avec introduction du PVP et de l'AgNO₃ (a) avant (b) pendant et (c) après la rampe en température. Tableau des mesures de longueurs et de diamètres des nanoparticules synthésés (sur 100 nanofils) et description du polymorphisme

3.1.4. Influence de la vitesse de montée en température

Les cinétiques de germination et de croissance durant la synthèse de nanofils d'argent sont fonction de la température. Ainsi, une montée en température rapide pourrait augmenter la consommation d'argent pour la germination. La concentration en germe sera alors plus importante et conduira à des nanofils d'argent plus petit. Inversement une montée en température lente permettrait de modifier les cinétiques de croissance des germes et des nanofils.

Dans cette étude on tente de comparer l'influence de trois vitesses de montée en température sur la taille et la forme des nanofils d'argent. Trois différentes vitesses sont définies (6°C/min, 9°C/min, 12°C/min).^(Figure 45) Les nanofils d'argents obtenus montrent que, pour des rampes de 6°C/min à 12°C min, plus on chauffe vite la solution plus la taille des nanofils d'argent diminue.^(Figure 46) En effet on observe que le diamètre des nanofils varie de 70 nm à 50 nm et que la longueur varie de 6,1 microns à 4,4 microns lorsque l'on augmente la vitesse de la rampe en température.

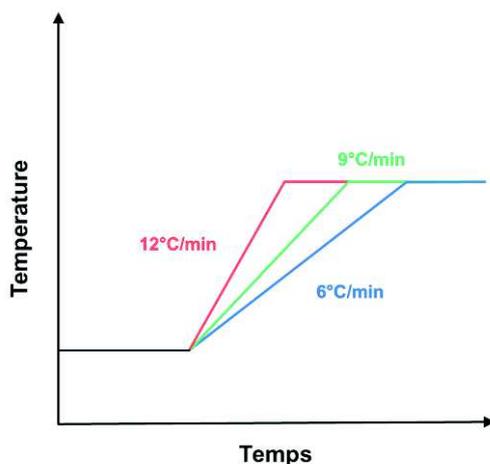
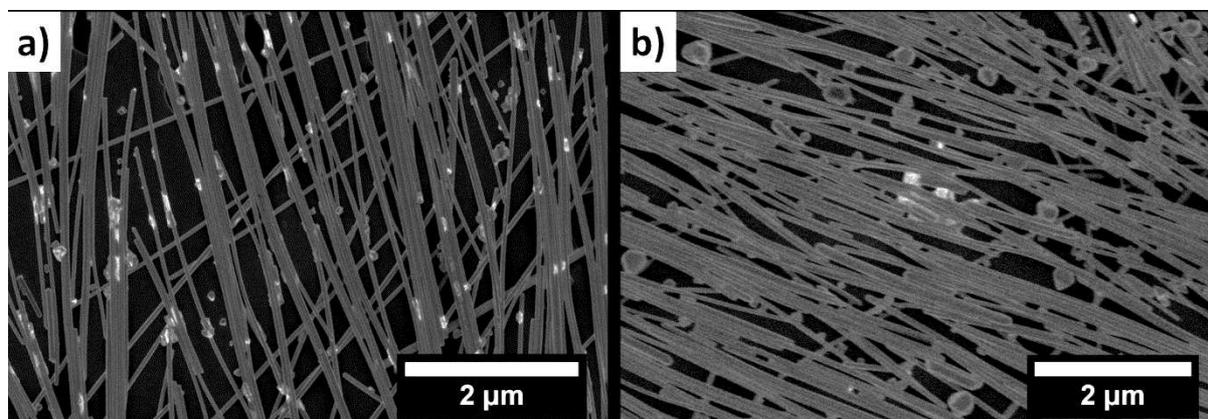


Figure 45 : Schéma représentatif des différentes vitesses de rampe en température

La présence de nanoparticules est observable pour les rampes en température de 6°C/min et 12°C/min. Dans le cas d'une rampe rapide, la présence de nanoparticules peut s'expliquer par une population importante des germes en solution. En effet, la cinétique de leur croissance plus rapide ne permet pas au PVP de les recouvrir uniformément.



Rampe de Température	Longueur (µm)			Diamètre (nm)			Polymorphisme
	Moyenne	Ecart type	Polydispersité	Moyenne	Ecart type	Polydispersité	
6°C/min	6,1	2,4	39%	70	30	43%	Présence de nanoparticules
9°C/min	5,4	1,6	30%	60	20	33%	-
12°C/min	4,4	2,3	52%	50	20	40%	Présence de nanoparticules

Figure 46 : Clichés de microscopie électronique des nanofils d'argent purifiés des synthèses avec différentes rampes en température (a) 6°C/min (b) 12°C/min. Tableau des mesures de longueurs et de diamètres des nanoparticules synthétisés (sur 100 individus) et description du polymorphisme.

3.1.5. Influence de la masse molaire du PVP

Le PVP joue un rôle clé dans la croissance anisotrope des nanofils d'argent. Une étude a été menée sur l'impact de la masse molaire du PVP utilisé lors des synthèses de nanofils. Lors de cette étude la masse totale de PVP introduite n'a pas été changée dans le but de modifier uniquement la longueur de chaîne du polymère sans altérer la concentration en unité monomère dans le milieu réactionnel.

Après purifications, on n'obtient pas, avec le PVP de $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de nanofils d'argent. (Figure 47(a)). La synthèse réalisée en présence d'un PVP avec une masse molaire de $1\,300\,000\text{ g/mol}$ permet d'obtenir des nanofils d'argent de $9,1\text{ }\mu\text{m}$ de longueur et de 80 nm de diamètre. (Figure 47(b)) On observe malgré tout la présence de nanoparticules. Les nanofils d'argent synthétisés en présence d'un PVP de masse molaire de $40\,000\text{ g/mol}$ permettent d'obtenir des nanofils de $5,4\text{ }\mu\text{m}$ avec un diamètre de 60 nm . (Figure 44(a))

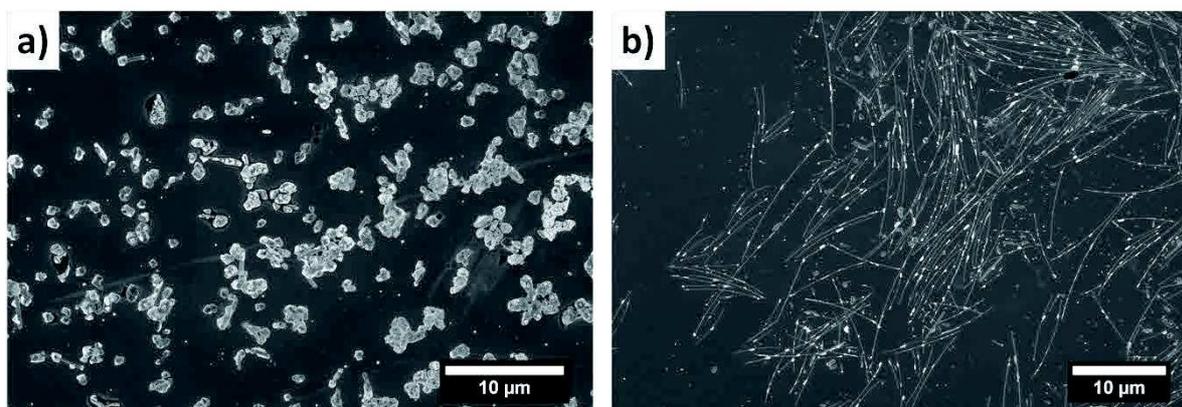


Figure 47 : Clichés de microscopie électronique des nanofils d'argent purifiés des synthèses avec des PVP de masse molaire différente (a) $M_w = 10\,000\text{ g/mol}$ (b) $M_w = 1\,300\,000\text{ g/mol}$.

Il a pu être mis en évidence une synthèse de nanofils d'argent de taille et de forme contrôlée avec une dispersité inférieure à 30% en diamètre et en longueur. Cette synthèse consiste à l'introduction du sel d'argent et du PVP ($M_w = 40\,000\text{ g/mol}$) avant une rampe en température de $9^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces nanofils ont une longueur de $5,4\text{ }\mu\text{m}$ et un diamètre de 60 nm . Malgré une étude des paramètres de réactions, il n'a pas pu être mis en évidence une technique robuste pour faire varier la taille des nanofils d'argent tout en préservant le contrôle de la dispersité et en prévenant le

polymorphisme. L'étude de la synthèse de nanofils d'argent n'étant pas le but premier de cette thèse, des nanofils commerciaux seront de ce fait utilisés pour avoir des nanofils de plus grande taille.

3.1.6. Caractérisation des solutions de nanofils d'argents.

Les nanofils utilisés dans ce manuscrit proviennent à la fois de la synthèse décrite précédemment et d'une solution commerciale (A30 Low Haze) achetée chez Novarials. Les deux solutions ont été déposées sur une surface par séchage et observées par microscopie électronique à balayage dans le but de réaliser des mesures statistiques sur les dimensions de ces nano-objets. Pour chaque solution de nanofils d'argent, les mesures de tailles ont été réalisées sur 200 objets à la fois pour le diamètre et pour la longueur.

La première solution de nanofils d'argent, contenue dans l'éthanol, provient d'une synthèse dont les paramètres correspondent à la synthèse optimisée avec une polydispersité fine en taille comme développé précédemment.^(Chapitre 3.1) Les mesures de microscopie ont pu mettre en évidence des nanofils d'une longueur de $5,6 \pm 1,7$ microns et un diamètre de $51 \text{ nm} \pm 5,1 \text{ nm}$.^{(Figure 48(a))} Ces résultats sont proches de ceux obtenus durant l'étude de la synthèse en termes de dimensions et de polydispersité, attestant de la reproductibilité de la synthèse de nanofils d'argent. La seconde solution, contenue dans l'isopropanol, est composée de nanofils d'argent dont la longueur est de 23 ± 10 microns et dont le diamètre est de $55 \pm 10 \text{ nm}$.^{(Figure 48(b))} Les deux solutions de nanofils d'argent ayant des diamètres proches, leurs utilisations dans le même type de structure permettront de mettre en évidence particulièrement l'influence de la longueur des nanofils.

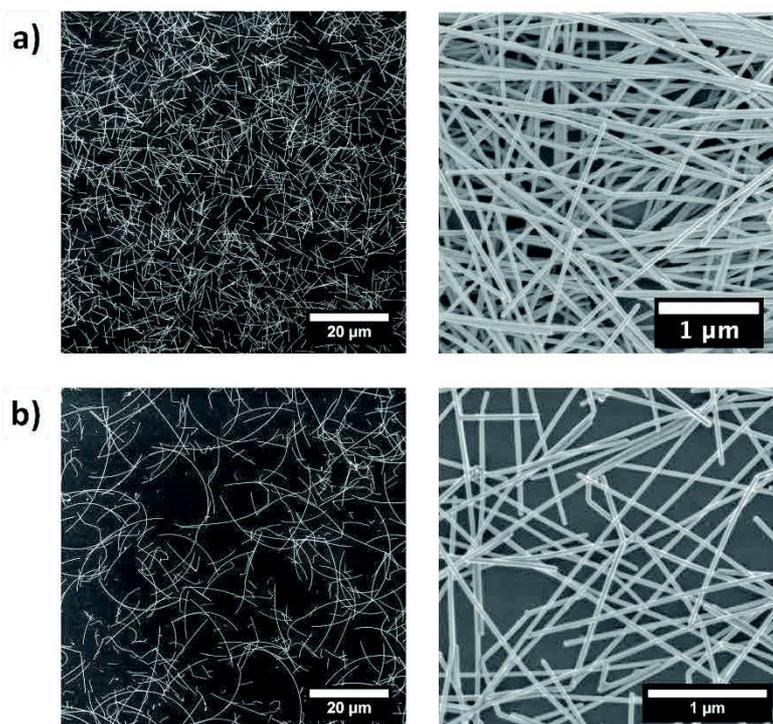


Figure 48 : Clichés de microscopie électronique à balayage à deux grossissements différents des solutions de nanofils d'argent (a) synthétisés et (b) provenant de la solution commerciale de Novarials.

Les solutions de nanofils d'argent ont été passées en spectroscopie UV-Visible. (Figure 49(a)) Il est possible d'observer sur les spectres deux pics d'absorbance plasmonique transverse des nanofils d'argent à 355 nm et 380 nm. Ces deux pics correspondent à des modes dipolaires et quadripolaires plasmoniques des nanofils d'argent.¹³² Il est possible d'observer le départ d'une pente ascendante vers 800 nm due à la résonance plasmonique longitudinale.

Les spectres ont été normalisés pour comparer les différences d'allure de courbe entre les deux solutions. (Figure 49(b)) Il est possible ici d'observer que l'allure des courbes est semblable est que les deux maximum d'absorption surviennent aux mêmes longueurs d'onde. Le pic d'absorbance vers 355 nm est plus important dans le cas de la solution commerciale. Les différences d'intensité entre les deux pics ne sont pas réellement reliées à la concentration mais sont plus fonction de la forme des nanofils d'argent.

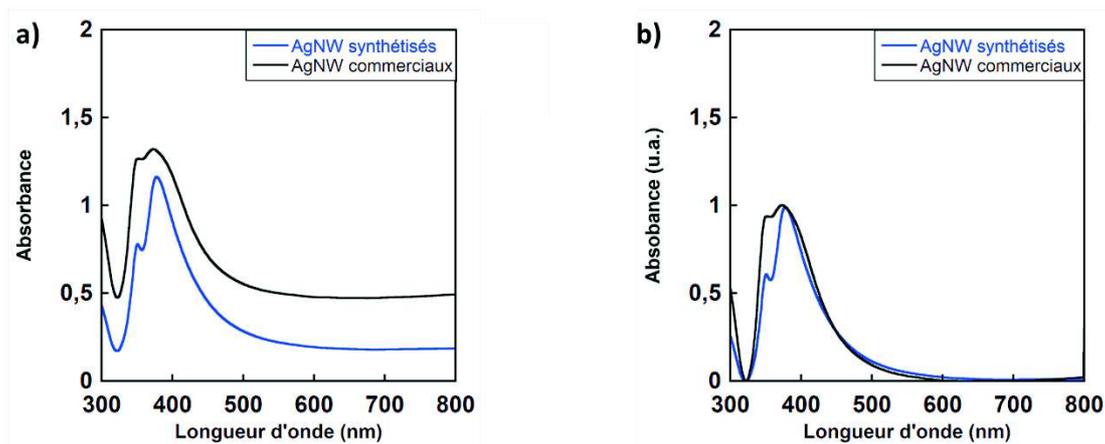


Figure 49 : (a) Spectres d'absorbance des deux solutions de nanofils d'argent (diluée 12,5 fois pour la solution synthétisée et diluée 200 fois pour la solution commerciale) (b) Spectres d'absorbance normalisés tel que l'absorbance soit égale à 0 vers 330 nm et égale à 1 à 385 nm.

Des mesures de masses ont été réalisées sur des creusets en aluminium préalablement tarés dans le but de connaître la concentration en nanofils d'argent. Ces mesures sont réalisées sur 5 mL de solution mère de chaque solution de nanofils qui sont laissées deux jours dans un four à 100°C dans le but d'évaporer le maximum de solvant. Ces mesures ne prennent pas en compte les résidus de solvant et de polymère toujours contenus dans le creuset durant la mesure et sont ainsi des valeurs surestimées.

La solution de nanofils d'argent synthétisée contient 0,52 mg/mL soit environ 4 milliards de nanofils par millilitre. Cette solution sera diluée 12,5 fois pour la pulvérisation soit une concentration de 0,04 mg/mL. La solution commerciale contient 10,4 mg/mL soit environ 20 milliards de nanofils par millilitre. Elle sera diluée 50 fois pour la réalisation d'échantillons chiraux soit une concentration de 0,2 mg/mL et diluée 200 fois pour la réalisation de surfaces conductrices soit une concentration de 0,05 mg/mL.

Les solutions de nanofils d'argent ont été caractérisées en mesures de potentiel Zêta dans le but d'étudier la charge de surface des nanofils d'argent. Les mesures ont permis de mettre en évidence des valeurs négatives du potentiel zêta qui sont de $-37,3 \pm 1,2$ mV pour la solution synthétisée et de $-25,9 \pm 0,9$ mV pour la solution commerciale.

Des clichés de microscopie en transmission ont été réalisés dans le but de mettre en évidence les plans cristallins. Les clichés réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence clairement les distances caractéristiques dû à la résolution des meilleurs clichés.

Cependant on peut observer que les nanofils d'argent commerciaux semblent être enveloppés dans une épaisse couche organique comparativement aux nanofils synthétisés. Ce revêtement correspond très probablement à la présence importante de PVP qui peut jouer un rôle important dans le mode de déposition des nanofils d'argent.

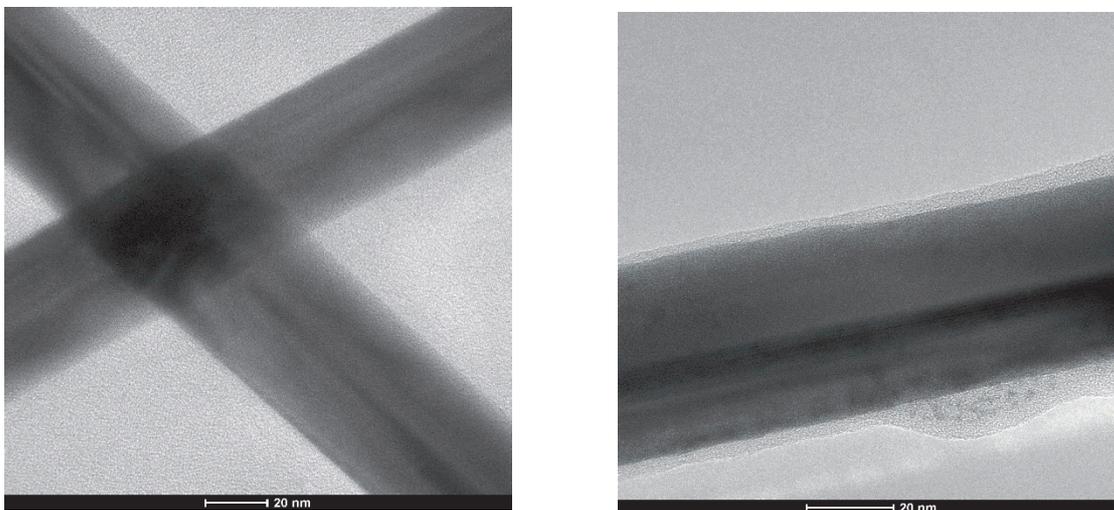


Figure 50 : Clichés de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent (à gauche) synthétisés ($L= 5,6$ microns) et (à droite) commerciaux ($L=23$ microns)

3.2. Pulvérisation à incidence rasante

La pulvérisation à incidence rasante va être employée au sein de ce mémoire pour produire l'alignement de nanofils d'argent sur des supports transparents. La pulvérisation à incidence rasante peut être adaptée en fonction de différents paramètres pour modifier la densité et la qualité de l'alignement du dépôt. Dans ce chapitre, ces différents paramètres seront décrits. Dans un premier temps, l'effet de la fonctionnalisation de surface sera étudié. Cette étude définira quelle couche de polymère sera déposée avant chaque couche de nanofils d'argent.

Ensuite une étude des différents paramètres de pulvérisation sera réalisée ainsi que la mesure de la taille et de la vitesse des gouttelettes. Ces études seront réalisées pour deux types de pulvérisations distincts. La pulvérisation de nanofils d'argent dans une solution aqueuse permet de réaliser des dépôts denses de nanofils d'argent nécessaire pour la réalisation d'échantillons chiraux. Ces paramètres de dépôts ont été décrits durant la thèse de H. Hu.¹³³ Ils devront être homogènes en alignement et en densité dans une zone de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Cette zone est suffisante pour réaliser des caractérisations optiques des échantillons.

L'autre type de pulvérisation consiste aux dépôts des nanofils d'argent contenus dans une solution d'éthanol. Ce type de pulvérisation est utilisé pour l'élaboration de surface conductrice. Les nanofils sont en solution dans l'éthanol pour limiter l'oxydation de surface des nanofils. Ces dépôts devront être homogènes en alignement et en densité pour une surface de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ car les mesures de résistance de surface en quatre pointes décrivent la résistance sur une distance de 3 mm. Les résultats de ces deux études, présentés ici, sont réalisés avec les nanofils commerciaux.

3.2.1. Présentation des paramètres de contrôle de la pulvérisation à incidence rasante

La pulvérisation à incidence rasante consiste en une pulvérisation de la suspension contrôlée en flux d'air FA et en flux de liquide FL avec un angle faible entre la direction de pulvérisation et la surface. La pulvérisation est réalisée avec un contrôle indépendant du flux d'air et du flux de liquide. La distance entre la buse et le substrat sera décrite comme la distance qui sépare l'échantillon de la buse sur le plan de l'échantillon.^(Figure 51) Ainsi les paramètres propres à la technique de pulvérisation à incidence rasante sont la distance buse-substrat d , l'angle θ entre la direction de pulvérisation et la surface du substrat, le flux d'air FA , le flux de liquide FL et enfin le type de buse utilisée.

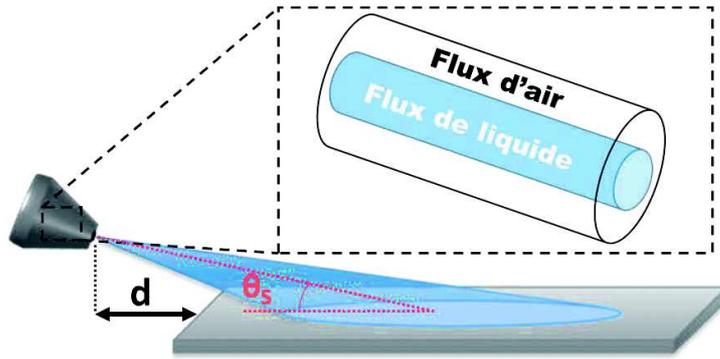


Figure 51 : Schéma descriptif des différents paramètres de contrôle de la pulvérisation à incidence rasante.

3.2.2. Caractérisation des dépôts de nanofils d'argent orientés

Pour réaliser le traitement des clichés de microscopie électronique, le programme ImageJ a été utilisé. Les images sont obtenues par microscopie électronique à balayage. (Figure 52(a)) Ces clichés sont des images en 8bit où chaque pixel possède une valeur entre 0 et 255 qui définit une nuance de gris. Il est possible de réaliser un seuillage qui permet d'extraire l'ensemble des nanofils d'argent du reste de l'image. (Figure 52(b)) A partir de ce traitement il est possible de comptabiliser le nombre de pixels correspondants aux nanofils d'argent et d'en établir la proportion avec le reste de l'image. Cette valeur correspond au recouvrement surfacique dans ce manuscrit. Les mesures de recouvrement sont réalisées sur trois images d'un même échantillon. Dans ce manuscrit les barres d'erreur correspondront à la variation du résultat sur un même échantillon.

$$\text{Recouvrement} = \frac{\text{Surface occupée par AgNW}}{\text{Surface totale}}$$

Équation 49

A partir de l'image ainsi traitée il est possible de réaliser une mesure de l'alignement des nanofils d'argent grâce à une extension du programme ImageJ,

OrientationJ. (Figure 52(c)) Cette application permet de définir pour chaque pixel de l'image un angle d'orientation qui dépend de l'environnement du pixel en question.

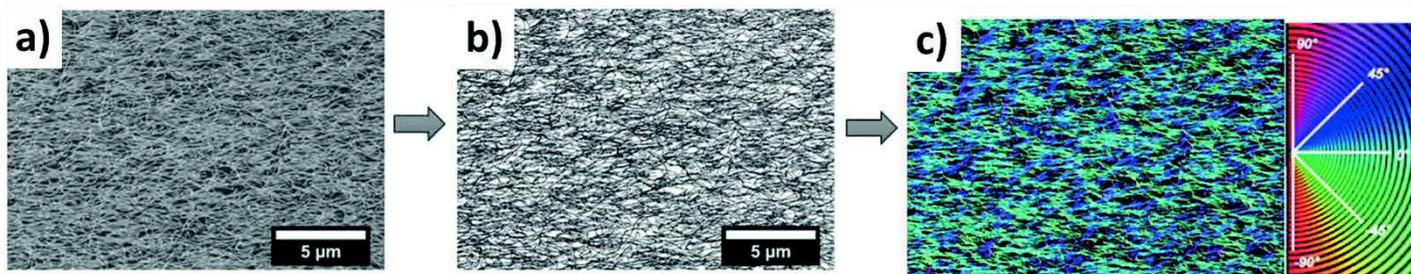


Figure 52 : (a) Cliché de microscopie électronique d'un dépôt de nanofils d'argent alignés (b) Traitement d'extraction des pixels correspondant aux nanofils d'argent (c) Image obtenue grâce à OrientationJ qui colore les pixels en fonction de l'angle d'orientation que le traitement leur attribue.

Ainsi lorsque l'image est traitée par OrientationJ, on obtient une distribution de la population des pixels en fonction de leurs angles d'orientation. L'angle ayant la population maximale est alors défini comme l'angle 0° et il est alors possible de déterminer le paramètre d'ordre nématique à deux dimensions S_{2D} . (Équation 50) Il est compris entre 0 et 1. Ce paramètre est égal à zéro lorsque l'ensemble des angles est également représenté et est égal à 1 lorsque l'ensemble des pixels a le même angle d'orientation.

$$S_{2D} = \langle 2 \cos^2(\theta) - 1 \rangle$$

Équation 50

Ainsi à l'aide d'un cliché de microscopie électronique il est possible de réaliser deux mesures, celle de l'alignement et celle du recouvrement. Il est important d'indiquer que ces opérations ont plusieurs limites : la qualité de contraste des clichés de microscopie et la définition arbitraire du seuillage de l'image pour la mesure du recouvrement. Ce recouvrement est de plus mesuré par projection 2D, ainsi lorsque deux nanofils se croisent la surface n'est comptée qu'une fois. Il faut aussi prendre en compte la résolution de l'image pour les mesures d'alignements. En effet si le diamètre d'un nanofil fait moins d'un pixel, le programme a du mal à rendre une information précise. La mesure de l'angle d'orientation est aussi difficile aux croisements entre nanofils.

Dans le but d'obtenir des clichés de microscopie dont on peut comparer les résultats, l'ensemble des images sont réalisés à la même résolution, avec le même grossissement.

3.2.3. Influence de la fonctionnalisation de surface

Pour l'élaboration de films multicouches contenant des nanofils d'argent, il est important de définir quelles sont les couches polymères qui favoriseront leurs dépôts. Ainsi la pulvérisation à incidence rasante de nanofils avec différentes fonctionnalisations de surface a été réalisée dans des conditions de pulvérisation identiques ($d = 2 \text{ cm}$; $FA = 30 \text{ L/min}$; $FL = 1,5 \text{ mL/min}$; $\theta = 20^\circ$). La durée de pulvérisation est fixée à 120 secondes. Cette étude a été réalisée avec une solution de nanofils d'argent dispersés dans l'éthanol.

Plusieurs surfaces sont étudiées. Dans un premier temps, une lame de verre est nettoyée uniquement à l'éthanol et à l'eau milliQ^{(Figure 53(a))} et une autre subi un nettoyage au plasma.^{(Figure 53(b))}

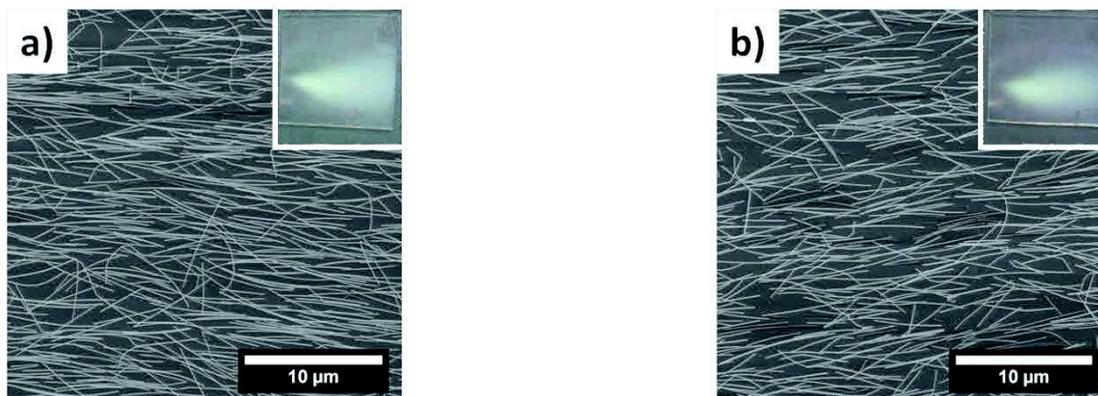


Figure 53 : Clichés de microscopie électronique et photos de dépôt de nanofils d'argent orientés : (a) sur une lame de verre nettoyée à l'éthanol et à l'eau (b) sur une lame de verre nettoyée au plasma.

Dans les deux cas, les motifs de dépôt sur la lame de verre sont semblables. Les mesures d'alignement et de recouvrement confirment que la pulvérisation dans ces deux cas est semblable.^{(Figure 55(b))} Les motifs de dépôt ainsi que les clichés de

microscopie sont particulièrement similaires. On appellera motif de dépôt, la surface recouverte par les de nanofils d'argent qui est visible à l'œil nu.

Dans un second temps, les dépôts de nanofils d'argent ont été réalisés sur différentes couches de polymères : (le poly (éthylène imine) (PEI)^{(Figure 54(a))}, le poly (styrène sulfonate) (PSS)^{(Figure 54(b))}, le poly (hydrochlorure d'allylamine) (PAH) ^{(Figure 54(c))}. Ces polymères ont été choisis d'une part car il représente un modèle bien connu de dépôt multicouche, d'une autre part car la réalisation de films multicouches contenant des nanofils d'argent orientés a déjà été mise en évidence à l'aide de ces polymères.¹³³ Le PEI est le polymère utilisé généralement pour débiter l'élaboration d'un film multicouche. La séquence pour l'échantillon avec en dernière couche le PSS est PEI/PSS et la séquence pour l'échantillon avec pour dernière couche le PAH est PEI/PSS/PAH.

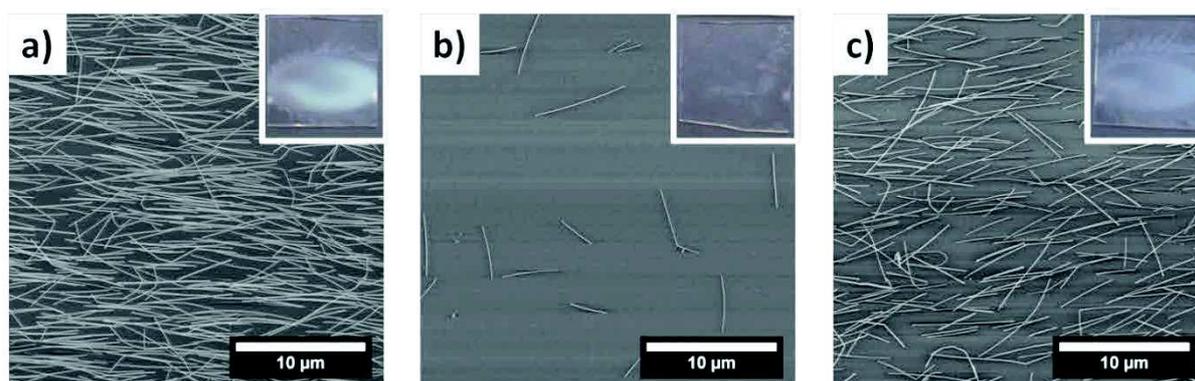


Figure 54 : Clichés de microscopie et photos de dépôts orientés de nanofils d'argent sur lame de verre avec pour dernière couche de polymère déposée (a) du PEI (b) du PSS (c) du PAH

Les dépôts réalisés sur PEI et sur PAH ont un motif de dépôt semblable. Cependant les clichés de microscopie montrent que dans le cas du PAH le dépôt est moins dense que celui sur PEI.^{(Figure 55(b))} Le dépôt sur PSS est très faible.

Ce comportement des nanofils d'argent s'explique par la charge négative de surface qui les conduit à une interaction électrostatique avec les polyélectrolytes chargés positivement tels que le PEI et le PAH. En opposition, les nanofils d'argent ont des interactions répulsives avec les polyélectrolytes chargés négativement ce qui explique le faible dépôt sur le PSS.

Le dépôt des nanofils d'argent sur les lames non fonctionnalisées est guidé par l'adsorption des nanofils sur la lame de verre. Dans le cas des surfaces dont la dernière couche de polymère est un polyélectrolyte positivement chargé, le dépôt tient à l'interaction électrostatique entre les nanofils et les polymères. Cette différence dans les interactions avec le substrat, ainsi que les différences de mouillage en fonction de la fonctionnalisation de surface sont responsables des motifs de dépôts différents sur les lames de verre.

Un dernier échantillon a été réalisé pour analyser l'influence de l'épaisseur du film multicouche de polymère sur le dépôt des nanofils d'argent. Il a été réalisé en suivant la séquence suivante ; PEI (PSS/PAH)₅ PEI. (Figure 55(a)) Le motif de dépôt de cet échantillon est similaire à ceux des précédents dépôts sur les polyélectrolytes chargés positivement. Il ne semble pas que l'épaisseur du film multicouche à cette échelle ait une influence particulière sur le dépôt des nanofils d'argent. Seul le polymère présent sur la dernière couche semble avoir une influence.

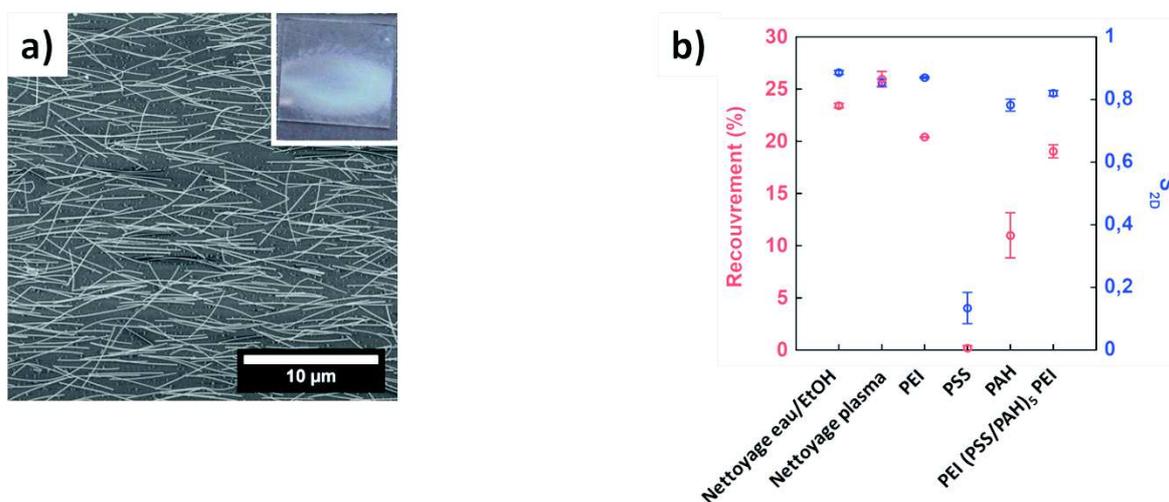


Figure 55 : (a) Cliché de microscopie et photo d'un dépôt de nanofils d'argent orientées sur un dépôt multicouche (PEI (PSS/PAH)₅ PEI) (b) Recouvrement et paramètre d'ordre nématique à deux dimensions en fonction des différentes fonctionnalisations de surface.

Les mesures d'alignement de ces différents échantillons ne semblent pas révéler d'importante variation du paramètre S_{2D} en fonction de la fonctionnalisation de surface. (Figure 55(b)) Seul l'échantillon dont la dernière couche polymère est le PSS

possède une faible valeur S_{2D} , cependant la mesure a été réalisé sur des clichés ne comportant qu'une dizaine de nanofils.

Le recouvrement est plus important lorsque les lames de verre ne sont pas fonctionnalisées (25%) comparativement aux dépôts sur PAH et PEI (20%).^{(Figure 55(b))} Les surfaces fonctionnalisées par une couche de PEI ou de PAH ont une bonne affinité avec l'éthanol. Cette affinité permet un mouillage de la surface plus important que dans le cas des surfaces nues. Les dépôts sur des surfaces fonctionnalisées avec du PEI ou du PAH sont ainsi plus large et donc moins dense pour un même volume pulvérisé.

Certains échantillons qui seront réalisés dans ce manuscrit sont composés de plusieurs couches de nanofils d'argent orientés. Bien que le dépôt sur lame de verre vierge semble plus dense que sur les polyélectrolytes chargés positivement, dans le cas des films multicouches de nanofils d'argent, les couches supérieures seront déposées sur des couches de polymères. De ce fait, l'ensemble des couches de nanofils d'argent pour l'ensemble des échantillons à venir seront déposées après un dépôt de PEI pour assurer une certaine homogénéité dans les différents dépôts.

Les deux types de pulvérisation, pour réaliser les structures chirales et les surfaces conductrices vont être décrits. D'abord la vitesse et la taille des gouttes seront décrites, puis l'influence des différents paramètres de pulvérisation sera étudiée. Enfin une cartographie d'un échantillon sera réalisée pour les paramètres optimisés dans le but de connaître la variation de l'alignement et du recouvrement en se déplaçant sur l'échantillon.

3.2.4. Pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent dans l'eau

Les dépôts de nanofils d'argent dispersés dans l'eau seront réalisés pour l'élaboration de structures chirales. Ces dépôts ont pour but de réaliser des couches denses et orientées de nanofils d'argent. Ces couches denses sont nécessaires pour obtenir des valeurs de dichroïsme circulaire élevées, mise en évidence lors de la thèse de H. Hu.¹³³ Ces dépôts ne doivent pas être nécessairement homogènes en recouvrement et en alignement sur des surfaces très larges. En effet la caractérisation optique des échantillons sera réalisée sur une surface de 1 mm de diamètre.

Les dépôts de nanofils d'argent dispersés dans l'eau ont été réalisés à l'aide d'une buse de pulvérisation d'un diamètre de 0,6 mm de chez Spraying Systems.^(Figure 24) Tout d'abord une étude de la taille et de la vitesse des gouttelettes d'eau va être réalisée. Puis une étude des paramètres de pulvérisation va être effectuée pour définir quelles sont les conditions optimales pour obtenir des couches très denses et orientés de manière homogène en vue d'élaborer les structures chirales. Enfin une cartographie d'un échantillon réalisée avec les paramètres optimisés sera faite pour évaluer les variations de l'alignement et du recouvrement en se déplaçant sur l'échantillon.

3.2.4.1. Mesures de la vitesse et de la taille des gouttelettes d'eau

L'étude de la vitesse et de la taille des gouttelettes a été menée en pulvérisant de l'eau à l'aide de la buse de pulvérisation avec un diamètre d'ouverture de 0,6 mm d'ouverture de chez Spraying Systems.^(Figure 24)

L'étude de l'influence de la distance sur la taille et la vitesse des gouttelettes est réalisée en ajustant la distance entre la buse et le croisement des faisceaux lasers de l'interféromètre phase Doppler.^(Chapitre 2.4.6) La distance varie dans cette étude entre 0,5 cm et 3 cm^(Figure 56) les autres paramètres de pulvérisation sont fixés (FA = 30L/min ; FL = 1mL/ min).

Les gouttelettes sont éjectées de la buse avec une vitesse d'environ 160m/s puis plus les gouttelettes s'éloignent de la buse, plus la vitesse des gouttelettes décroît. Ce ralentissement des gouttelettes est dû aux frottements des gouttelettes avec l'air. Il est aussi possible d'observer que la taille des gouttelettes, comprises entre 10 microns et 15 microns, augmente entre 0,5 et 0,75 cm puis diminue jusqu'à 3 cm de distance.

Sur le premier centimètre de trajectoire des gouttelettes, le cône de pulvérisation est le plus compact, ainsi la concentration en gouttelette dans cette zone est relativement élevée. Dans ce domaine, la rencontre entre différentes gouttelettes est alors plus probable, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de leur diamètre moyen par fusion des gouttelettes entre elles. Il ne faut cependant pas négliger la possible

erreur de mesure de l'interféromètre qui est poussé aux limites de sa validité dans le cas de pulvérisation trop importante.

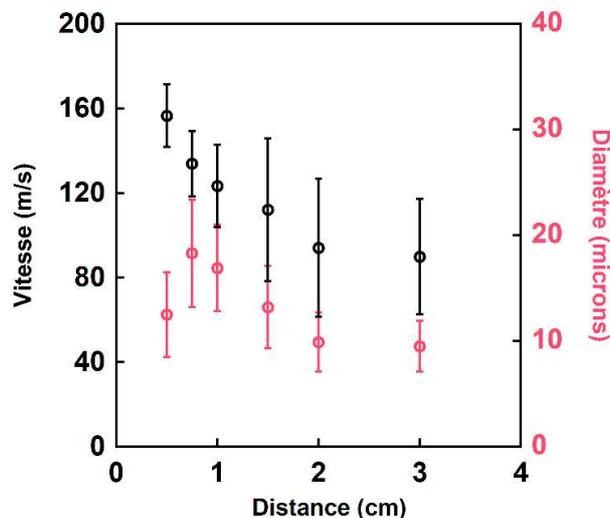


Figure 56 : Mesures de tailles et de vitesse des gouttelettes d'eau par interférométrie phase Doppler en fonction de la distance entre la buse de pulvérisation et la zone de mesure.

Entre 2 et 3 cm de distance, la variation de la vélocité et de la taille des gouttelettes semble décroître de manière plus faible. Après un centimètre de distance avec la buse de pulvérisation, le séchage des gouttelettes par le frottement avec l'air conduit à la décroissance du diamètre moyen des gouttelettes.

L'étude de l'influence du flux d'air a été réalisée dans l'intervalle entre 10 L/min et 40L/min en fixant les autres paramètres ($d = 1 \text{ cm}$; $FL = 1 \text{ mL}$).^{(Figure 57(a))} Lorsque le flux d'air augmente, la vitesse des gouttelettes augmente de 60 m/s à 120 m/s. Cette vitesse semble atteindre une limite pour un flux d'air entre 30L/min et 40L/min. En effet, plus la vitesse des gouttelettes est importante en sortie de buse plus les forces de frottement seront importantes, conduisant ainsi à une certaine limite de la vitesse accessible à 1 centimètre de la buse de pulvérisation. Le diamètre des gouttelettes de l'ordre de 18 microns ne semble pas être sensible aux variations de flux d'air.

Une dernière étude de l'influence du flux de liquide a été réalisée entre 0,5 mL/min et 3 mL/min en fixant les autres paramètres ($FA = 30\text{L/min}$; $d = 1\text{cm}$).^{(Figure 57(b))} Dans la gamme de flux de liquide de cette étude, aucune influence ne semble se dégager sur la vitesse et la taille des gouttelettes. Leur vitesse est aux alentours de 125 m/s et le diamètre moyen est d'environ 17 microns.

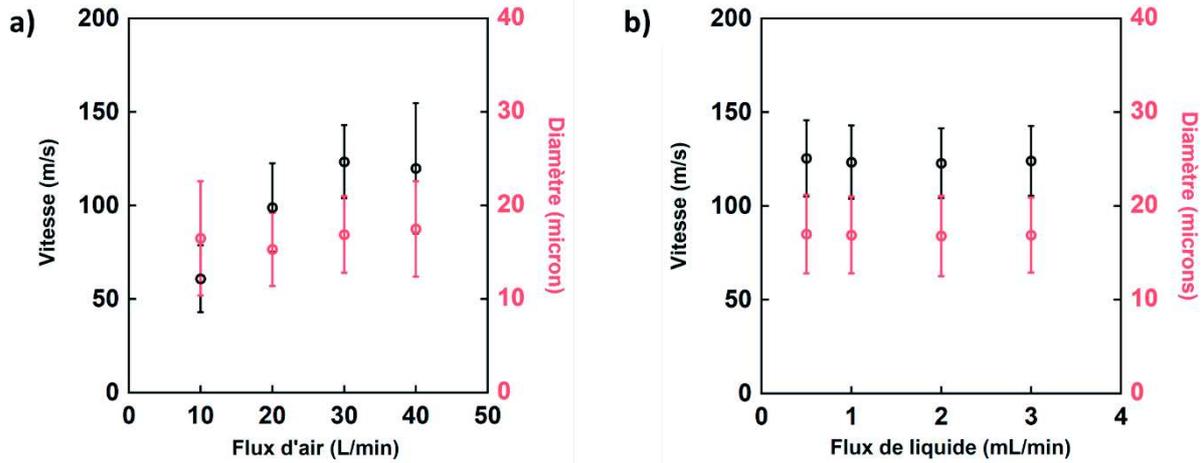


Figure 57 : Mesures de tailles et de vitesses des gouttelettes d'eau par interférométrie phase Doppler en fonction (a) du flux d'air et (b) du flux de liquide.

Il a ainsi pu être mis en évidence que, dans le cas de la pulvérisation de l'eau avec une buse Spraying Systems, la distance et le flux d'air jouent un rôle important dans la taille des gouttelettes. Plus on s'éloigne de la buse plus le volume des gouttelettes est faible. La distance semble être, dans l'ensemble des résultats de cette étude, le seul paramètre ayant une influence sur la taille des gouttelettes. Cette taille décroît dû au séchage des gouttelettes lors de son passage dans l'air.

3.2.4.2. Influence de la distance buse-substrat

Dans ce chapitre, la pulvérisation des nanofils d'argent en solution aqueuse va être étudiée en fonction de la distance entre la buse et le substrat. La distance de pulvérisation a été étudiée indépendamment des autres paramètres fixés au préalable (FA = 30 L/min ; FL = 1 mL/min ; $\theta = 15^\circ$; $dp = 200$ sec). La distance entre la buse de pulvérisation a été variée entre 0,5 cm à 3 cm. (Figure 58(a-d)) Ces différents dépôts de nanofils décrivent des motifs de dépôt relativement semblable. La distance entre la buse de pulvérisation et le substrat ne semble pas avoir d'influence sur le recouvrement et le paramètre d'ordre S_{2D} . (Figure 58(e)) S_{2D} pour ces échantillons est aux alentours de 0,85 et le recouvrement est en moyenne de 32.5%. Le motif de déposition

devient diffuse pour les valeurs de 2 cm et 3 cm. La distance sera pour les paramètres optimisés fixée à 1 cm.

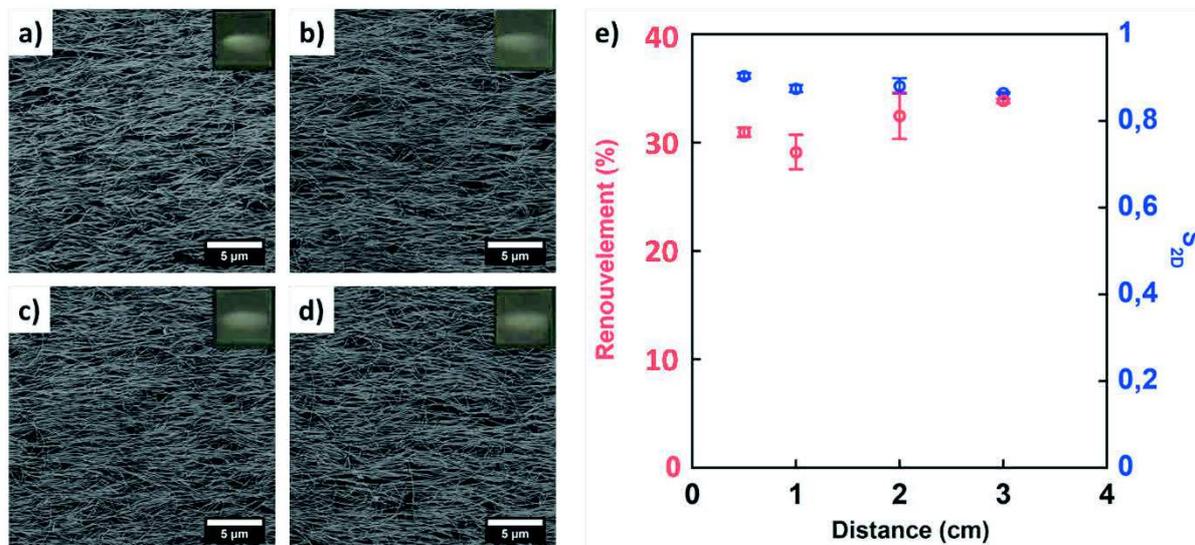


Figure 58 : Clichés de microscopie électronique et photos de dépôt de nanofils d'argent pulvérisés à une distance de (a) 0,5 cm (b) 1 cm (c) 2 cm (d) 3 cm. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction de la distance entre la buse de pulvérisation et le substrat.

3.2.4.3. Influence de l'angle

L'influence de l'angle a été étudiée en fixant les autres paramètres de pulvérisation ($d = 1\text{ cm}$; $FA = 30\text{ L/min}$; $FL = 1\text{ mL/min}$; $st = 200\text{ sec}$). L'angle entre la direction de pulvérisation et la surface de l'échantillon varie dans cette étude entre 10° et 30° . (Figure 59(a-d)) Le motif de pulvérisation sur les échantillons s'élargit sur les bords lorsque l'angle augmente. (Figure 59(e)) Cet élargissement contribue à la diminution de la densité d'une valeur de 30% à 20%. De plus, le recouvrement de l'échantillon dans la direction de pulvérisation devient incomplet lorsque l'angle dépasse les 15° . Cela entraîne généralement des gradients de densité au sein de l'échantillon. La qualité d'alignement des nanofils d'argent ne varie pas considérablement dans cette gamme d'angle. En effet, S_{2D} avoisine 0,85 pour l'ensemble des échantillons. L'angle de 15° permet d'avoir une densité importante avec un élargissement maximal du motif de pulvérisation dans la direction perpendiculaire à la direction de pulvérisation, sans empêcher le recouvrement complet de l'échantillon.

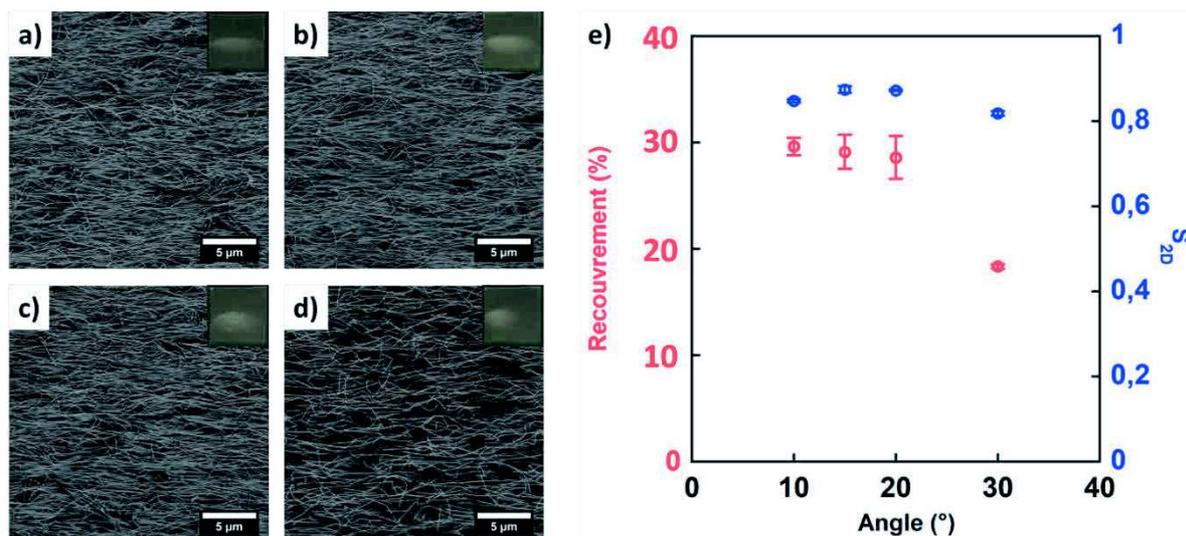


Figure 59 : Clichés de microscopie et photos d'échantillons pulvérisés avec un angle entre la direction de pulvérisation et la surface de l'échantillon de (a) 10° (b) 20° (c) 30° (d) 40°. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction de l'angle entre la direction de pulvérisation et le substrat.

3.2.4.4. Influence du flux d'air

Le flux d'air a été varié entre 10L/min et 40L/min en fixant les autres paramètres de pulvérisation ($d = 1\text{ cm}$; $\theta = 15^\circ$; $FL = 1\text{ mL/min}$; $st = 200\text{ sec}$).^{(Figure 60(a-d))} Lorsque le flux d'air augmente les dépôts de nanofils d'argent s'affinent dans la direction perpendiculaire à la direction de pulvérisation. Cet affinement du motif de dépôt a pour conséquence une augmentation du recouvrement entre 20% et 30% en variant le flux d'air de 10L/min à 40L/min.^{(Figure 60(e))} L'alignement des nanofils d'argent ne varie que faiblement ; la valeur de S_{2D} reste autour de 0,9 pour l'ensemble des échantillons. L'échantillon réalisé avec un flux d'air de 40 L/min permet d'obtenir la meilleure valeur de recouvrement avec une largeur de dépôt d'un demi-centimètre. Cette valeur semble conduire au dépôt dense et fin qui serait efficace pour la réalisation de structure chirale.

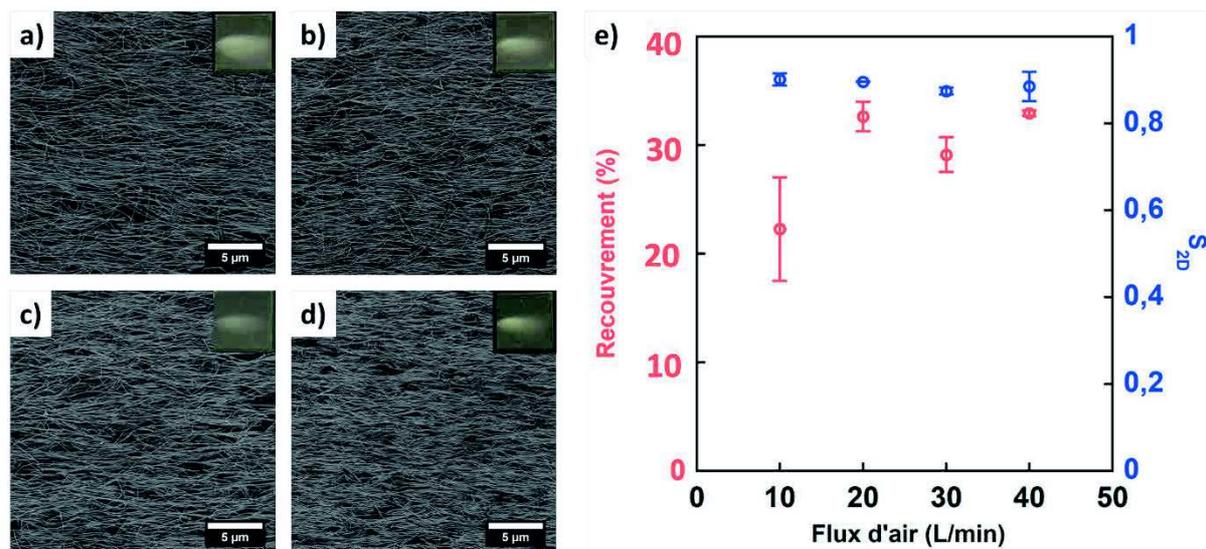


Figure 60 : Clichés de microscopie et photos d'échantillons pulvérisés avec flux d'air de (a) 10 L/min (b) 20 L/min (c) 30 L/min (d) 40 L/min. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction du flux d'air.

3.2.4.5. Influence du flux de liquide

L'étude de l'influence du flux de liquide est réalisée en fixant les autres paramètres de pulvérisation ($d = 1\text{ cm}$; $\theta = 15^\circ$; FA = 30 mL/min) à l'exception de la durée de pulvérisation. En effet, dans cette étude, on tente de décrire l'impact du flux de liquide sur le dépôt pour un même volume total de solution pulvérisée. Ainsi les durées de pulvérisation seront ajustées de manière, à pulvériser le même volume de solution que lorsque le flux de liquide est de 1 mL/min et la durée de pulvérisation de 200 secondes.

On observe que lorsque le flux de liquide augmente entre 0,5 mL/min et 3 mL/min (Figure 61(a-d)), la largeur du motif de dépôt s'agrandit. Cependant, dans ce cas, on n'observe pas de diminution particulière du recouvrement des échantillons. La valeur de 30% de recouvrement n'est dans aucun cas dépassée. (Figure 61(e)) Il est possible que cela soit dû au fait que le maximum de recouvrement pour une seule couche est atteint autour de 30%. La valeur commune de recouvrement, malgré l'élargissement de la zone de dépôt, pourrait indiquer que la saturation d'une monocouche soit atteinte bien avant la fin de chaque pulvérisation. La valeur de S_{2D} ne varie pas de manière significative avec le flux de liquide.

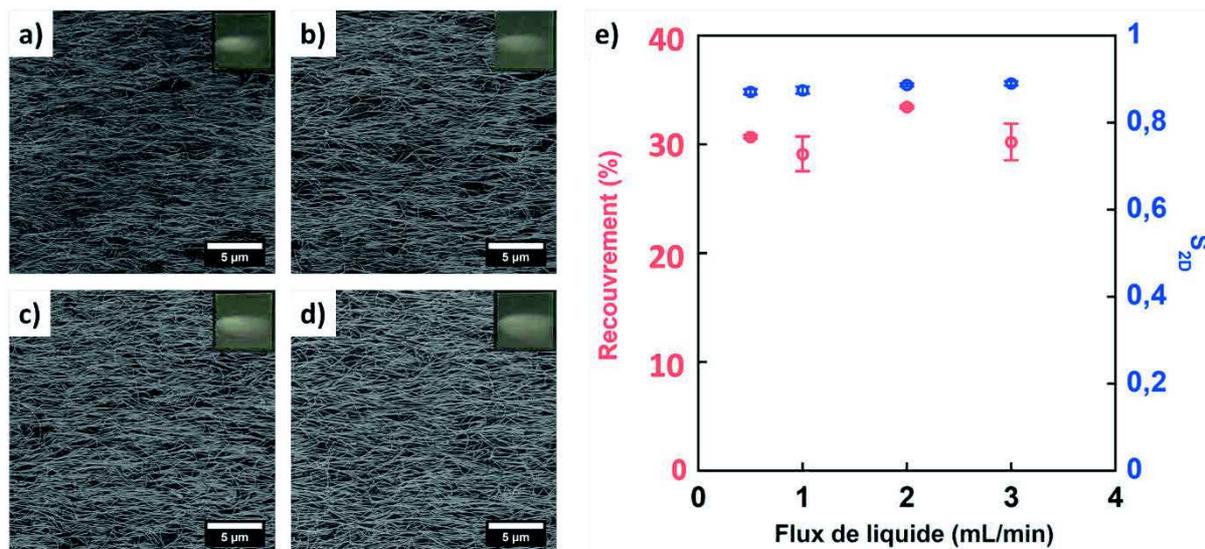


Figure 61 : Clichés de microscopie et photos de dépôts de nanofils d'argent pulvérisés avec flux de liquide de (a) 0,5 mL/min (b) 1 mL/min (c) 2 mL/min (d) 3 mL/min. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction du flux de liquide.

L'ensemble de ces études ont permis de définir des paramètres optimaux pour obtenir un dépôt de nanofils d'argent orienté et dense ($d = 1$ cm ; FL = 1 mL/min ; FA = 40 L/min ; $\theta_s = 15^\circ$). La qualité de l'alignement et le recouvrement vont maintenant être étudiés en différents points de l'échantillon, le but étant de définir une surface où le recouvrement et la qualité de l'alignement restent homogènes.

3.2.4.6. Dépôt optimisé de nanofils d'argent pour la réalisation de structures chirales

Les mesures réalisées précédemment ont permis de mettre en évidence des paramètres de pulvérisation optimaux pour la réalisation de structures chirales ($d = 1$ cm ; FL = 1 mL/min ; FA = 40 L/min ; $\theta_s = 15^\circ$). Ces paramètres permettent d'obtenir une densité importante (supérieure à 30%) et une orientation des nanofils d'argent contrôlée ($S_{2D} > 0,8$). Avec ces paramètres, la taille des gouttes est de 17,5 microns de diamètre. La solution étant diluée 50 fois, cela permet de définir qu'il y a en moyenne 8 nanofils par gouttelette pour une concentration de 0,2 mg/mL. Pour définir les variations en recouvrement et en alignement, plusieurs clichés de microscopie ont été réalisés sur le même échantillon à différents emplacements dans la direction de

pulvérisation (x) et dans la direction perpendiculaire à l'axe de pulvérisation (y).^(Figure 62) La position centrale de l'échantillon est définie comme la valeur 0 sur les deux axes.

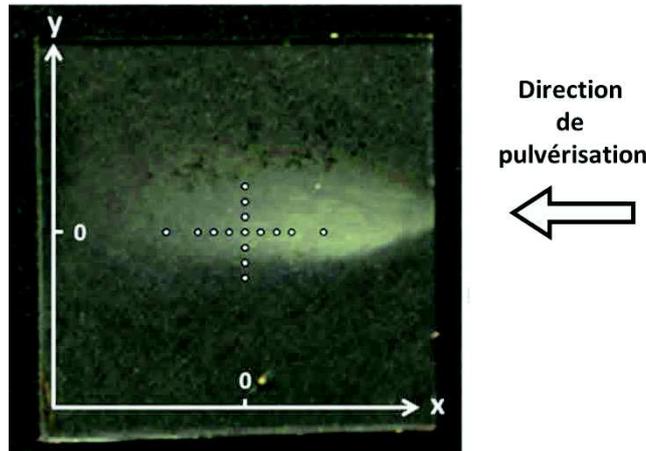


Figure 62 : Photographie d'un dépôt optimisé pour la réalisation de structure chirale et représentation des positions utilisées pour réaliser les clichés de microscopie électronique dans le cadre de la mesure de l'alignement et du recouvrement

Dans un premier temps, on s'intéresse aux variations ayant lieu dans la direction de pulvérisation. Le recouvrement de l'échantillon décroît quand on s'éloigne du point d'impact dans la direction de pulvérisation.^{(Figure 63(a))} Cependant on remarque que cette variation est faible entre +1 mm et -5 mm. Il existe ainsi une zone de 6 mm où le recouvrement est compris entre 22% et 30% de recouvrement.

Dans l'axe de la pulvérisation, l'angle principal d'orientation ne varie pas.^{(Figure 63(b))} Cette angle prend sur l'axe de pulvérisation des valeurs comprises entre -2° et -5° . Ces valeurs attestent d'un positionnement un peu décalé du centre de l'échantillon sur l'axe y. La qualité de l'alignement est élevée et homogène. Les valeurs du paramètre nématique S_{2D} est autour de 0,85 et fluctue de moins de 10%.

Ainsi dans la direction de pulvérisation, il est ici mis en évidence une distance d'environ 6 mm dans laquelle, il est possible de considérer l'échantillon comme homogène en recouvrement. L'alignement et l'orientation y sont homogènes permettant ainsi de construire des monocouches d'argent dont on peut mesurer le recouvrement et l'alignement par un seul cliché de microscopie au centre de l'échantillon.

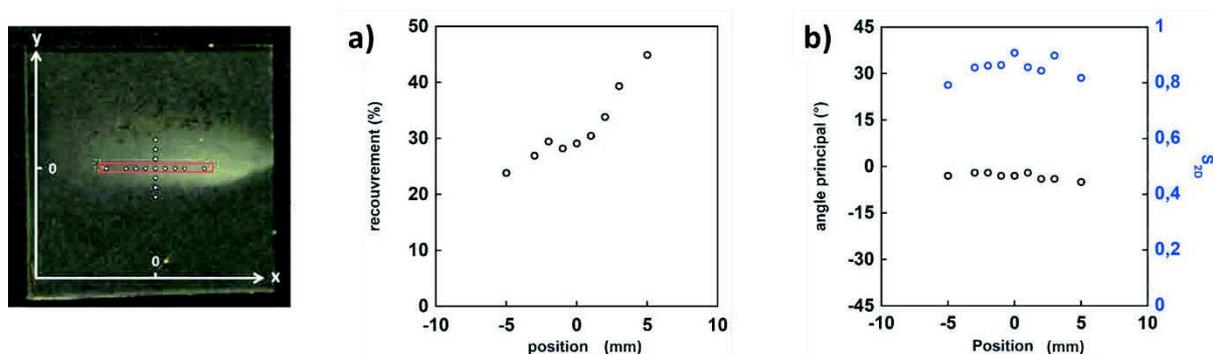


Figure 63 : (a) Recouvrement et (b) angle principal d'orientation et du paramètre d'ordre nématique à deux dimensions sur l'axe de la pulvérisation. (La position 0 correspond au centre de l'échantillon les valeurs positives rapprochent du point d'incidence)

L'étude des variations de l'orientation et du recouvrement a ensuite été réalisée sur l'axe y. La pulvérisation prend la forme d'un cône d'une ouverture de 15° dont le sommet est le bout de la buse. Les dépôts de nanofils d'argent résultent de l'intersection entre ce cône et le substrat.

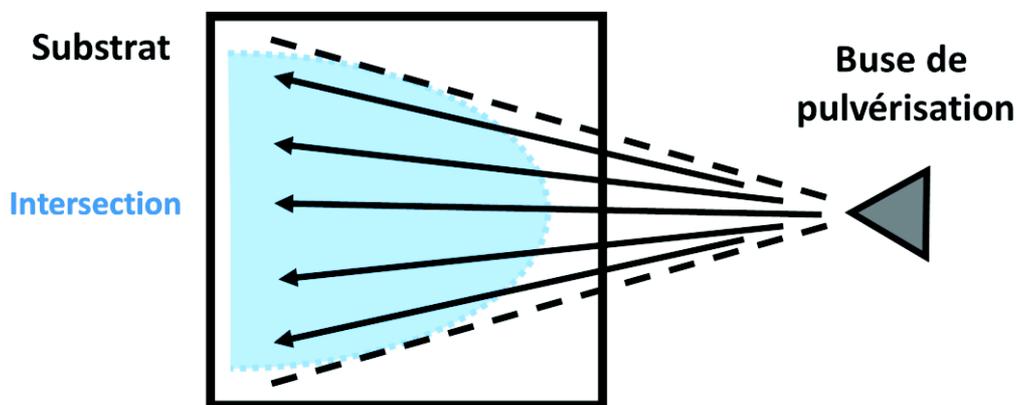


Figure 64 : Schéma descriptif du cône de pulvérisation et de son intersection avec un substrat

Le recouvrement en nanofils d'argent décroît lorsque l'on s'éloigne du centre de l'échantillon. (Figure 65(a)) L'évolution du recouvrement semble indiquer que le centre du dépôt de nanofils d'argent est décalé de 1 mm. En effet, la variation du recouvrement est symétrique dans les deux directions à partir de cette valeur. En se déplaçant d'un

millimètre dans les deux directions à partir de cette valeur centrale le recouvrement varie entre 30 et 35%.

La valeur de l'angle principale d'orientation en fonction de la position sur l'axe y est mesurée. (Figure 65(b)) L'angle varie d'environ 5° par millimètre de déplacement sur cet axe. Ainsi lors de caractérisations optiques de ce type de dépôt, la variation de l'angle principale est de 5° dans la zone caractérisée.

L'évolution du paramètre d'ordre est plus surprenante. Effectivement on peut observer que sa variation n'est pas identique dans les deux sens de déplacements dans la largeur. Le paramètre d'ordre nématique S_{2D} est homogène sur la partie droite de la pulvérisation ($S= 0,85$) et décroît sur la partie gauche ($S= 0,7$). Cette différence de comportement peut s'expliquer en observant le motif de dépôt des nanofils d'argent. (Figure 62) On observe que du côté des valeurs négatives sur l'axe y le dépôt est plus dense et s'étale moins que sur le coté des valeurs positives. Ce phénomène est sans doute dû à un défaut de la buse de pulvérisation.

L'ensemble de ces résultats permet malgré tout d'isoler sur la largeur de l'échantillon un intervalle homogène en recouvrement et en alignement de 2 mm minimum. Dans cette intervalle, S_{2D} reste supérieur à 0,75 ce qui atteste d'une bonne qualité d'alignement.

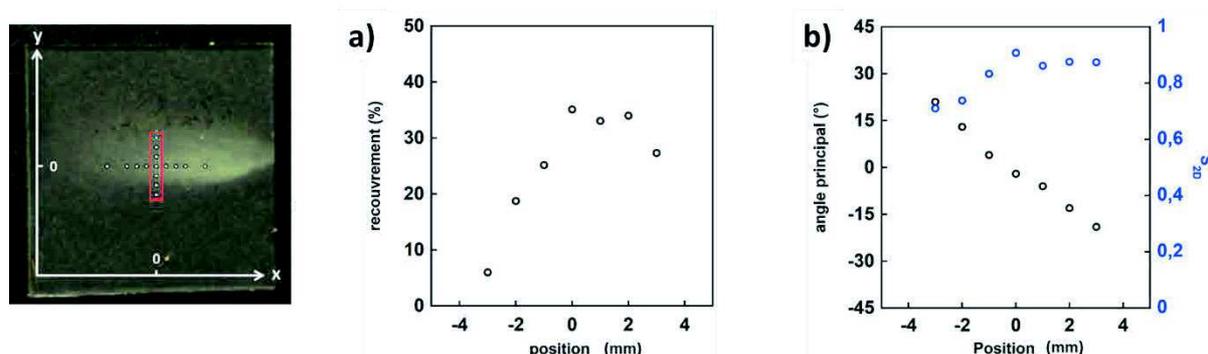


Figure 65 : (a) Evolution du recouvrement et (b) évolution de l'angle principal d'orientation et du paramètre d'ordre nématique à deux dimensions sur l'axe perpendiculaire à la direction de pulvérisation. (La position 0 correspond au centre de l'échantillon)

Il a ainsi pu être mis en évidence que les dépôts de nanofils d'argent dans ces conditions permettent d'obtenir une zone de plusieurs mm^2 dans laquelle les variations

d'alignement et de recouvrement sont faibles. S_{2D} dans cette zone est supérieur à 0,75 ce qui atteste d'une orientation prononcée de l'échantillon. Cette zone permet ainsi de réaliser les caractérisations optiques d'une surface de 1 mm de diamètre nécessaire pour l'étude réalisée sur les structures chirales de nanofils d'argent orientés. (Chapitre 4)

3.2.5. Pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent dans l'éthanol

Les dépôts de nanofils d'argent dispersés dans l'éthanol seront réalisés pour l'élaboration de surfaces transparentes et conductrices. Ces dépôts devront être moins denses que ceux réalisés pour les structures chirales, cependant ils devront être homogènes en recouvrement en alignement sur une surface d'au moins 5 x 5 mm². En effet, les mesures de résistance de surface seront réalisées avec un système à quatre pointes dont l'espacement des pointes aux extrémités est de 3 mm. Les nanofils d'argent sont ici dispersés dans l'éthanol dans le but de prévenir l'oxydation de surface des nanofils et pour permettre des dépôts plus larges sur les substrats. L'oxydation peut induire une augmentation de la résistance de surface.

L'étude de la pulvérisation à incidence rasante des nanofils d'argent dans l'éthanol a été réalisée à l'aide de la buse de pulvérisation AZTEK qui possède un diamètre d'ouverture de 1,02 mm. (Figure 23) Dans une première étude, la taille et la vitesse de gouttelettes d'éthanol vont être mesurées. Puis les paramètres de pulvérisation seront analysés de manière indépendante dans le but de définir les influences particulières de chacune. Enfin un échantillon réalisé à l'aide des paramètres optimisés sera cartographié pour définir les variations de recouvrement et d'alignement en fonction de la position sur l'échantillon.

3.2.5.1. Mesures de la vitesse et de la taille des gouttelettes d'éthanol

La taille et la vitesse de gouttelettes ont aussi été mesurées pour la pulvérisation de solution d'éthanol de nanofils d'argent à l'aide d'une buse de pulvérisation AZTEK d'un diamètre d'ouverture liquide de 1,05 mm. (Figure 24) L'influence de la distance, du

flux d'air et du flux de liquide seront analysées en fixant les autres paramètres (valeurs fixes des paramètres : FA = 30L/min ; FL = 1 mL/min d = 2 cm).

Pour mesurer la taille et la vitesse des gouttelettes en fonction de la distance qui les sépare de la buse, on fait varier la distance entre la buse et le croisement des lasers d'interférométrie en phase Doppler.

La taille des gouttelettes ne semble pas varier particulièrement avec la distance.^(Figure 66) Le diamètre des gouttelettes est d'environ 7 microns. Ce diamètre stable en fonction de la distance, implique une évaporation négligeable. Cette évaporation négligeable peut être dû à la faible vitesse des gouttelettes d'éthanol comparativement à celles d'eau étudiées précédemment.^(Figure 56)

En effet, la vitesse de gouttelette d'éthanol varie dans cette étude entre 60 m/s et 45 m/s. La diminution de la vitesse des gouttelettes en fonction de la distance est moins évidente que dans le cas de l'eau.^(Figure 56) La vitesse est probablement plus faible dans le cas de l'éthanol en raison de la buse de pulvérisation utilisée. En effet l'ouverture de la buse est plus grande que dans le cas de la pulvérisation d'eau. La vitesse du gaz porteur est plus faible ce qui conduit à une vitesse de gouttelette plus faible.

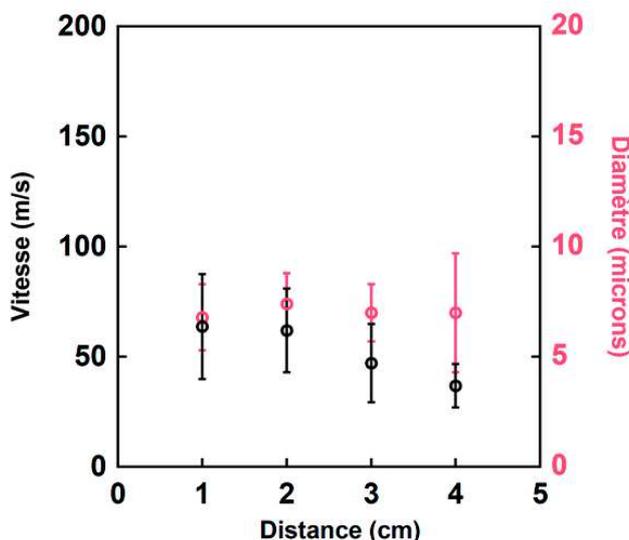


Figure 66 : Mesures de tailles et de vitesses des gouttelettes d'éthanol par interférométrie phase Doppler en fonction de la distance entre la buse de pulvérisation et la zone de mesure.

L'influence du flux d'air a été étudiée entre 5 et 35 L/min. (Figure 67) Lorsque le flux d'air augmente la vitesse des gouttelettes augmente entre 20 m/s et 60 m/s. Le diamètre de ces gouttelettes décroît quand le flux d'air augmente. Lorsque le flux de liquide est fixe, l'augmentation du flux d'air tend à générer des gouttelettes plus petites. La taille des gouttelettes varie entre 15 microns et 7 microns.

Une dernière étude de la taille et de la vitesse des gouttes a été réalisée en fonction du flux de liquide. L'influence du flux de liquide a été étudiée entre 0,5 mL et 4 mL. Sur l'ensemble des mesures, le flux de liquide n'influe pas sur la taille ni sur le diamètre des gouttelettes. Les gouttelettes ont un diamètre d'environ 7,5 microns et leur vitesse est d'environ 50 m/s.

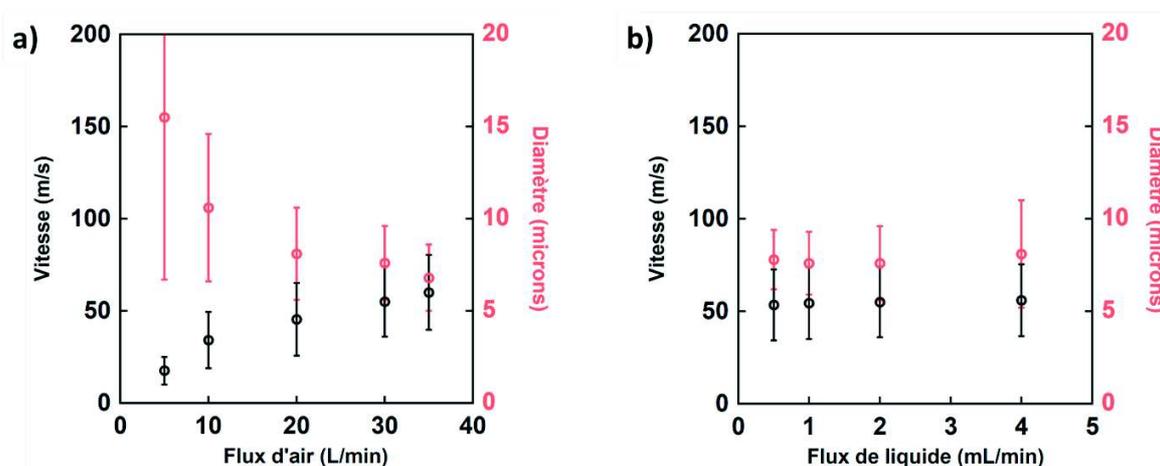


Figure 67 : Mesures de tailles et de vitesses des gouttelettes d'éthanol par interférométrie phase Doppler en fonction (a) du flux d'air et (b) du flux de liquide.

L'ensemble des mesures par interférométrie en phase Doppler ont permis de mettre en évidence la dimension des gouttelettes d'eau entre 10 et 20 microns et leurs vitesses de l'ordre 100 m/s pour la pulvérisation avec la buse Spraying Systems. Les mesures ont permis de montrer que le flux de liquide n'a pas d'influence sur la vitesse et le diamètre des gouttelettes. Ces deux valeurs dépendent plus du flux d'air et de la distance entre la buse et l'échantillon.

3.2.5.2. Influence de la distance buse-substrat

L'étude de l'influence de la distance entre la buse et le substrat pour la pulvérisation de nanofils d'argent dispersés dans l'éthanol est étudiée entre 1 cm et 4 cm. (Figure 68) L'ensemble des échantillons décrits ici possède les mêmes paramètres de pulvérisation (FA = 30 L/min ; FL = 2 mL/min ; $\theta = 20^\circ$ st = 100 sec) exceptée la distance entre la buse et l'échantillon.

Le motif de dépôt observable sur la lame de verre varie particulièrement en fonction de la distance de pulvérisation. Lorsque cette distance est faible (1cm, 2cm)^{(Figure 68(a,b))}, le dépôt s'étale sur une zone plus grande de l'échantillon à la fois dans la direction de pulvérisation que sur les côtés. On observe qu'à partir de 3 cm ^{(Figure 68(c))}, le dépôt de nanofils d'argent ne parvient pas à décorer l'ensemble de l'échantillon dans la direction de pulvérisation. Dans le cas du dépôt à 4 cm ^{(Figure 68(d))}, les nanofils ne se déposent que sur le bord de l'échantillon sans être ordonnés.

Comme la zone de dépôt décroît avec la distance entre la buse de pulvérisation et l'échantillon, le recouvrement en nanofils augmente.^{(Figure 68(e))} La faible densité des échantillons dans ces mesures ne permet pas d'éclaircir l'impact de la distance sur l'alignement cependant il a pu être constaté qu'au-delà d'une valeur limite, l'alignement est perdu comme on l'observe pour la distance de 4 cm.

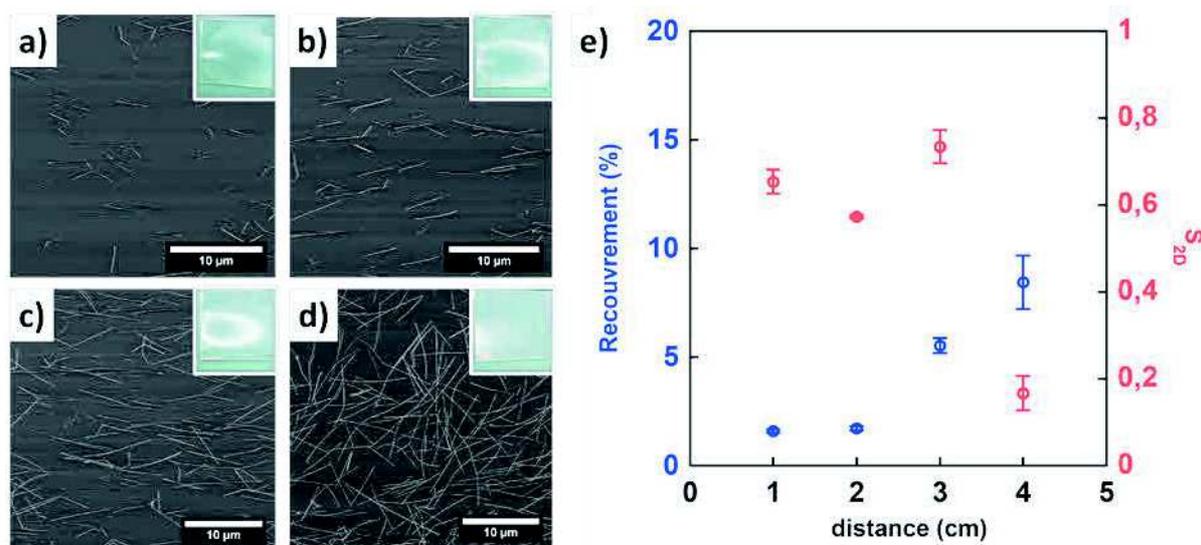


Figure 68 : Clichés de microscopie électronique et photos d'échantillons pulvérisés à une distance de (a) 1cm (b) 2cm (c) 3cm (d) 4 cm. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction de la distance entre la buse de pulvérisation et le substrat. (Exceptionnellement le cliché de microscopie pour la distance 4 cm a été pris sur le bord gauche de l'échantillon)

Sur les dépôts avec une distance supérieure ou égale 2 cm, la zone de dépôt s'étend sur l'ensemble de la direction de pulvérisation, ainsi cette distance semble être optimale. En effet, cela permet un dépôt au centre de l'échantillon sans zones de séchage, qui nuisent à l'homogénéité en recouvrement et en alignement.

3.2.5.3. Influence de l'angle

L'étude de variation de l'angle est réalisée dans une gamme d'angle comprise entre 5° et 45°. Les paramètres de pulvérisation, autre que l'angle, ont été fixés (d = 2 cm FA = 30 L/min ; FL = 2 mL/min ; st = 100 sec) pour les échantillons suivants.

Lorsque la valeur de l'angle entre la direction de pulvérisation et la surface augmente, le motif de dépôt s'élargit sur les côtés et s'affine dans la direction de pulvérisation. (Figure 69(a-d)) L'alignement ne semble pourtant pas être impacté par l'angle de pulvérisation entre 5° et 45°. (Figure 69(e)) Cependant il est possible de remarquer des maximums de recouvrement pour les valeurs extrêmes d'angle. La zone de dépôt plus petite du dépôt à 5° concentre la surface de dépôt ce qui permet d'obtenir des dépôts plus denses.

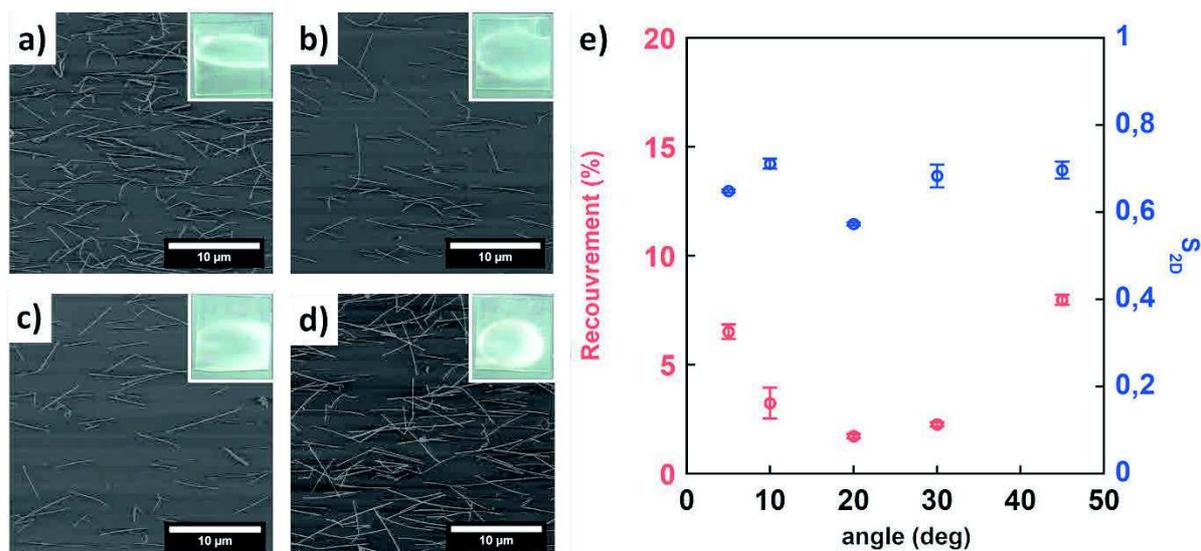


Figure 69 : Clichés de microscopie électronique et photos d'échantillons pulvérisés avec un angle entre la direction de pulvérisation et la surface de l'échantillon de (a) 5° (b) 10° (c) 30° (d) 45° cm. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction de l'angle entre la direction de pulvérisation et le substrat.

Par ailleurs dans le cas des dépôts à 45°, le dépôt d'argent ne comble pas l'ensemble de la direction de pulvérisation. Cela implique qu'un séchage survient, ce qui explique la densité importante de cet échantillon.

La variation de l'angle permet ainsi dans ce cas, de contrôler la taille du dépôt à la fois dans la largeur et dans la direction de pulvérisation. Ce changement de la taille de dépôt provoque des variations de recouvrement cependant la variation de l'angle de pulvérisation entre 5° et 45° ne semble pas influencer l'alignement des nanofils d'argent.

3.2.5.4. Influence du flux d'air

Le flux d'air varie dans cette étude entre 5 L/min et 35 L/min. L'ensemble des échantillons décrits ici est réalisé avec les mêmes paramètres de pulvérisation ($d = 2$ cm; FL = 2 mL/min ; $\theta = 20^\circ$ st = 100 sec) excepté le flux d'air.

Les échantillons dont le dépôt a été réalisé avec un flux d'air inférieur à 20 L/min, ne possèdent pas de motif de pulvérisation au centre de l'échantillon. (Figure 70(a,b)) Le

recouvrement pour ces échantillons est inférieur à 2%. A partir de 30 L/min, le recouvrement des échantillons augmente avec le flux d'air.

Les recouvrements faibles, dans cette étude, ne permettent pas d'obtenir un paramètre S_{2D} supérieur à 0,7. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un flux d'air de 35 L/min cependant la pulvérisation est instable. C'est pourquoi on travaillera à 30L/min dans le cas de la pulvérisation de nanofils d'argent dispersés dans l'éthanol.

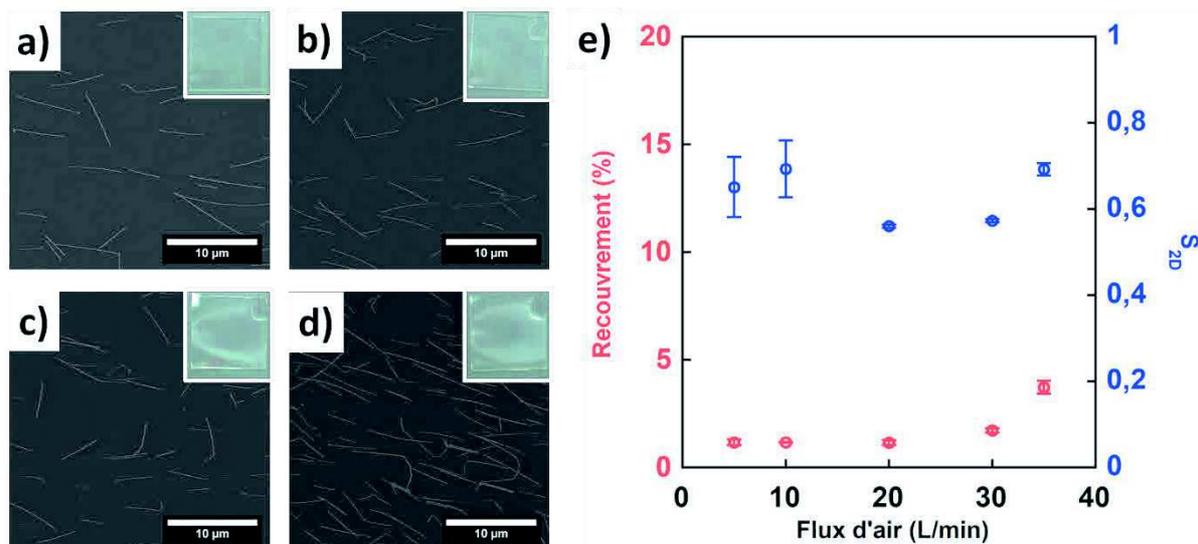


Figure 70 : Clichés de microscopie électronique et photos d'échantillons pulvérisés avec flux d'air de (a) 5 L/min (b) 10 L/min (c) 20 L/min (d) 35 L/min. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction du flux d'air.

3.2.5.5. Influence du flux de liquide

L'influence du flux de liquide a été étudiée entre 0,5 mL/min et 4 mL/min en fixant les autres paramètres de pulvérisation ($d = 2$ cm; FA = 30 L/min ; $\theta = 20^\circ$). (Figure 71(a-d))

Dans ce cas précis, la durée de pulvérisation sera ajustée en fonction du flux de liquide dans le but de réaliser des dépôts avec le même volume pulvérisé. Ainsi les durées de pulvérisation sont ajustées pour que les dépôts s'effectuent avec le même volume total pulvérisé que dans le cas d'un flux de liquide de 1 mL/min pendant 100 secondes.

Pour les échantillons réalisés avec un flux de liquide inférieur à 2 mL/min, on observe que le dépôt de nanofils d'argent est incomplet dans la direction de

pulvérisation ce qui conduit à l'existence d'une zone de séchage. Cela conduit à des gradients de recouvrement important. Le recouvrement décroît de 30% à quasiment 0% en augmentant le flux de liquide entre 1 mL/min à 2 mL/min. Cette variation peut s'expliquer par l'épaississement du film de liquide sur la surface de l'échantillon durant la pulvérisation. Lorsque ce film de liquide est trop grand la diffusion de la plupart des nanofils d'argent de la solution à la surface est plus difficile, conduisant à la diminution du recouvrement. Cependant la durée de pulvérisation différente peut aussi avoir un impact sur cette variation de recouvrement.

La qualité de l'alignement augmente jusqu'à 1 mL/min pour un S_{2D} de 0,8. Les échantillons réalisés à 2 mL/min et 4 mL/min ayant un recouvrement inférieur à 2%, la qualité de l'alignement s'en voit diminuée.

Ainsi dans le but d'atteindre un recouvrement assez dense (supérieur à 5%) et en préservant l'alignement, le flux de liquide a été fixé à 1,5 mL/min pour la pulvérisation de solution de nanofils d'argent dans l'éthanol.

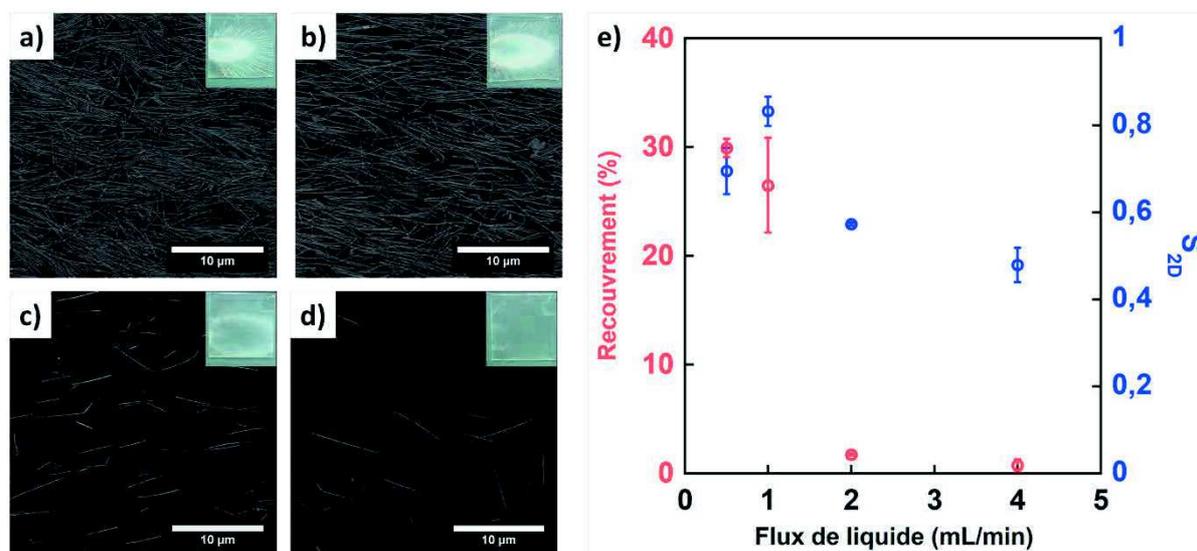


Figure 71 : Clichés de microscopie électronique et photos d'échantillons pulvérisés avec des flux de liquide de (a) 0,5 mL/min (b) 1 mL/min (c) 2 mL/min (d) 4 mL/min. (e) Mesures d'alignement et de recouvrement en fonction du flux de liquide.

3.2.5.6. Dépôt de monocouche de nanofils d'argent pour la réalisation de structure conductrice et transparente

Pour la réalisation de structures transparentes et conductrices, la pulvérisation à incidence rasante sera réalisée dans des conditions optimisées en fonction des résultats obtenus précédemment ($FL = 1.5 \text{ mL/min}$; $FA = 30 \text{ L/min}$; $d = 2 \text{ cm}$; $\theta_s = 20^\circ$). Pour les supports conducteurs et transparents il est nécessaire de pouvoir contrôler le recouvrement des échantillons de manière précise dans la gamme des faibles densités et d'obtenir une homogénéité en alignement et en recouvrement à l'échelle de nos mesures de conductivité (3 mm).

Avec ces paramètres, la taille des gouttes à la distance qui sépare l'échantillon et la buse est de 7,6 microns de diamètre. La solution de nanofils d'argent synthétisés étant diluée 12,5 fois, cela permet d'estimer le nombre moyen de nanofils par gouttelette à environ 0,6 pour une concentration de 0,04 mg/mL. Pour définir les variations en recouvrement et en alignement, plusieurs clichés de microscopie ont été réalisés sur le même échantillon à différents emplacements dans la direction de pulvérisation (x) et dans la direction perpendiculaire à l'axe de pulvérisation (y).^(Figure 72) La position centrale de l'échantillon est définie comme la valeur 0 sur les deux axes.

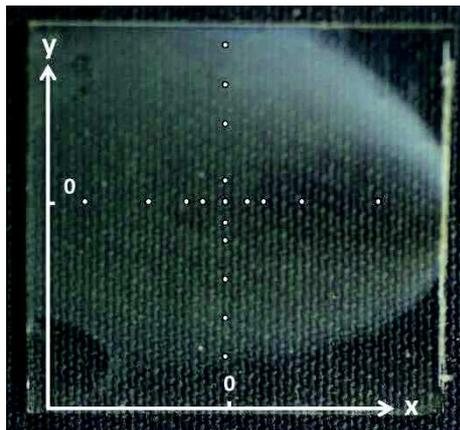


Figure 72 : Photographie d'un dépôt optimisé pour la réalisation de surface conductrice et représentation des positions utilisées pour réaliser les clichés de microscopie électronique dans le cadre de la mesure de l'alignement et du recouvrement

Dans la direction de pulvérisation, le recouvrement tend à augmenter plus on s'éloigne de la buse de pulvérisation, contrairement aux cas des dépôts optimisés pour la réalisation de structures chirales^{(Figure 73(a))}. En effet dans le cas des dépôts pour la réalisation de surfaces conductrices, le dépôt est loin d'atteindre le remplissage complet d'une monocouche c'est pourquoi les zones proches de la buse de pulvérisation ont un recouvrement plus important que les zones en bout d'échantillon.

A partir du centre de l'échantillon, le recouvrement ne varie pas de plus de 10 % dans un domaine de 3 mm ce qui permet de réaliser des mesures de conductivité qu'il est possible de relier directement au recouvrement mesuré au centre de l'échantillon. Il est possible d'observer pour la position à -10 mm une valeur élevée de recouvrement en nanofils probablement dû à une zone de séchage en bout d'échantillon.

L'alignement semble lui aussi tendre à être de meilleure qualité en s'éloignant de la buse de pulvérisation. Les valeurs S_{2D} sont comprises entre 0,6 et 0,8 ce qui est inférieur aux valeurs obtenues pour les dépôts réalisés dans le cas de l'eau.^(Chapitre 3.2.4.6)

La raison de cet écart provient du recouvrement des dépôts. En effet plus il y a de nanofils alignés sur la surface, plus la surface possède une architecture orientée qui guide les nanofils d'argent qui se dépose par la suite à s'organiser dans la même direction. La variation de l'angle principal d'orientation oscille entre 5 et -1° sans réelle influence de la position dans l'axe de pulvérisation.^{(Figure 73(b))} Cette variation est plus importante que dans le cas précédent et cela s'explique par la qualité moins élevée de l'alignement qui induit une distribution des angles d'orientation plus large.

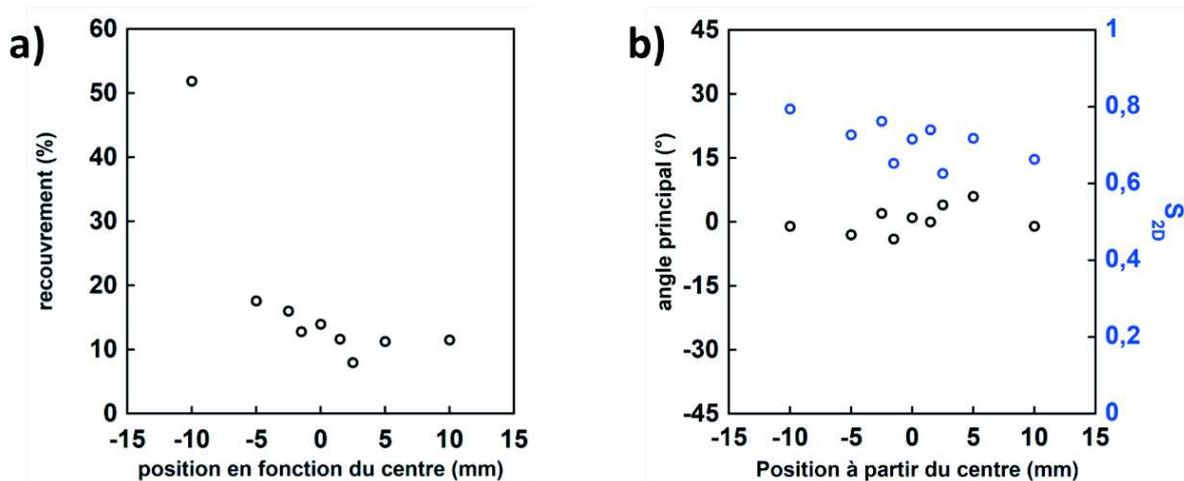


Figure 73 : (a) Evolution du recouvrement et (b) évolution de l'angle principal de pulvérisation et du paramètre d'ordre nématique à deux dimensions sur l'axe de pulvérisation. (La position 0 correspond au centre de l'échantillon les valeurs positives rapproche du point d'incidence)

Dans la direction de pulvérisation, il a été possible de mettre en évidence un domaine qui dépasse largement 3 mm et dans lequel la qualité de l'alignement et la variation de recouvrement sont relativement faibles pour permettre à l'échelle des mesures de conductivité de relier le recouvrement et l'alignement mesurés au centre de l'échantillon.

Dans la direction perpendiculaire à l'axe de pulvérisation, le recouvrement est constant sur une distance de 1,5 mm en s'éloignant du centre puis augmente brutalement de 10% à 40%. (Figure 74(a)) Cette augmentation du recouvrement est liée à la zone de séchage de l'échantillon où le flux d'air n'est plus assez important pour induire un flux rapide du liquide sur la surface. Cela a pour conséquence une concentration des nanofils d'argent, et conduit dans le cas extrême, au dépôt de nanofils sans interaction avec la surface et à la désorganisation de l'alignement.

C'est d'ailleurs ce qui est observable dans les mesures d'alignement. Le paramètre d'ordre reste constant sur 3 mm autour du centre. S_{2D} augmente légèrement en s'éloignant du centre dû à l'augmentation de la concentration en nanofils d'argent qui induit l'amélioration de l'alignement. Enfin la qualité de l'alignement décroît brutalement lorsque le dépôt des nanofils d'argent n'est plus influencé par le flux de liquide sur la surface. La valeur de l'angle principal d'alignement varie comme dans le cas précédent de manière plus ou moins linéaire avec la position par rapport au centre de l'échantillon. Dans ce cas l'angle varie d'environ 4° par millimètre de déplacement.

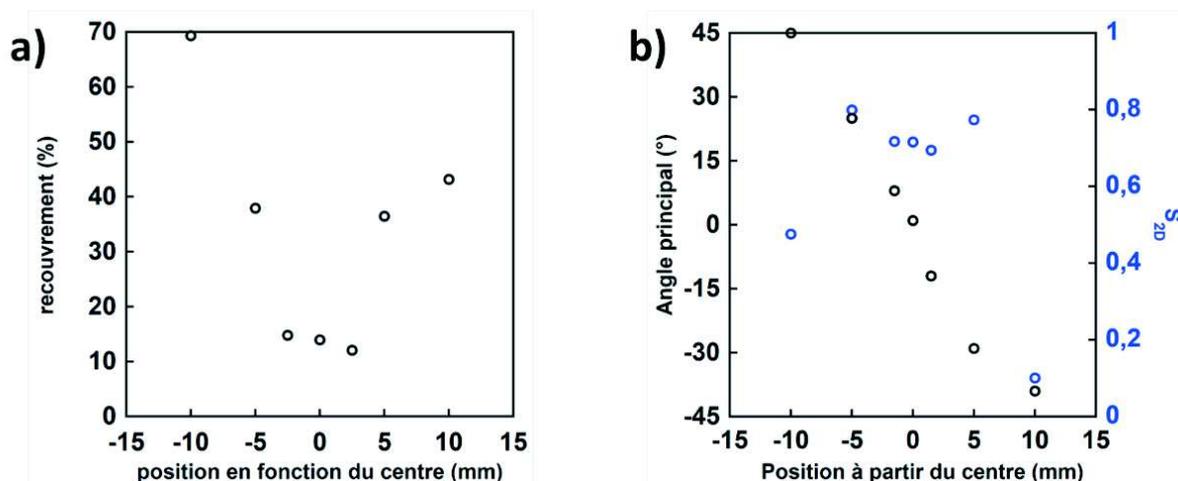


Figure 74 : (a) Evolution du recouvrement et (b) évolution de l'angle principal de pulvérisation et du paramètre d'ordre nématique à deux dimensions sur l'axe perpendiculaire à la direction de pulvérisation. (La position 0 correspond au centre de l'échantillon)

Il a ainsi pu être mis en évidence, qu'au sein d'un domaine supérieur à 3 mm autour du centre de l'échantillon, les variations du recouvrement et de la qualité de l'alignement pour ce type de dépôt est relativement faible. Dans le cas d'une mesure de résistance de surface réalisé perpendiculairement à l'axe de pulvérisation, les nanofils d'argent auront un angle d'orientation principale qui variera de 12° entre les pointes aux extrémités.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre l'étude de la synthèse de nanofils d'argent par le procédé polyol a été présentée. Différents paramètres de réaction ont été étudiés tels que la vitesse de la rampe en température, la méthode d'introduction du sel d'argent et du PVP et la masse molaire du PVP utilisé. Cette étude a permis la synthèse de nanofils d'argent de $5,6 \mu\text{m}$ de longueur et 55 nm de diamètre. Ces dimensions ont de plus été obtenues avec une dispersité ne dépassant pas les 30%. Cependant cette étude n'a pas permis d'isoler des paramètres de synthèse permettant d'obtenir des nanofils d'argent de différentes longueurs avec le même contrôle. C'est pourquoi une solution commerciale de nanofils d'argent a été utilisée dont la longueur des nanofils est de 23

μm et le diamètre est de 50 nm. A l'aide de ces deux solutions, il sera possible d'étudier l'effet de la longueur des nanofils d'argent sur les propriétés de résistance de surface des dépôts orientés.

Le dépôt de nanofils d'argent a été étudié en fonction de la fonctionnalisation de surface. Le PEI a été choisi comme la couche de polymère qui sera déposée avant chaque dépôt de nanofils d'argent. La pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent a ensuite été étudiée pour atteindre les caractéristiques particulières à deux différentes applications : L'élaboration de structures chirales et l'élaboration de surfaces conductrices et transparentes.

Pour chaque système, la vitesse et la taille des gouttelettes de solvant ont été étudiées en fonction de différents paramètres de pulvérisation. Puis les dépôts de nanofils d'argent ont été étudiés en fonction de l'angle de pulvérisation avec la surface, de la distance entre la buse et le substrat, du flux d'air et du flux de liquide. Pour chaque système des paramètres optimisés ont été définis et permettent d'obtenir une homogénéité en alignement et en recouvrement sur une surface assez grande pour les caractérisations de chacune des applications.

Les structures chirales seront réalisées avec une pulvérisation de solution aqueuse par une buse Spraying Systems selon les paramètres suivants ($d = 1 \text{ cm}$; $FL = 1 \text{ mL/min}$; $FA = 40 \text{ L/min}$; $\theta_s = 15^\circ$). Les films conducteurs seront réalisés avec une pulvérisation de solution d'éthanol par une buse AZTEK selon les paramètres suivants ($FL = 1.5 \text{ mL/min}$; $FA = 30 \text{ L/min}$; $d = 2 \text{ cm}$; $\theta_s = 20^\circ$).

Ces études ont permis de mettre en évidence le contrôle qu'il est possible d'avoir sur le dépôt des nanofils d'argent orientés. Il est possible de réaliser des dépôts de nanofils d'argent homogènes à l'échelle de plusieurs millimètres avec un alignement de bonne qualité ($S_{2D} > 0,7$).

L'interaction électrostatique entre les nanofils d'argent et le PEI permet ainsi de réaliser des films avec la technique du couche-par-couche contenant plusieurs couches de nanofils d'argent. C'est ainsi qu'il sera possible, dans les deux chapitres à venir, de réaliser à l'aide de dépôts de nanofils d'argent orientés, à la fois des structures chirales et des surfaces ordonnées conductrices et transparentes.

4. Films de nanofils d'argent orientés pour l'étude de propriétés optiques

4.1. Introduction

Les recherches relatives aux nanoparticules ces vingt dernières années, ont permis l'émergence de matériaux aux propriétés optiques et électroniques innovantes. En particulier, les métamatériaux suscitent un intérêt particulier dû à leurs propriétés optiques. En effet, les métamatériaux sont des matériaux composites artificiels pour lesquelles les interactions avec des ondes électromagnétiques ne sont pas représentées dans la nature.

4.1.1. Les métamatériaux

Les métamatériaux sont des matériaux dont la structure est décrite par un motif architectural périodique qui leur confèrent des propriétés électromagnétiques non présentes dans la nature. Les travaux de L. Lewin dévoilent en 1947 les variations de la permittivité électrique et la perméabilité magnétique en fonction de la composition d'un matériau composite de particules métalliques dans un milieu diélectrique.¹³⁴ Plus tard, la théorie de matériau à indice de réfraction négatif est développée par les études de V. Veselago¹³⁵ pour être mis en évidence expérimentalement par les travaux conjoints de Pendry¹³⁶ et Smith¹³⁷ à l'aide des structures « Split-Ring Resonator ». (Figure 75)

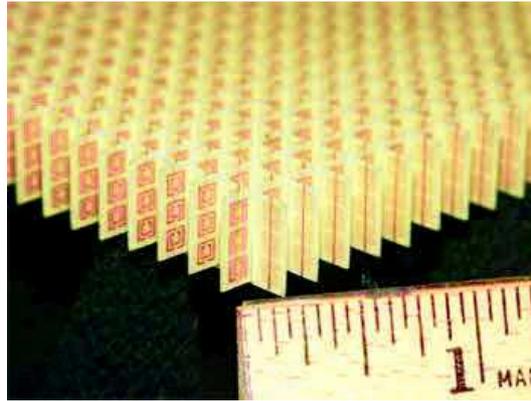


Figure 75 : Photo d'une structure dite de « Split-Ring Resonator » disposé sur des circuits imprimés imbriqués. Le matériau exprime un indice de réfraction négatif.^{138,139}

La recherche concernant les métamatériaux consiste à l'étude et l'élaboration de structures pour contrôler les valeurs de permittivité électrique ϵ et de perméabilité magnétique μ .^{140,141} Il est possible de décrire les différents types de métamatériaux d'intérêt sous la forme d'un graphique de la perméabilité en fonction de la permittivité.^(Figure 76)

L'ensemble de ces métamatériaux n'existe pas dans la nature. Les matériaux naturels sont généralement des matériaux avec $\mu = 1$. Ainsi dans la nature, la gamme de matériau accessible dans le graphique de $\mu(\epsilon)$ est très limitée.^(Figure 76)

Certains matériaux possèdent une permittivité proche de zéro. Ces matériaux sont utilisés pour réaliser des coupleurs parfaits.¹⁴² En effet l'emploi de ces matériaux dans les connections au sein de guides d'onde et pour les déviations de propagations permet de diminuer la réflexion et améliore la transmission du signal.

Certains métamatériaux dits à adaptation d'impédance sont représentés par la droite d'équation ($\mu = \epsilon$).^{143,144} Cette propriété permet de concevoir des métamatériaux métalliques absorbants ce qui donne accès entre autres à des perspectives intéressantes pour l'élaboration de panneaux photovoltaïques innovants.

D'autres métamatériaux sont situés dans la zone d'indice de réfraction zéro où μ et ϵ sont compris entre 0 et 1. Ce type de métamatériaux placés autour d'un objet permettent de le rendre invisible en déviant les ondes électromagnétiques de ce matériau.¹⁴⁵ Enfin des nanomatériaux peuvent avoir un indice de réfraction n négatif dû aux valeurs négatives de sa perméabilité μ et de sa permittivité ϵ .^(Équation 51)

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu}$$

Équation 51

En effet, dans le cas où les valeurs imaginaires de la permittivité et de la perméabilité sont négatives il existe une valeur réelle de l'indice de réfraction qui est négative. Ces matériaux peuvent permettre l'élaboration de lentilles parfaites permettant ainsi de s'affranchir de la limite de diffraction, pour entre autre améliorer la résolution des instruments optiques.^{136,146}

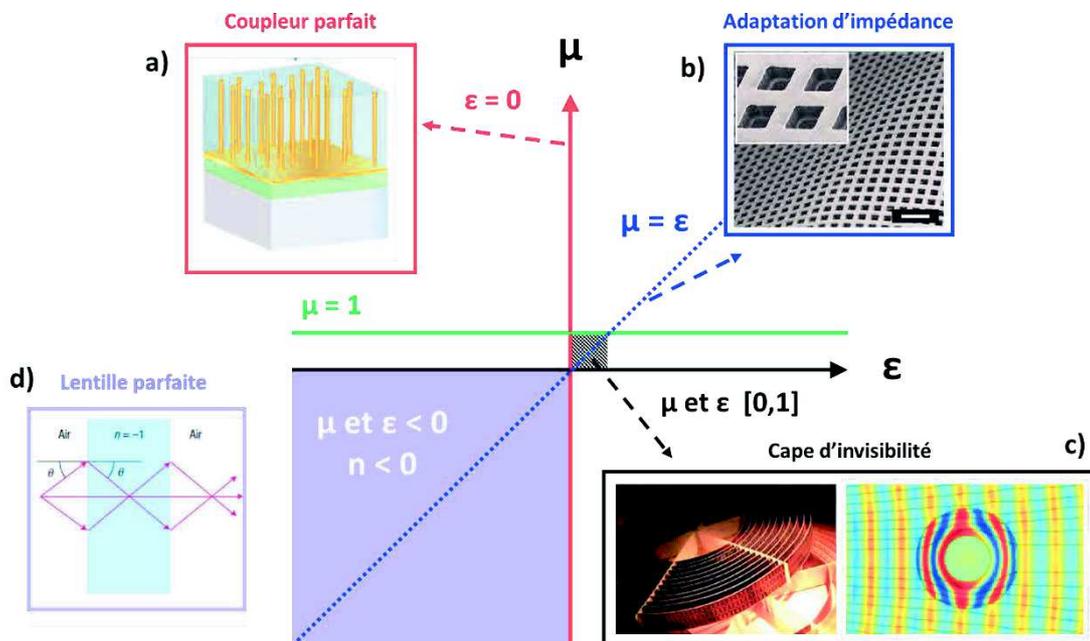


Figure 76 : Graphique représentant la perméabilité magnétique en fonction de la permittivité diélectrique pour illustrer les différentes catégories de métamatériaux. (a) Schéma d'un matériau composé de nanofils d'or sur un support d'oxyde de titane dont $\varepsilon = 0$.¹⁴⁷ (b) Cliché de microscopie d'un métamatériau composé de deux couches d'or séparées par une couche de polyimide¹⁴⁴ (barre d'échelle = 500 nm) représentatif de l'adaptation d'impédance ($\mu = \varepsilon$), (c) Matériau composé de structure en « Split-Ring Resonator » et une figure représentant la propagation d'onde au sein du matériau illustrant les propriétés de cape d'invisibilité (μ et $\varepsilon \in [0,1]$).¹⁴⁵ (d) Schéma représentatif de la propagation de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction négatif.¹⁴⁶

Les métamatériaux présentent ainsi des perspectives d'applications intéressantes. Cependant leur conception est coûteuse et difficile à mettre en œuvre. En effet, il est nécessaire d'élaborer des structures avec des motifs de répétition inférieurs à la

longueur d'onde électromagnétique traversant le matériau. Pour des métamatériaux spécifiques à la gamme du visible, il est nécessaire d'avoir un motif de répétition inférieur à 100 nm.

Certaines nanostructures ayant une structure chirale permettent de rendre l'indice de réfraction négatif pour une polarisation circulaire plutôt qu'une autre. En effet dans le cas d'une structure chirale, la valeur de l'indice de réfraction est différente en fonction de la polarisation droite ou gauche de la lumière. Cet effet permet d'exprimer les indices de réfraction pour la lumière polarisée droites et gauches en fonction d'un tenseur de chiralité κ .^{(Équation 52)¹⁴⁸}

$$n_{\pm} = \sqrt{\varepsilon\mu} \pm \kappa$$

Équation 52

4.1.2. Notion de chiralité

Le mot chiral vient du mot grec ($\chi\acute{\epsilon}\rho\iota$ =kheir) qui signifie main. Cette étymologie provient de la propriété des mains gauche et droite qui sont deux objets miroirs l'un de l'autre mais non superposables.^{(Figure 77(a))} On dit d'une structure ou d'un objet qu'il est chiral lorsqu'il n'est pas confondu avec son image miroir.

Cette propriété a pris une importance majeure dans le monde de la recherche au XIXème siècle, lors de la découverte de telles propriétés par Louis Pasteur. En effet, en faisant l'étude de cristaux d'acide tartrique en solution, il découvrit que certaines solutions avaient la propriété de tourner l'axe de la lumière polarisée linéairement vers la droite et d'autres vers la gauche. Cette différence était commune avec l'orientation des facettes d'un cristal, il déclara alors qu'il existait un tartrate droit et un gauche.

C'est seulement quelques années plus tard que Le Bel et Van't Hoff décrivent l'activité optique qui correspond originellement à la propriété optique d'un composé organique à dévier la lumière polarisée linéairement.¹⁴⁹ Cette activité optique est caractéristique de molécules composées de carbones tétraédriques dont la nature

différentes des substituants rend le composé chiral. Deux molécules étant l'image miroir l'une de l'autre sont dites énantiomères.^{(Figure 77(b))} Ces deux molécules ont des propriétés physiques identiques (point de solidification, d'ébullition, solubilité, densité), or leurs interactions au sein de milieux biologiques peuvent être particulièrement différentes. En effet, les interactions biologiques sont souvent basées sur la géométrie des molécules et prennent en compte leurs chiralités.

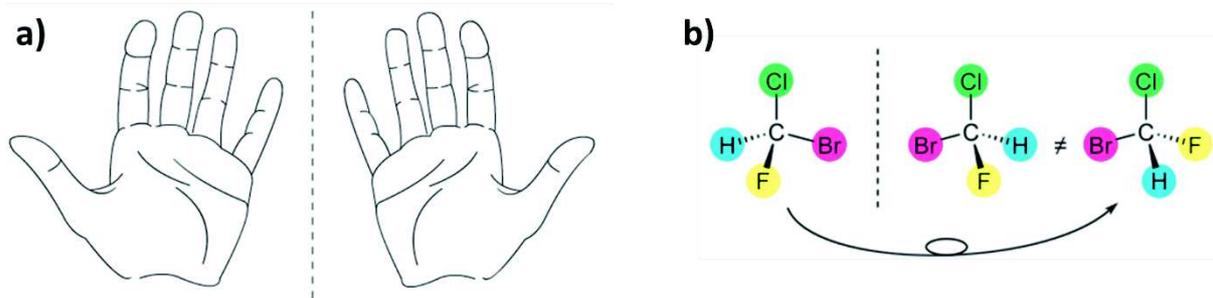


Figure 77 : (a) Représentation de la symétrie dans un miroir plan d'une main droite et d'une main gauche¹⁵⁰ (b) Représentation de la chiralité du bromochlorofluorométhane et de ses deux énantiomères¹⁵¹

Les nanomatériaux métalliques ont depuis une vingtaine d'années été utilisés pour leurs propriétés de résonance plasmonique de surface ainsi que pour leur surface disponible importante. Or depuis plusieurs années, un intérêt particulier s'est développé sur l'impact de la chiralité des structures plasmoniques.^{41,42,152–155}

On distingue deux types de nanomatériaux chiraux, les structures chirales à deux dimensions et les structures chirales à trois dimensions. Certains matériaux achiraux, lors d'interactions avec des ondes électromagnétiques ont des propriétés optiques particulières dû à la chiralité du système « onde-matériau ». ^{156–158} Ces cas ne seront pas développés ici.

Dans un premier temps, les structures chirales individuelles seront décrites puis les structures chirales composées d'assemblages de nanoparticules seront développées.

4.1.3. Structures chirales individuelles

Les structures chirales individuelles sont difficiles à élaborer. La plupart d'entre elles ne sont pas accessibles par les méthodes de synthèses classiques. L'approche descendante (ou « top-down ») est largement utilisée pour réaliser ce type de structure. Elle consiste à l'élaboration d'un matériau à partir de son état macroscopique. Les techniques utilisées sont le « direct laser writing »,^{159,160} le dépôt assistée par faisceau ionique,^{161,162} le dépôt assisté par faisceau électronique,^{163,164} et la lithographie électronique^{165,166}. Ces techniques sont généralement coûteuses et nécessitent des longs temps de construction. Elles permettent l'élaboration de structure avec un contrôle compris entre la dizaine et la centaine de nanomètres. Cependant ces techniques permettent d'élaborer des structures très exotiques avec précision. Ces structures sont souvent utilisées pour comparer leurs comportements avec des simulations.

Ces structures peuvent avoir une chiralité à trois dimensions (Figure 78(a)) ou à deux dimensions (Figure 78(b)). Ces structures expriment un dichroïsme circulaire qui consiste à l'absorbance différente de la lumière polarisée circulairement gauche et droite.

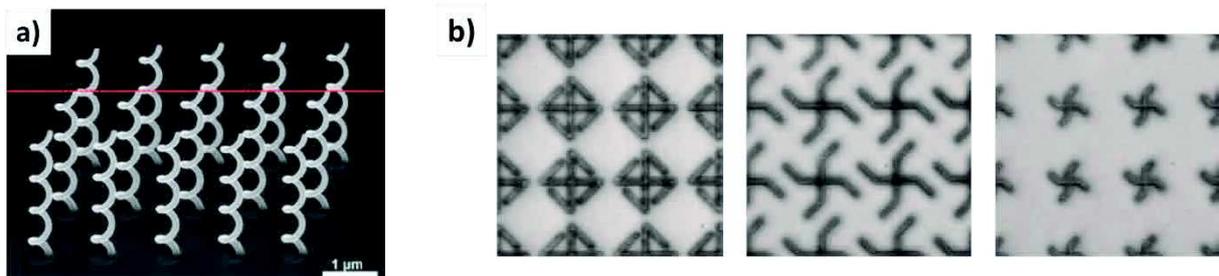


Figure 78 : (a) Cliché de microscopie électronique de nanohélices de platine¹⁶² (b) Clichés de microscopie électronique de différents gammadions plans.¹⁶⁷

Ce dichroïsme circulaire peut avoir plusieurs propriétés. Il peut être utilisé pour polariser la lumière circulairement et servir de polarisateur optique innovant. Il peut aussi être utilisé comme vu précédemment pour modifier l'indice de réfraction d'un milieu pour la lumière circulairement polarisée et permettre d'atteindre un indice de réfraction négatif. (Chapitre 4.1.1)(Équation 52) Certaines molécules organiques sont difficiles à détecter dans les milieux biologiques cependant les matériaux chiraux sont capables

de produire un superchamp chiral capable d'améliorer le signal d'activité optique d'une molécule chiral permettant de la détecter à des concentrations plus faibles que classiquement.¹⁵⁷(Figure 79)

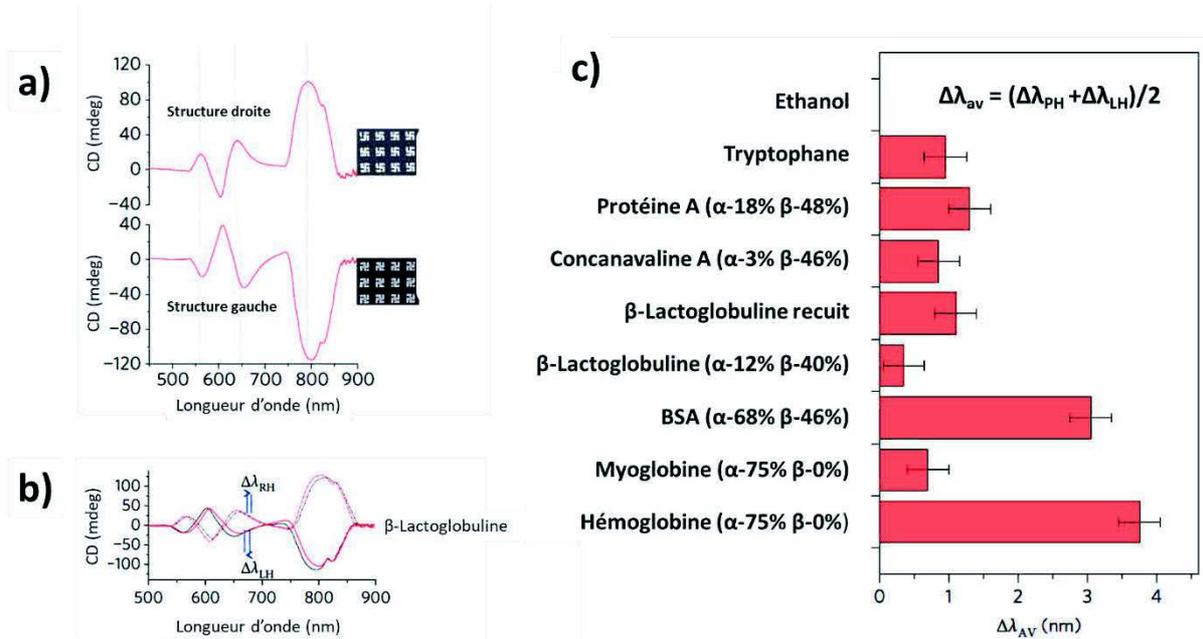


Figure 79 : (a) Dichroïsme circulaire de dépôts périodiques de gammadions droit et gauche (b) Dichroïsme circulaire des dépôts de gammadions droits et gauches en présence (en noir) ou non (en rouge) de 9 μ L d'une solution de 1mg/mL de β -Lactoglobuline. (c) Décalage moyen du pics à 660 nm pour différents autres molécules dans les même conditions.¹⁵⁷

Bien que le concept qui lie les structures chirales à l'expression d'un dichroïsme circulaire soit reconnu, le lien intime entre ces structures et leurs propriétés est encore mal compris. Beaucoup d'études récentes, sous forme de simulations ou sous forme d'études expérimentales tente d'établir les paramètres d'influence et les limites de ces propriétés.

L'élaboration de structures de différentes formes permet d'étudier les paramètres d'influence du dichroïsme circulaire.^{161,168} Entre autre, l'élaboration de deux structures différentes d'hélices de platine permet de mettre en évidence des absorptions des lumières circulairement polarisées gauche et droite différentes en fonction de la géométrie de l'hélice.(Figure 80)

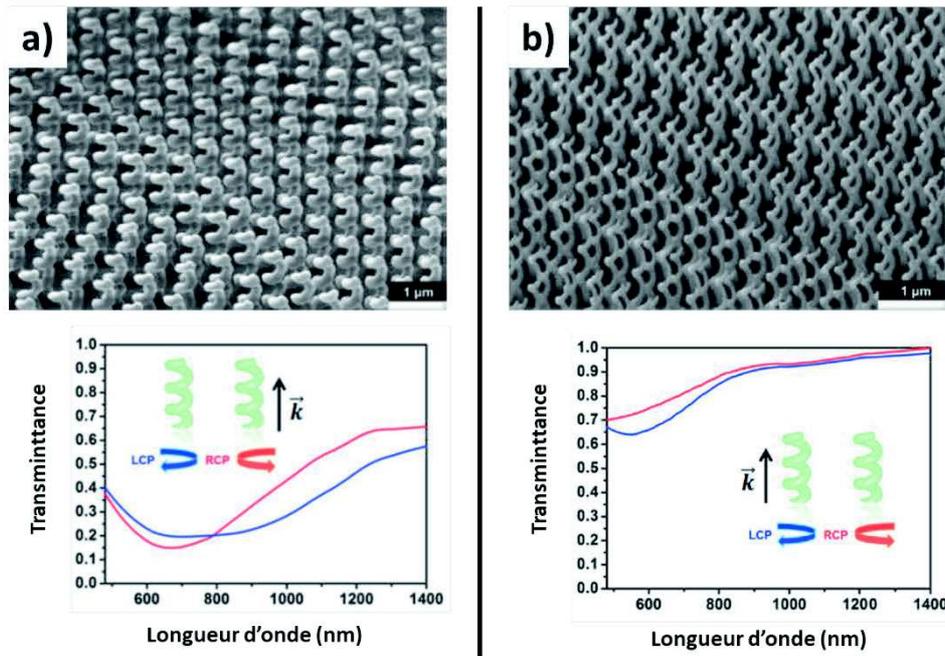


Figure 80 : Clichés de microscopie de structures hélicoïdales de platine de différentes formes ((a) diamètre de 130 nm (b) diamètre de 60 nm) et spectres d'absorption en fonction de la polarisation de la lumière polarisée circulairement gauche et droite.¹⁶²

Il a pu être mis en évidence, dans plusieurs études, que lorsque deux structures chirales sont l'image l'une de l'autre dans un miroir plan, leurs dichroïsmes circulaires sont de signes opposés.^{43,169}(Figure 79(a)) Cela permet ainsi de pouvoir générer des matériaux au dichroïsme circulaire opposé à un matériau existant en élaborant sa « structure énantiomère ».

De nombreuses études sont réalisées par simulation, dans le but de comprendre les propriétés de dichroïsme circulaire de ces structures et de définir les structures intéressantes à élaborer. La simulation de ces systèmes tente en général, de définir les zones particulières des structures où le champ chiral est le plus intense. On définit comme champ chiral la différence de l'effet des champs électromagnétiques sur les lumières polarisées circulairement gauche et droite. Il a ainsi pu être possible d'expliquer le comportement des structures planaires,¹⁷⁰ et de réaliser des études de structures parfois difficile à élaborer.¹⁵⁴ Les simulations permettent aussi de confirmer des résultats expérimentaux.¹⁵⁹(Figure 81)

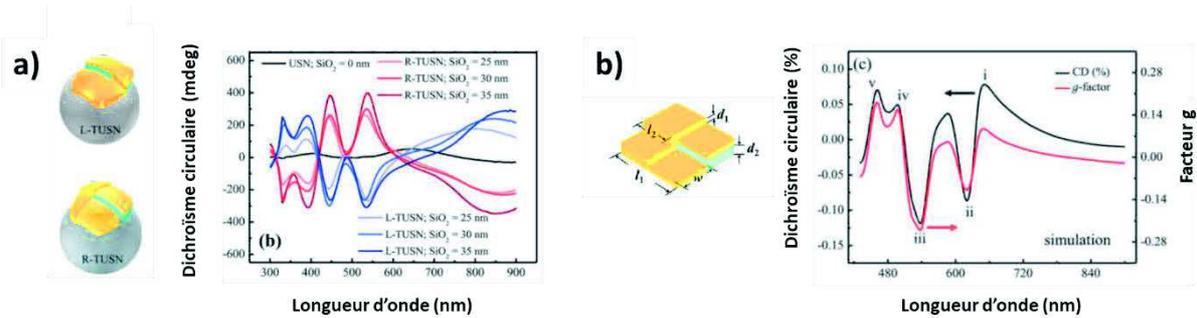


Figure 81 : (a) Schémas descriptifs de structures en « escalier carré » de silice dont chaque marche est couvert d'argent sur une sphère de polystyrène et spectres du dichroïsme circulaire en fonction de la hauteur de marche et du sens de rotation de la structure (b) Structure de référence pour la simulation de la structure précédente et spectres de dichroïsme circulaire et du facteur g simulés.¹⁵⁹

L'ensemble des structures chirales individuelles, sont généralement difficiles à obtenir, coûteuses et nécessitent des longs temps d'élaboration. De plus, ces techniques d'élaboration ne sont pas compatibles avec des fonctionnalisations de surface de l'ordre du cm². Un autre inconvénient particulier de ce type de structure est qu'il n'est pas possible de modifier la structure. Autrement dit, une fois élaborées, les structures ne peuvent pas être modifiées de manière simple et contrôlée.

Les assemblages de nanoparticules permettent de réaliser des structures chirales ayant des propriétés semblables aux structures chirales individuelles. De plus, ces assemblages permettent d'en contourner les difficultés d'élaboration et d'obtenir des dépôts à grande échelle.

4.1.4. Assemblages chiraux de nanoparticules

Les assemblages chiraux de nanoparticules sont composés de nanoparticules à géométrie simple (nanosphères, nanobâtonnets, nanofils). Ces nanoparticules sont accessibles par les techniques d'élaboration par approche ascendantes. Les approches ascendantes permettent de générer des nanostructures à partir de briques élémentaires (molécules, atomes, particules). En général, ces nanoparticules sont synthétisées, elles sont donc rapides et peu coûteuses à élaborer.

Les assemblages de nanoparticules sont construits à partir des techniques développées précédemment.^(Chap.1.2) Ces assemblages peuvent permettre d'élaborer, par l'organisation des nanoparticules entre-elles, des géométries chirales. De plus, certains assemblages peuvent être modifiés à l'aide de stimuli permettant ainsi de modifier la structure de l'assemblage et ses propriétés de manière réversible ou non.

Différentes études ont permis l'élaboration de tels assemblages en solution. Des structures hélicoïdales de nanoparticules d'or ont pu être réalisées en utilisant une matrice d'assemblage.^{(Figure 82(a))}^{43,171,172} Ces structures permettent d'avoir une structure chirale de nanosphères d'or dont les plasmons sont couplés. Ces structures sont stables en solution et permettent de mettre en évidence un dichroïsme circulaire faible de l'ordre du millidegré.

Une autre approche consiste à élaborer un origami d'ADN sous forme de feuillet dont les deux faces permettent de fixer un nanobâtonnet d'or.¹⁷³ L'origami est organisé de tel manière que l'orientation des nanobâtonnets est différente de 45°. Ce système permet d'élaborer des hélices de nanobâtonnets gauche et droite qui expriment un dichroïsme circulaire de l'ordre de la centaine de millidegrés.

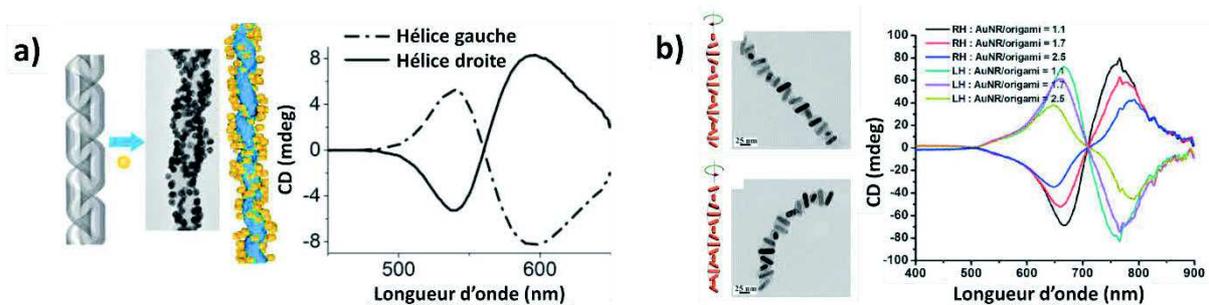


Figure 82 : (a) Schémas représentatifs et cliché de microscopie électronique d'une hélice de silice fonctionnalisée avec des nanosphères d'or. Dichroïsme circulaire d'hélices gauche et droite.¹⁷¹ (b) Schémas représentatifs et clichés de microscopie électronique de structures hélicoïdales de nanobâtonnets d'or assemblés par des origamis planaires d'ADN. Dichroïsme circulaire des structures gauche et droite en fonction du ratio entre origamis et nanobâtonnets d'or.¹⁷³

Il est aussi possible d'élaborer des assemblages chiraux sous forme de films. Des structures composées des nanobâtonnets d'or dans une matrice de nanofibres de cellulose ont pu être élaborées.^{174,175} Cette matrice génère une rotation de l'alignement des nanoparticules plasmoniques dans l'épaisseur du film qui induit une structure

hélicoïdale. Ces structures expriment un dichroïsme circulaire d'un maximum de 1000 millidegrés, ce qui correspond à une valeur record dans la littérature.

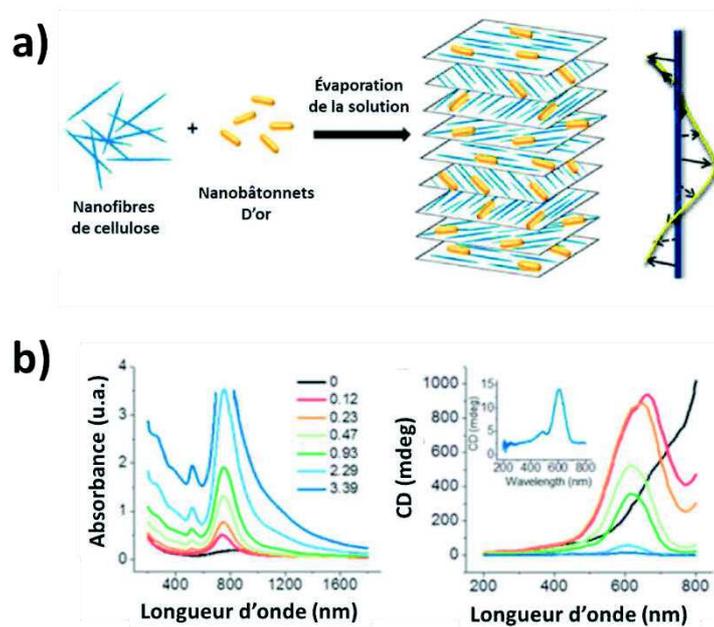


Figure 83 : (a) Schéma descriptif de l'agencement de nanobâtonnets d'or au sein d'une matrice de nanofibres de cellulose. (b) Spectres d'absorbance et de Dichroïsme circulaire de ces structures en fonction du pourcentage en poids des nanobâtonnets d'or dans le film.

Une étude récente a permis de mettre en évidence que ce type de structure pour certaines compositions en nanofibres de cellulose et en poly (éthylène glycol) pouvait s'arranger de manière réversible en une hélice dont le pas de rotation est différent en fonction de l'humidité.¹⁷⁶ Ainsi il est possible d'imaginer l'élaboration d'un film de structure chirale dont la structure peut être modifiée par stimulation et ainsi permettre de contrôler son dichroïsme circulaire.

Enfin une dernière étude a montré qu'une surface transparente décorée de nanoparticules d'or pouvait exprimer un comportement chirale lorsque cette surface est déformée, transformant l'assemblage achiral de particules en structure active optiquement.^{(Figure 84(a,b))177} Cette structure peut voir son dichroïsme circulaire varier en fonction de l'importance de la torsion.^{(Figure 84(c))} De plus, selon qu'on exerce une torsion horaire ou antihoraire du matériau il est possible d'inverser le signe du spectre de dichroïsme circulaire. Enfin ces modifications du dichroïsme sont réversibles même après plusieurs torsions de l'échantillon.^{(Figure 84(d))} La valeur maximale de dichroïsme circulaire pour ces structures est de l'ordre de 500 millidegrés.

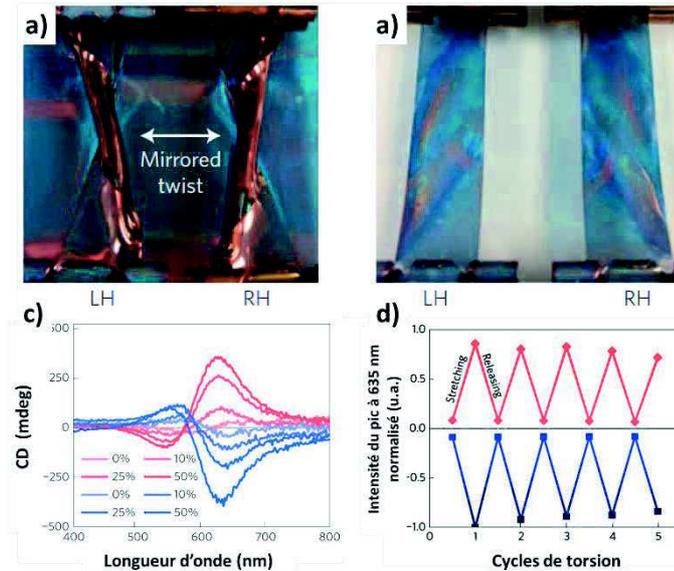


Figure 84 : Surface de Polydiméthylsiloxane (PDMS) recouverte de nanosphères d'or sous torsion (a) et au repos (b). Dichroïsme circulaire en fonction de la torsion horaire ou antihoraire de la surface. (d) Variation de l'intensité de dichroïsme circulaire à 635 nm en fonction des cycles de torsion.

Les assemblages chiraux de nanoparticules plasmoniques représentent un moyen efficace d'élaborer des structures exprimant un dichroïsme circulaire. Comparativement aux structures lithographiées, les assemblages de nanoparticules sont envisageables dans l'élaboration de matériaux peu coûteux et dont les propriétés pourraient être modifiées de manière réversible. De plus les assemblages réalisables en surfaces permettent de générer des matériaux dont l'ordre est homogène à l'échelle du centimètre carré.

Au sein de notre laboratoire, des structures d'assemblages composées de couches orientées nanofils d'argent dans des directions différentes et décrivant une hélice ont été élaborées. Ces structures sont réalisées par pulvérisation à incidence rasante en combinaison avec la technique de dépôt couche-par-couche. La mise en évidence d'un dichroïsme circulaire de ces structures a été observée sur quelques échantillons au cours de la thèse de H. Hu.¹³³ Cependant la variation du dichroïsme avec les paramètres d'assemblage n'avaient pas été étudiés.

Dans ce chapitre, l'étude de différents paramètres de ces structures sera réalisée. Le cas de films monocouches sera développé pour mettre en évidence l'absorption particulière de la lumière polarisée linéairement pour des nanofils d'argent alignés. Ensuite le cas de films multicouches orientés décrivant des structures chirales sera

étudié. Différentes structures seront élaborés en faisant varier la densité, les angles entre les directions d'orientation et l'espacement entre les couches, dans le but de comprendre les influences de ces paramètres sur le dichroïsme circulaire. Enfin, une dernière étude sera initiée sur l'influence de la présence d'un composé chimique achiral au sein de ces structures.

4.2. Film monocouche de nanofils d'argent orientés

L'étude du comportement optique d'un film monocouche de nanofils d'argent sert de base aux études développées dans ce chapitre. En effet, ce comportement permettra à la fois de définir les propriétés des nanofils d'argent pour une structure non chirale et permettra par la suite d'élaborer une technique importante dans le contrôle de l'homogénéité du recouvrement pour les structures multicouches. Dans un premier temps la construction des monocouches de nanofils d'argent sera étudiée en fonction de la durée de pulvérisation. Puis une étude des propriétés optiques des monocouches de nanofils d'argent sera réalisée en spectroscopie d'absorption et en mesure de matrice de Mueller. Dans l'ensemble de ce chapitre, seuls les nanofils d'argent commerciaux ont été utilisés.

4.2.1. Construction d'une monocouche de nanofils d'argent orientée en fonction de la durée de pulvérisation

Une étude est dans un premier temps réalisée sur l'influence de la durée de pulvérisation sur le dépôt orienté des nanofils d'argent. Cette durée varie entre 15 secondes et 500 secondes et permet de mettre en évidence la formation d'une monocouche orientée de nanofils d'argent jusqu'à l'obtention du recouvrement maximal pour une monocouche. ^{(Figure 85(a))}

Le recouvrement en nanofils d'argent augmente rapidement jusqu'à 60 secondes, puis plus lentement jusqu'à atteindre un plateau vers 200 secondes. ^{(Figure 85(b))}
L'absorbance des échantillons avec différentes durées de pulvérisation a été

mesurée. (Figure 85(c)) La variation de l'absorbance en fonction de la durée de pulvérisation est identique à celle du recouvrement. La valeur maximale d'absorbance atteinte est d'environ de 2,5 pour 120 secondes de pulvérisation. L'existence d'un plateau pour la valeur de recouvrement et d'absorbance indique qu'il existe une valeur maximale de nanofils qu'il est possible de déposer pour une monocouche.

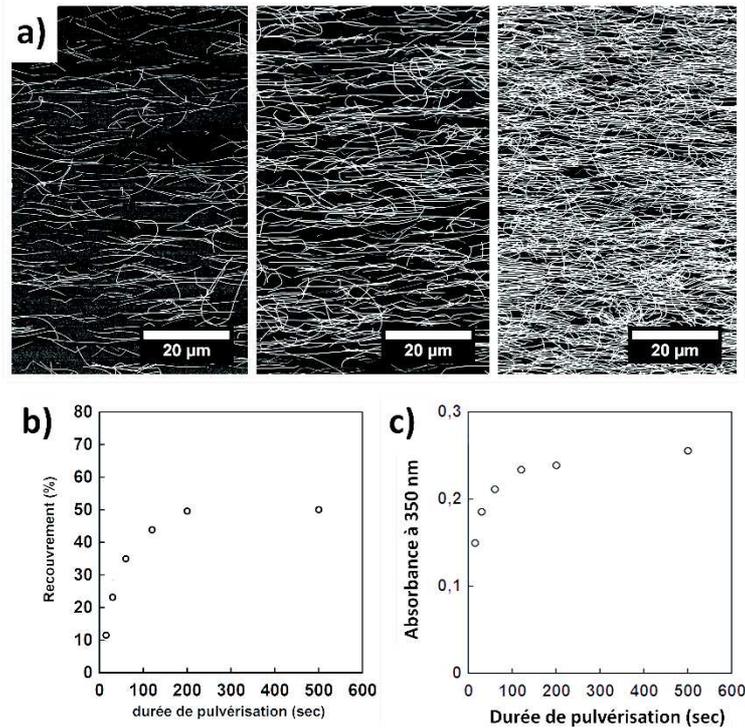


Figure 85 : (a) Clichés de microscopie électronique à balayage de dépôts orientés de nanofils d'argent avec différentes durées de pulvérisation (de gauche à droite : 15 sec, 60 sec, 200 sec. Evolution (b) du recouvrement et (c) de l'absorbance des dépôts de nanofils d'argent en fonction de la durée de pulvérisation.

Dans le cadre des échantillons à structures chirales, les couches orientées de nanofils d'argent sont réalisées avec une durée de pulvérisation de 200 secondes pour s'assurer d'atteindre le recouvrement maximal pour une monocouche. Cette durée de pulvérisation permet ainsi d'homogénéiser les dépôts au sein de films multicouches.

4.2.2. Influence de la polarisation de la lumière sur l'absorbance d'une monocouche orientée de nanofils d'argent

L'absorbance de la lumière polarisée linéairement par un dépôt monocouche aligné de nanofils d'argent dépend de son azimut. On décrit l'azimut Φ de la lumière polarisée linéairement tel que $\Phi = 0^\circ$ lorsque son plan de polarisation est parallèle à l'alignement des nanofils d'argent. (Figure 86(a))

Les nanofils d'argent ont deux modes de résonance plasmonique : le mode transverse correspondant à la dimension la plus petite et le mode longitudinal correspondant à la dimension la plus longue. (Chapitre 3.1.6) On peut observer deux pics d'absorbance vers 360 nm et 390 nm qui correspondent aux modes transverse. Le mode longitudinal correspond à l'augmentation de l'absorbance entre 500 nm et 2500 nm. Figure 86(b))

Lorsque $\Phi = 0^\circ$ on observe une augmentation de l'absorbance entre 500 nm et 2500 nm qui correspond à l'excitation du mode longitudinal. On discerne très peu les pics à 360 nm et 390 nm qui indiquent que le mode transverse est peu excité. Lorsque $\Phi = 90^\circ$ l'absorbance varie peu entre 500 nm et 2000 nm ce qui implique que le mode longitudinal n'est pas excité. Deux pics intenses sont observables à 360 nm et 390 nm. Ils correspondent à l'excitation des modes transverse.

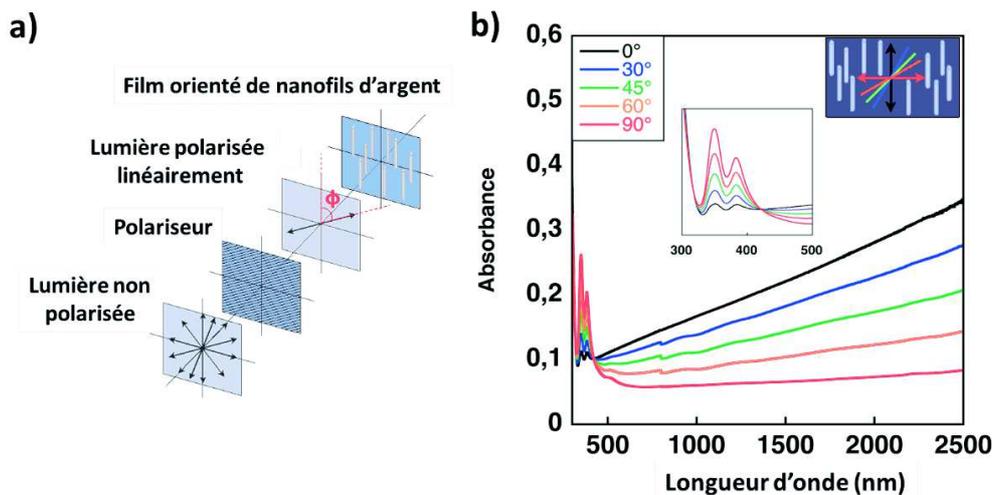


Figure 86 : (a) Représentation des mesures réalisées d'absorption d'une monocouche orientée de nanofils d'argent en fonction de la polarisation linéaire de la lumière (b) Spectres UV-Visible-IR d'un film orienté de nanofils d'argent réalisé pour différents angles Φ entre l'axe d'orientation et le plan de polarisation de la lumière.

Il a pu être mis en évidence que la lumière polarisée est absorbée majoritairement par le mode longitudinal par les films de nanofils d'argent lorsque $\Phi = 0^\circ$. A l'inverse lorsque $\Phi = 90^\circ$ l'absorption est la plus importante pour le mode plasmonique transverse.

Cette particularité permettra, par la suite, pour les dépôts orientés de nanofils d'argent d'avoir une idée de l'homogénéité du recouvrement entre les différentes couches d'une structure. En effet, le comportement de l'absorption des nanofils d'argent orientés en fonction de la polarisation de la lumière décrit respectivement une fonction \sin^2 et \cos^2 pour le mode transverse (Équation 53) et pour le mode longitudinal. (Équation 54)

$$A_{trans} = A_{trans\ max} \sin^2(\Phi)$$

Équation 53

$$A_{long} = A_{long\ max} \cos^2(\Phi)$$

Équation 54

Dans ces équations, $A_{trans\ max}$ et $A_{long\ max}$ correspondent respectivement aux absorbances maximales pour le mode transverse et longitudinal, Φ l'angle de polarisation. Les valeurs de d'absorbance à 355 nm et à 1500 nm ont été mesurées en fonction de Φ pour décrire respectivement les modes transverse et longitudinale. Le comportement de ces modes a été calculé en fonction des équations précédentes en remplaçant $A_{trans\ max}$ et $A_{long\ max}$ par les valeurs mesurées. (Équation 53,54)

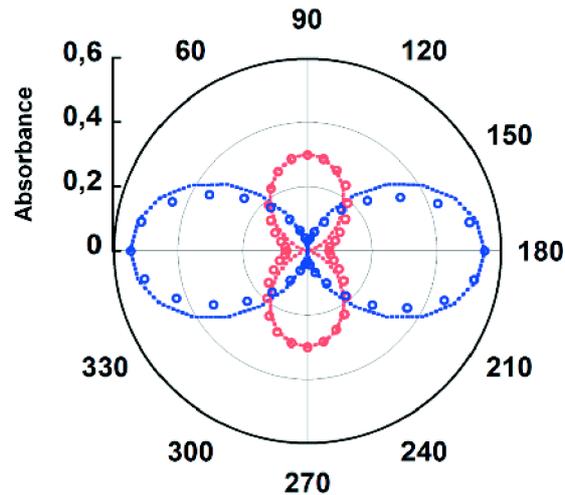


Figure 87 : Variations des maximums d'absorption mesurés (rond) et calculés (pointillés) des modes transverse à 355 nm (rouge) et longitudinale à 1500 nm (bleu) d'une monocouche orientée de nanofils d'argent en fonction de Φ .

4.2.3. Mesure de matrice de Mueller d'une monocouche orientée de nanofils d'argent

Les mesures de matrices de Mueller permettent de définir l'influence d'un milieu sur la polarisation de la lumière incidente. Il existe pour chaque matériau, une matrice de Mueller M qui permet d'exprimer la polarisation transmise à travers l'échantillon en fonction de la polarisation incidente à l'échantillon. (Chapitre 2.3.1.4)(Équation 23) Les matrices de Mueller sont des matrices composées de 4 x 4 éléments qui peuvent être mesurées à l'aide d'un polarimètre de Mueller. (Chapitre 2.4.2) L'ensemble des mesures de matrices de Mueller ont été réalisées et discutées avec Y. Battie de l'université de Lorraine.

Les paramètres de la matrice de Mueller ont été mesurés en fonction de la longueur d'onde pour une monocouche de nanofils d'argent. (Figure 88) Les matrices de Mueller présentées dans ce manuscrit sont normalisées de sorte que l'élément $M_{11} = 1$. (Équation 24)

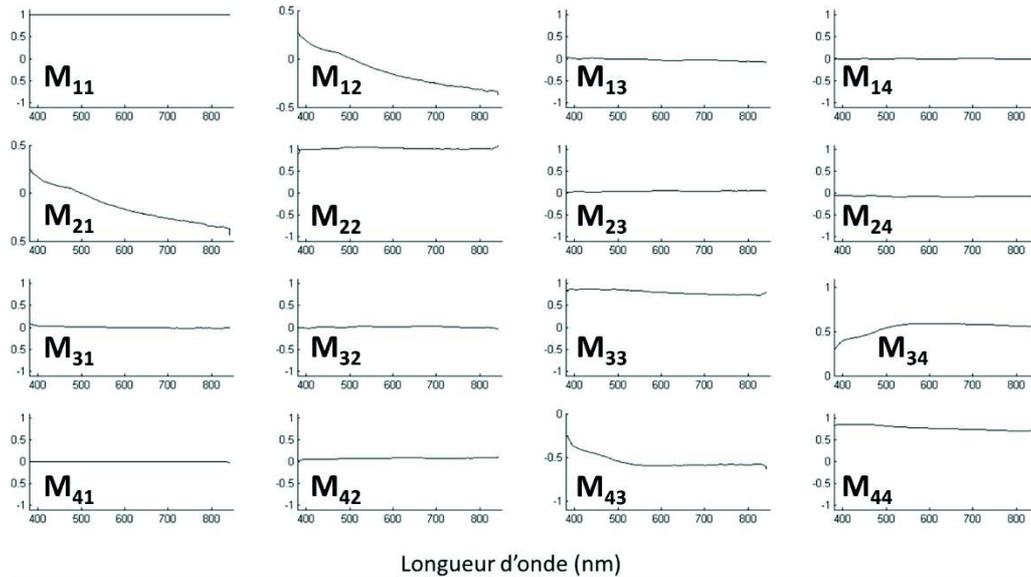


Figure 88 : Paramètres de la matrice de Mueller en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche orientée de nanofils d'argent.

Il est possible d'extraire de la matrice de Mueller, les valeurs des biréfringences linéaire et circulaire (respectivement LB et CB) ainsi que des dichroïsmes linéaire et circulaire (respectivement LD et CD) lorsque la dépolarisation est négligeable.

La dépolarisation dp se mesure grâce à l'expression suivante. (Équation 55)

$$dp = \sqrt{\left(\left(\text{tr}({}^tM * M)\right) - 1\right) / 3}$$

Équation 55

Ici, M représente la matrice de Mueller et tM représente la matrice transposée de la matrice de Mueller. Lorsque $dp = 0$ le milieu est considéré comme un dépolariseur idéal et lorsque $dp = 1$, le milieu est considéré comme non dépolarisant.

Une mesure de dépolarisation a été réalisée pour un dépôt monocouche de nanofils d'argent sur la gamme spectrale de 390 nm à 800 nm en fonction de l'angle de polarisation Φ entre la direction d'alignement des nanofils et l'azimut de polarisation linéaire. (Figure 89(a)) Cette mesure permet de mettre en évidence que pour tous les

azimuts de polarisation et sur l'ensemble de la gamme spectrale de mesure, dp est proche de 1 ainsi la dépolarisation de l'échantillon est négligeable.

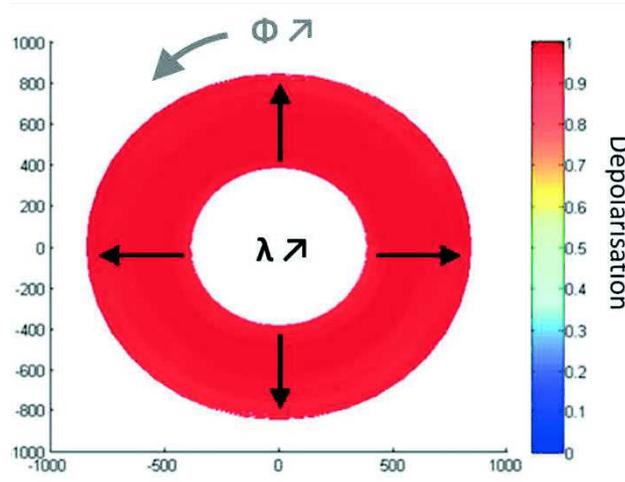


Figure 89 : (a) Valeurs de la dépolarisation (couleur) en fonction de la longueur d'onde (valeur du rayon) et de l'angle de polarisation Φ de la polarisation linéaire de la lumière.

La polarisation étant négligeable, il est possible d'exprimer la matrice de Mueller de la manière suivante :

$$\mathbf{M} = \exp \begin{pmatrix} A & -LD & -LD' & CD \\ -LD & A & CB & LB' \\ -LD' & -CB & A & -LB \\ CD & -LB' & LB & A \end{pmatrix}$$

LD et LD' correspondent respectivement au dichroïsme linéaire à 0° et à 45° , LB et LB' correspondent respectivement à la biréfringence linéaire à 0° et à 45° .

Les paramètres M_{14} , M_{41} (CD), M_{32} ($-CB$) et M_{23} (CB) de la matrice de Mueller d'une monocouche orientée de nanofils d'argent^(Figure 88) sont égaux à zéro sur l'ensemble de la gamme spectrale. Cet échantillon ne modifie donc pas la lumière circulairement polarisée. Les paramètres M_{21} , M_{12} ($-LD$), M_{43} (LB) et M_{34} ($-LB$) varient en fonction de la longueur d'onde. La monocouche de nanofils d'argent exprime donc une biréfringence et un dichroïsme linéaire.

Il est aussi possible de réaliser une mesure de la polarisation grâce aux paramètres de la matrice de Mueller.^(Figure 90) La polarisation traduit le degré de polarisation acquis par la lumière non polarisée au travers de l'échantillon. La polarisation se calcule tel que suit.^(Équation 56)

$$P = \frac{\sqrt{M_{21}^2 + M_{31}^2 + M_{41}^2}}{M_{11}}$$

Équation 56

La valeur de la polarisation est homogène en fonction de l'azimut de la lumière polarisée cependant elle est fonction de la longueur de la lumière. Elle passe par un minimum aux alentours de 500 nm et augmente à partir de cette valeur dans les plus hautes et plus basses longueurs d'onde.

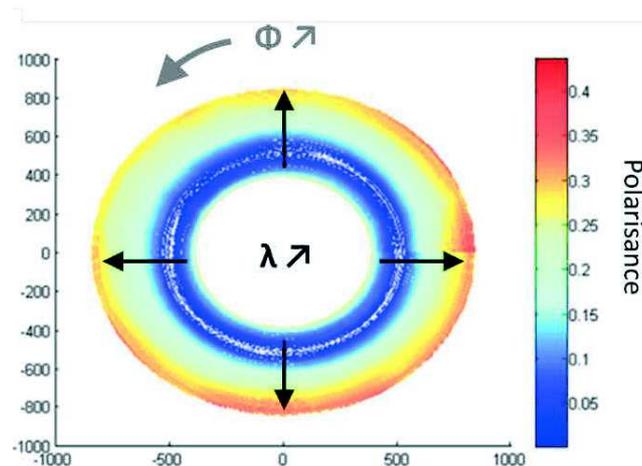


Figure 90 : Valeurs de la polarisation (couleur) en fonction de la longueur d'onde (valeur du rayon) et de l'angle de polarisation Φ de la polarisation linéaire de la lumière

Une cartographie de la polarisation à 645 nm sur une partie de l'échantillon est réalisée. Il est possible d'observer qu'elle augmente lorsque l'on se situe sur le motif de dépôt des nanofils d'argent.^{(Figure 91(a))}

Une sphère de Poincaré^(Chapitre 2.3.1.3) représente les états de polarisations transmises pour une lumière incidente non polarisée à différentes longueurs d'onde.^{(Figure 91(b))} Il est possible d'observer que la lumière transmise à partir du dépôt

de nanofils d'argent est partiellement polarisée linéairement. En effet, les points magenta sont contenus dans le plan (S_1 S_2) relatif aux polarisations linéaires.

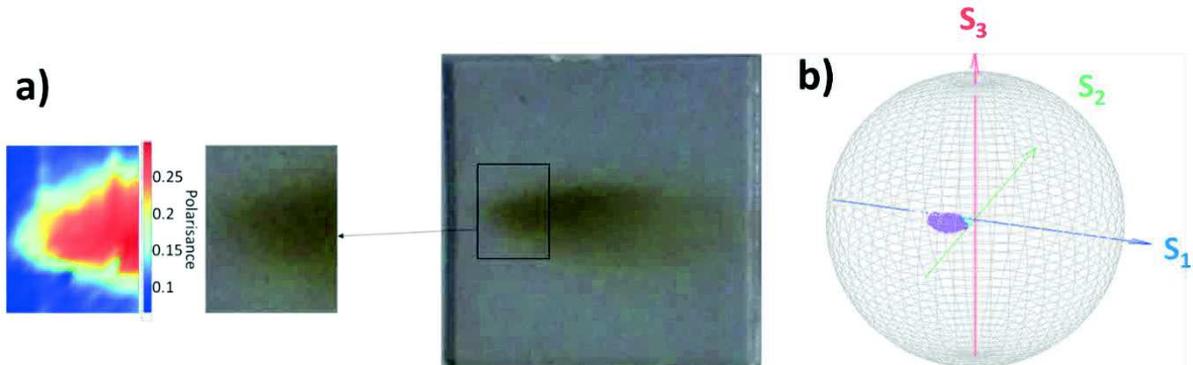


Figure 91 : (a) Cartographie de la polarisation à 645 nm sur une monocouche orientée de nanofils d'argent et photographie de la zone (b) Représentation dans la sphère de Poincaré des états de polarisations de la lumière transmise sous l'irradiation de lumière non polarisée par l'échantillon dans la zone étudiée. Les points représentés en magenta représentent la zone de dépôt tandis que les points en cyan représentent la zone extérieure au dépôt.

Il a pu être mis en évidence que les dépôts orientés de nanofils d'argent ont une absorbance dépendante de l'angle de polarisation de la lumière. Cette dépendance s'observe pour les modes transverse et longitudinal des nanofils d'argent. Les mesures des paramètres de matrice de Mueller ont permis de mettre en évidence que ce type de dépôt ne dépolarise pas la lumière. Les monocouches orientées de nanofils d'argent expriment de la biréfringence et du dichroïsme linéaire. Enfin la polarisation de l'échantillon, a pu être caractérisée. Elle est fonction de la longueur d'onde et permet de mettre en évidence que les dépôts de nanofils d'argent polarisent linéairement la lumière non polarisée.

La description optique des films composés de trois couches de nanofils d'argent va être réalisée dans le but de détailler l'effet de la structure sur le dichroïsme circulaire. Puis différents paramètres de la structure vont être étudiés pour comprendre comment varie le dichroïsme circulaire de ces structures.

4.3. Film multicouches chiraux de nanofils d'argent

Lorsqu'une structure est composée de deux couches orientées de nanofils d'argent dont les directions d'alignement sont différentes et non perpendiculaire, cette structure est chirale. Durant la thèse d'Hebing Hu, il a pu être mis en évidence que des structures composées de trois couches de nanofils d'argent alignés dans des directions qui décrivent une hélice (60° d'écart) expriment un dichroïsme circulaire dont l'intensité dépasse les 4000 millidegrés. Ces structures comportent trois couches de nanofils d'argent dans le but de s'affranchir des effets de polarisations linéaires. En effet, dans le cadre d'une structure homogène l'effet des effets de polarisation linéaire se compensent. Bien qu'il ait pu être mis en évidence ce dichroïsme circulaire, le lien entre la structure et la propriété est encore indéterminé.

Dans ce chapitre, les propriétés d'absorbance et de dichroïsme circulaire de ces structures seront décrites après le dépôt de chaque couche de nanofils d'argent. Les structures seront caractérisées par spectroscopie d'absorption et de dichroïsme circulaire ainsi que par polarimétrie en matrice de Mueller.

Dans une seconde partie, différents paramètres structuraux (densité au sein des films, espacement entre les couches, angle de séparation entre les directions de deux couches consécutives) seront étudiés.

Enfin une étude de l'influence de l'introduction d'un colorant achiral sur les propriétés de dichroïsme circulaire au sein de ces structures sera réalisée.

4.3.1. Structures composées de trois couches de nanofils d'argent orientées.

Les structures réalisées dans ce chapitre sont formées de trois couches orientées de nanofils d'argent. Ces couches sont déposées successivement avec une modification de l'orientation de 60° entre deux couches consécutives. Ces structures décrivent donc des hélices gauches ou droites en fonction du sens de rotation. (Figure 92)

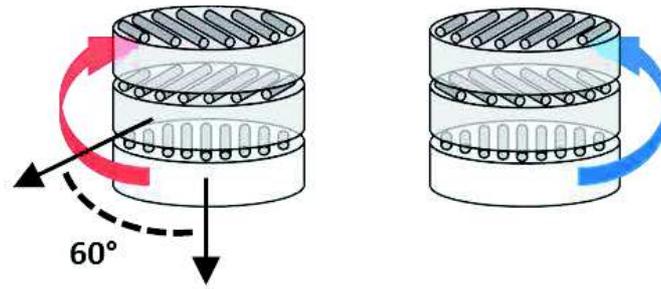


Figure 92 : Schémas descriptifs des structures multicouches composées de trois de nanofils d'argent orientés gauche (rouge) et droite (bleu).

Ces structures sont élaborées par pulvérisation à incidence rasante de nanofils d'argent^(Chapitre 2.2.3.4) et par pulvérisation classique de polymère^(Chapitre 2.2.3.2.). La séquence de dépôt est la suivante : PEI Ag [PEI (PSS/PAH)₅ PSS PEI Ag]₂.

L'espacement entre deux couches de nanofils d'argent a pu être mesuré. Un dépôt sur wafer de silicium a été réalisé avec la séquence suivante : PEI (PSS/PAH)₅ PSS PEI. L'épaisseur de ce film multicouche mesurée par ellipsométrie est d'une vingtaine de nanomètres.

4.3.1.1. Contrôle de l'homogénéité du recouvrement

Avant l'analyse des propriétés optiques de structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent, une étude est réalisée pour vérifier l'homogénéité du recouvrement au sein des différentes couches. La mesure de l'absorbance sous lumière linéairement polarisée est réalisée en fonction de différents angles de polarisation Φ après le dépôt de chaque couche de nanofils d'argent.^(Figure 93)

Comme décrit précédemment,^(Équation 53,54) il est possible de décrire les variations d'absorption des modes plasmoniques d'une monocouche orientée de nanofils d'argent en fonction de l'angle de polarisation Φ . En relevant les valeurs maximales d'absorbance A_{max} , des mesures expérimentales, il est possible d'établir une courbe de l'absorbance attendue pour un film multicouche. Cette technique ne prend pas en compte les éventuels couplages plasmoniques entre couches.

Ainsi il est possible de calculer les absorbance du mode transverse de structure à deux couches et à trois couches en sommant les contributions des différentes couches grâce aux équations suivantes. (Équation 58,59)

$$A_{2 \text{ couches trans}} = A_{trans \text{ max}} [\sin^2(\Phi) + \sin^2(\Phi + 60)]$$

Équation 57

$$A_{3 \text{ couches trans}} = A_{trans \text{ max}} [\sin^2(\Phi) + \sin^2(\Phi + 60) + \sin^2(\Phi + 120)]$$

Équation 58

L'absorbance des modes longitudinaux pour les mêmes structures possède la même expression, à l'exception que les \sin^2 sont des \cos^2 . Dans ces équations les contributions de chaque couche de nanofils d'argent pour l'absorbance totale de l'échantillon sont identiques. Ainsi ces équations permettent de décrire le comportement optique des structures dont le recouvrement est homogène entre les différentes couches.

Durant la construction d'une structure hélicoïdale de trois couches orientées de nanofils d'argent, la mesure de l'absorbance en fonction de l'angle de polarisation Φ , a été réalisé après le dépôt de chaque couche. (Figure 93) Les valeurs de l'absorbance à 355 nm et 1500 nm, correspondant respectivement aux modes transverse et longitudinal, sont relevées selon l'angle de polarisation Φ . Ces valeurs expérimentales sont comparées avec les absorbances calculées de structures aux couches homogènes en recouvrement.

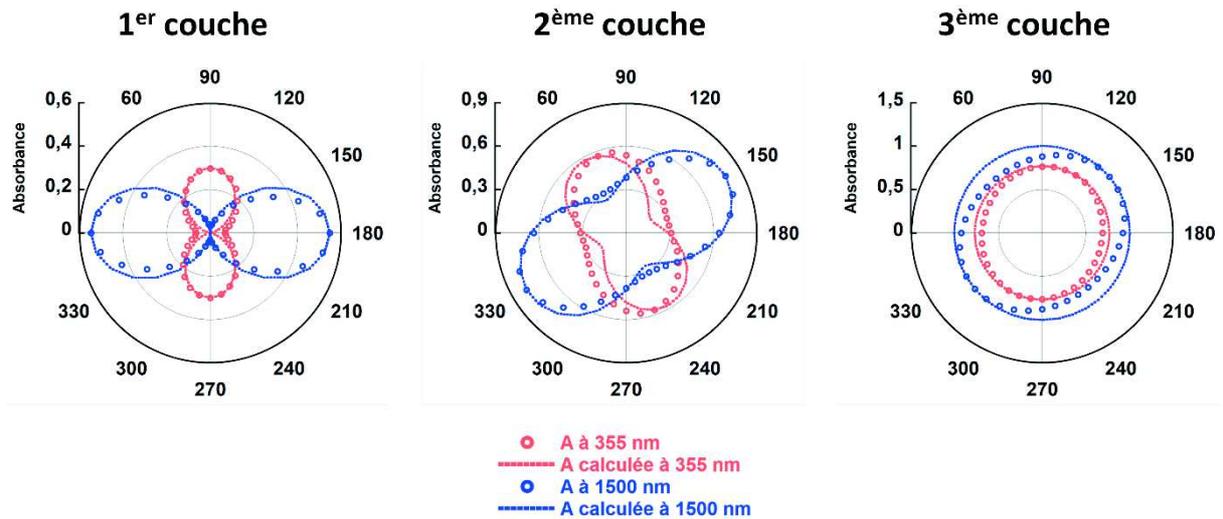


Figure 93 : Variation de l'absorbance à 355 nm et 1500 nm en fonction de l'angle de polarisation de la lumière d'une structure gauche composée de trois couches orientées de nanofils d'argent avec 60° d'écart entre les directions des couches consécutives. Mesures réalisées après le dépôt de la première couche, de la seconde couche et de la dernière couche.

Pour le dépôt d'une seule couche, on observe un maximum d'absorption pour le mode transverse vers 90° et un maximum d'absorption pour le mode longitudinal vers 0°. Après le dépôt de la seconde couche, les maximums d'absorbance sont obtenus pour des angles de polarisation intermédiaires aux deux directions d'alignement. Pour le mode transverse on observe un maximum à 70° et pour le mode longitudinal, on observe un maximum vers 150°. L'écart entre les maximums et les minimums d'absorbance diminue. Les variations d'absorbance calculées pour deux couches de nanofils d'argent de recouvrement identique sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ceci montre que le recouvrement entre les deux couches est homogène.

Enfin, lorsque la structure comprend trois couches de nanofils d'argent, la variation d'absorbance pour le mode transverse varie entre 0,6 et 0,8 et le mode longitudinal entre 0,8 et 1. Cette variation est faible comparativement aux précédentes mesures. Les variations d'absorbance calculées pour trois couches de nanofils d'argent espacées de 60°, montre que l'absorbance ne varie pas en fonction de l'angle de polarisation pour les deux modes plasmoniques. Ainsi ces mesures attestent d'un certain contrôle au sein de la structure quant aux recouvrements au sein des différentes couches.

4.3.1.2. Mesures des paramètres de Matrice de Mueller

Une étude des paramètres de la matrice de Mueller est réalisée pour les structures à trois couches orientées de nanofils d'argent gauche et droite. (Figure 94)

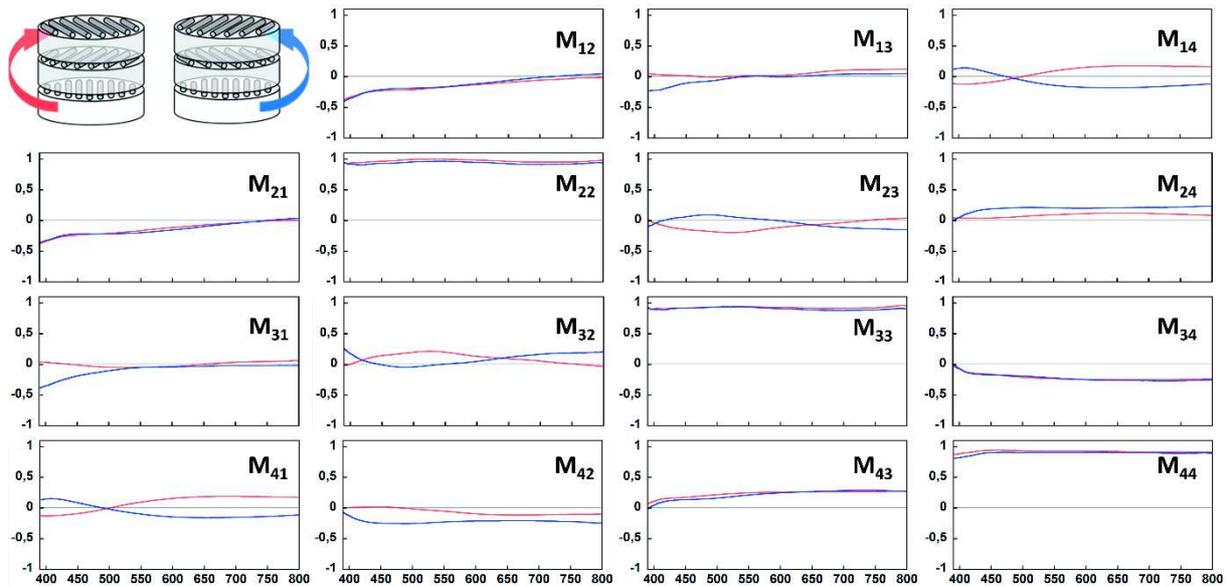


Figure 94 : Mesures des paramètres de la matrice de Mueller pour les structures orientées gauche (rouge) et droite (bleu) composées de trois couches de nanofils d'argent.

Dans un premier temps, le calcul de la dépolarisation sur l'ensemble de la gamme spectrale avec différents angles de polarisation est effectué. (Figure 95(a)) A tout azimut et sur l'ensemble de la gamme spectrale la dépolarisation est négligeable ce qui permet d'extraire de la matrice de Mueller, les valeurs des dichroïsmes linéaire et circulaire ainsi que les valeurs des biréfringences linéaire et circulaire.

Une mesure des polarisations transmises par l'échantillon pour différentes polarisations incidentes est réalisée sur l'ensemble de la gamme spectrale et représentée en sphère de Poincaré. (Figure 95(b)) Les états de polarisations incidents à l'échantillon sont transmis de manière identique. Ainsi l'échantillon, altérant peu la polarisation de la lumière, son dichroïsme circulaire mesuré est principalement dû à la propriété de la structure à absorber de manière différente la lumière polarisée circulairement gauche et droite.

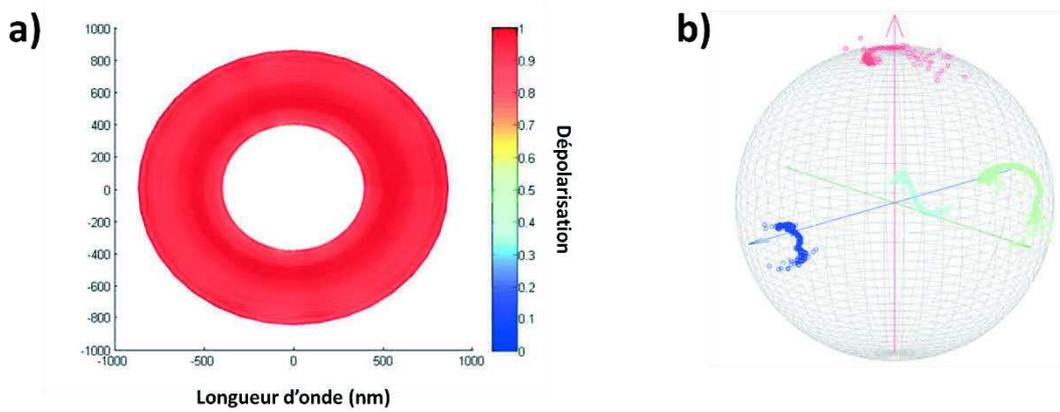


Figure 95 : (a) Valeurs de la dépolarisation (couleur) en fonction de la longueur d'onde (valeur du rayon) et de l'angle entre l'azimut de la polarisation linéaire de la lumière et la direction d'alignement de l'échantillon. (b) Sphère de Poincaré des états de polarisation de la lumière transmise au travers d'une structure de 3 couches orientées de nanofils d'argent avec un écart de 60° dans le sens horaire dans la direction de construction. L'azimut de polarisation linéaire est égale à 0° lorsqu'il se confond avec la direction de la dernière couche. Les différents points représentent les différentes longueurs d'ondes pour différentes polarisations incidentes (en rouge) la polarisation circulaire droite, (en bleu) la polarisation linéaire à 0° , (en vert) la polarisation linéaire 90° et (en cyan) la lumière dépolarisée.

Il est possible d'extraire les dichroïsmes circulaire et linéaire ainsi que les biréfringences linéaire et circulaire à partir des paramètres de la matrice de Mueller de la manière suivante : (Équation 59-64)

$$LD = -0,5 * (M_{12} + M_{21})$$

Équation 59

$$LB = 0,5 * (M_{43} - M_{34})$$

Équation 60

$$LD' = -0,5 * (M_{13} + M_{31})$$

Équation 61

$$LB' = 0,5 * (M_{24} - M_{42})$$

Équation 62

$$CD = 0,5 * (M_{14} + M_{41})$$

Équation 63

$$CB = 0,5 * (M_{23} - M_{32})$$

Équation 64

L'ensemble de ces propriétés sont alors calculées pour les structures gauches et droites. (Figure 96)

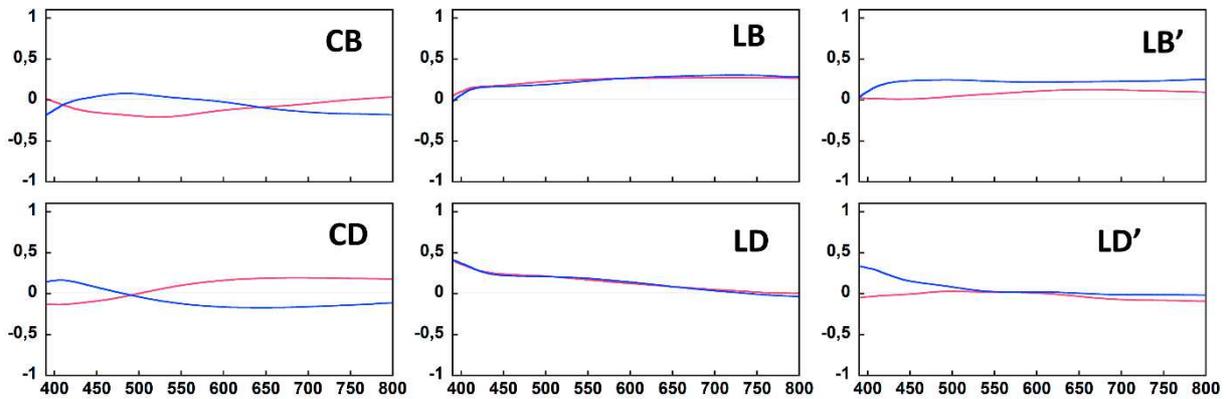


Figure 96 : Variation de la biréfringence circulaire (CB) et linéaire à 0° (LB) et 45° (LB') et Dichroïsme circulaire (CD) et linéaire à 0° (LD) et 45° (LD') en fonction de la longueur d'onde pour les structures gauche (rouge) et droite (bleu) à trois couches orientés de nanofils d'argent.

Il est possible d'observer que la biréfringence circulaire et le dichroïsme circulaire de ces structures sont opposés pour les structures gauche et droite. On observe que ces films expriment un dichroïsme et une biréfringence linéaire qui est relativement semblable pour les structures gauche et droite. Bien que l'intérêt de ce manuscrit se focalise sur les propriétés de dichroïsme circulaire, il est important de mentionner qu'il existe d'autres comportements exprimés par ces structures.

4.3.1.3. Dichroïsme circulaire

Les propriétés de dichroïsme circulaire sont suivies à l'aide d'un spectrophotomètre de dichroïsme circulaire durant la construction des échantillons gauche et droit composées de trois couches. (Figure 97) La première couche de nanofils d'argent ne présente pas de dichroïsme circulaire comme attendu. A nombre de couches équivalents, les spectres des structures gauche et droite sont symétriques par rapport à l'axe des abscisses. Cela atteste d'une certaine reproductibilité dans l'élaboration des échantillons.

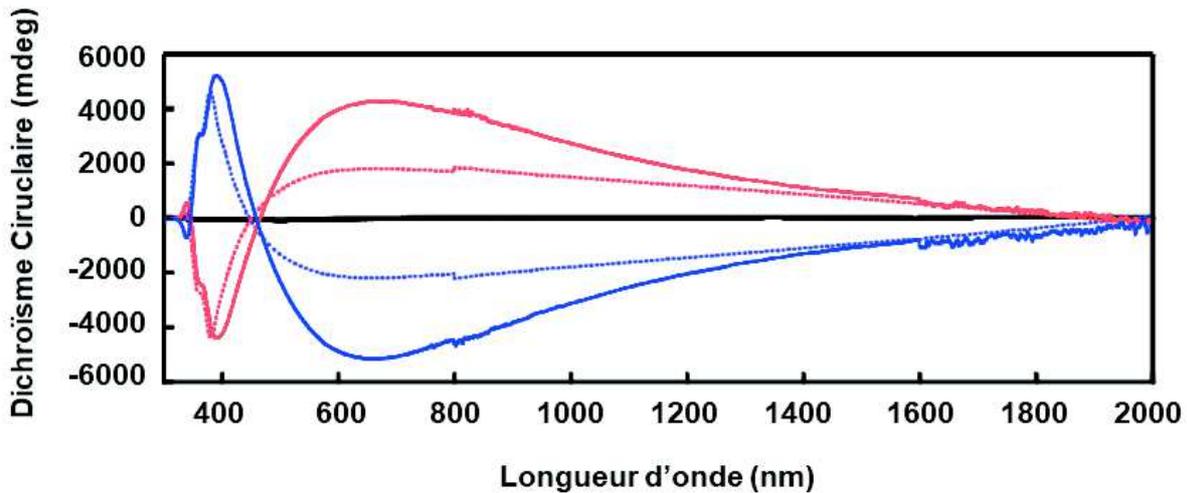


Figure 97 : Spectres de dichroïsme circulaire après les différents dépôts des différentes couches de nanofils d'argent d'une structure composée de trois couches de nanofils d'argent avec un écart d'angle de 60° dans le sens horaire (en rouge) et antihoraire (en bleu) dans la direction de construction. Les mesures ont été réalisées après le dépôt de la première couche (en noir) de la seconde couche (en pointillé) et de la dernière couche (en couleur plein)

On distingue trois domaines spectraux : $\lambda < 380$ nm, 380 nm $< \lambda < 450$ nm et $\lambda > 450$ nm.

Sur le domaine spectral $\lambda < 380$ nm, les spectres de dichroïsme circulaire pour les structures à trois ou deux couches sont identiques. Ainsi dans cette gamme spectrale l'ajout d'une troisième couche ne modifie pas le dichroïsme circulaire.

Sur le domaine spectral 380 nm $< \lambda < 450$ nm, on observe une contribution supplémentaire par l'apport d'une troisième couche, qui donne une intensité de dichroïsme circulaire plus importante pour le lobe à 400 nm.

Enfin sur le domaine spectrale $\lambda > 450$ nm, on observe un dichroïsme circulaire de même forme pour les structures à deux ou trois couches cependant l'intensité des structures à trois couches est deux fois plus intense entre 500 nm et 800 nm

Le dichroïsme circulaire de ces structures atteint en valeurs absolues les 5000 mdeg pour les lobes vers 400 nm et 4000 mdeg pour les lobes vers 650 nm. Le dichroïsme circulaire mesuré ici a été comparé à la conversion en millidegrés^(Équation 44) du dichroïsme circulaire calculé à partir de la matrice de Mueller.

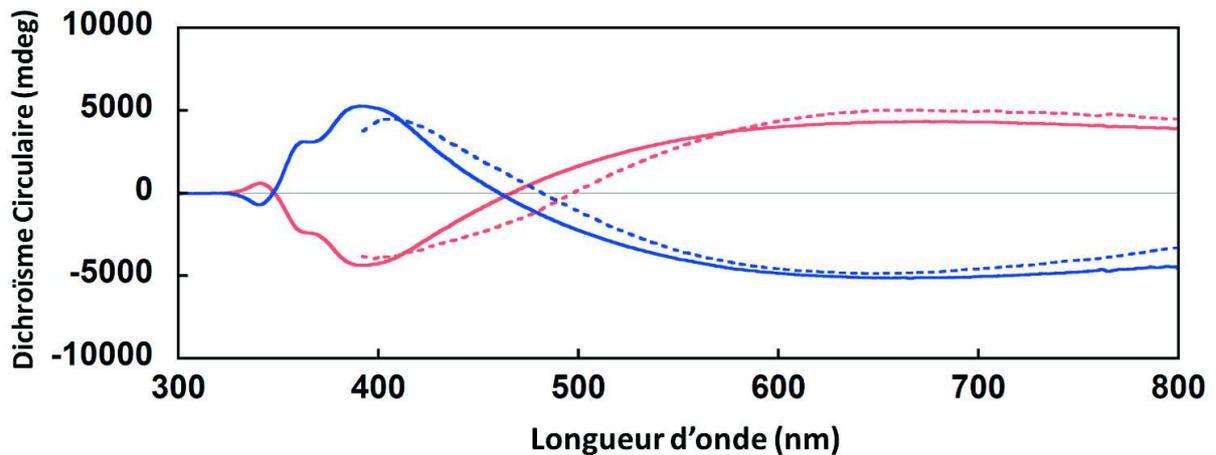


Figure 98 : Dichroïsmes circulaires mesurés par spectroscopie de dichroïsme circulaire (plein) et extraits des matrices de Mueller (pointillés) de structures orientées gauche (rouge) et droite (bleu) composées de trois couches de nanofils d'argent.

En effet, les spectrophotomètres de dichroïsme circulaire peuvent donner une valeur erronée du dichroïsme circulaire dû aux biréfringences linéaire et circulaire et au dichroïsme linéaire exprimés par les échantillons. Or les spectres de dichroïsme circulaire obtenus grâce aux mesures de matrice de Mueller s'affranchissent de cette erreur. Au cours de ce manuscrit, le dichroïsme circulaire sera extrait des paramètres de la matrice de Mueller pour certaines structures de chaque étude. Cette mesure permettra de connaître la part de signal artéfactuel dans la mesure réalisée en spectrophotométrie de dichroïsme circulaire. On observe que les spectres de dichroïsme circulaire confirment l'intensité et l'allure des courbes obtenues en spectrophotométrie de dichroïsme circulaire. On observe cependant un décalage vers les hautes longueurs d'onde pour l'ensemble des maximums des lobes et des passages par zéro pour les courbes extraits des matrices de Mueller par rapport au dichroïsme circulaire mesuré par spectroscopie CD.

4.3.1.4. Réflexions et diffusion des échantillons

Les structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent sont des structures très denses. Ces échantillons sont susceptibles de réfléchir et/ou de diffuser la lumière ce qui implique que la valeur de l'absorbance mesurée peut être surestimée.

C'est pourquoi la structure composée de trois couches orientées gauche de nanofils est caractérisée en spectroscopie en sphère d'intégration^(Chapitre 2.4.1.4) dans le but d'étudier la part de réflexion et de diffusion dans l'absorbance mesurée en spectroscopie classique.^{(Figure 99(a))} Ces mesures permettent de mettre en évidence une réflexion qui concerne 30% en moyenne de la lumière qui atteint l'échantillon et une diffusion qui semble anecdotique en dessous de 5% en moyenne.

Il est ainsi possible de remonter à l'absorbance réelle de l'échantillon qui est comparée avec l'absorbance mesurée en spectroscopie conventionnelle.^{(Figure 99(b))} Il est possible de distinguer 2 domaines ; $\lambda < 350$ nm et $\lambda > 350$ nm.

Pour $\lambda < 350$ nm, la réflexion et la diffusion sont négligeables ainsi l'absorbance mesurée en spectroscopie conventionnelle et celle extraite des mesures en sphère d'intégration ont une allure et une intensité relativement identique.

Pour $\lambda > 350$ nm, La diffusion est faible cependant la réflexion atteint 30% ainsi l'absorbance mesurée devient beaucoup plus intense que celle extraite des mesures en sphère d'intégration en conservant malgré tout une allure semblable.

Il a donc pu être mis en évidence que les phénomènes de réflexion et de diffusion altèrent les résultats d'absorbance pour la gamme spectrale $\lambda > 350$ nm. On observe que l'absorbance mesurée est surestimée car elle ne prend pas en compte la réflexion et la diffusion de l'échantillon. Ainsi l'absorbance mesurée est 3 fois plus grande que l'absorbance réelle.

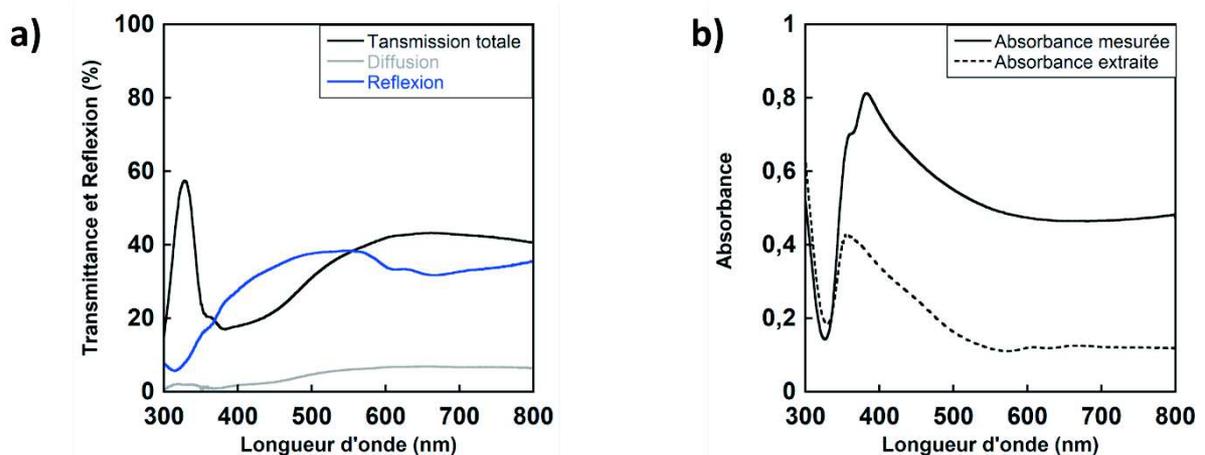


Figure 99 : (a) Mesure de la transmission, de la réflexion et de la diffusion à l'aide de la spectroscopie d'absorbance en sphère d'intégration. (b) Spectres d'absorbance de la structure gauche composée de trois couches de nanofils d'argent orientés mesurés par spectroscopie conventionnelle et extraits des mesures en sphère d'intégration.

Dans cette étude, il a pu être mis en évidence que les structures orientées composées de trois couches de nanofils d'argent sont réalisées dans le contrôle de l'homogénéité du recouvrement au sein des différentes couches. Ces structures ont été caractérisées par les mesures des paramètres de la matrice de Mueller. Les échantillons ne dépolarisant la lumière que de manière négligeable, il a été possible d'extraire leurs dichroïsmes circulaire et linéaire ainsi que leurs biréfringences linéaire et circulaire. Il a pu être mis en évidence que ces structures présentent tous ces comportements combinés.

L'étude du dichroïsme circulaire a été réalisée durant la construction d'une structure gauche et droite après le dépôt de chaque couche de nanofils d'argent. Il a pu être mis en évidence que les structures à deux et trois couches avaient les mêmes allures. Cependant dans le domaine spectral où $\lambda > 450$ nm, l'intensité du dichroïsme circulaire est plus importante pour les structures à trois couches (jusqu'à 2 fois plus intense que les structures à deux couches). Ces structures expriment un dichroïsme circulaire jusqu'à 5000 mdeg ce qui représente une valeur record par rapport à la littérature. (Chapitre 4.1.4)

Ces structures de nanofils d'argent réfléchissent particulièrement la lumière (30%). Ainsi les spectres d'absorbance de ces structures sont surestimés jusqu'à donner une absorbance trois fois plus intense que celle extraite par les mesures en sphère d'intégration.

Pour comprendre plus en détails, le lien qui existe entre la structure et le dichroïsme circulaire de ces structures, deux différentes études vont être réalisées : la première consistera à l'étude de structures orientées composées de deux couches de nanofils d'argent. L'angle d'orientation entre les deux couches sera varié ainsi que l'espacement entre les deux couches. Dans la seconde étude des structures à trois couches seront élaborées en faisant varier la densité au sein de la structure et l'espacement entre les différentes couches.

4.3.2. Etudes des structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent

La structure chirale composée de couches orientées nanofils d'argent la plus simple consiste aux dépôts successifs de deux couches de nanofils d'argent dans des directions différentes et non perpendiculaires. Pour analyser l'influence de la structure sur les propriétés de dichroïsme circulaire, l'angle entre les directions de deux couches orientées de nanofils d'argent va être varié, de même que l'espacement entre ces deux couches.

4.3.2.1. Variation de l'angle entre deux couches orientées de nanofils d'argent

Pour étudier de manière précise des structures composées de deux couches de nanofils d'argent, il est nécessaire de contrôler la densité et l'orientation de chacune des couches. Pour cela une première étude sera réalisée dans ce chapitre sur le contrôle des structures à deux couches orientées de nanofils d'argent pour ensuite réaliser l'étude des propriétés optiques

4.3.2.1.1. Contrôle de la construction des structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent

Des échantillons avec deux couches orientées de nanofils d'argent dont l'angle entre les directions d'alignement est différent ont été réalisés. L'espacement entre les deux couches correspond au dépôt couche-par-couche décrit précédemment : PEI (PSS/PAH)₅ PSS PEI. Ce dépôt représente une vingtaine de nanomètre d'épaisseur. On appelle α l'angle qui sépare les directions des deux couches de nanofils d'argent, avec une rotation dans le sens horaire (structure gauche).^(Figure 100)

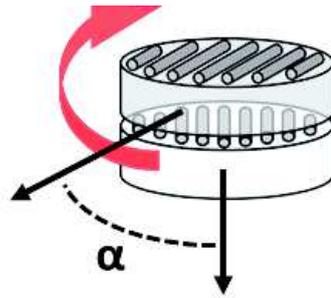


Figure 100 : Schéma d'une structure orientée gauche composée de deux couches de nanofils d'argent. Représentation de l'angle α entre les deux couches de nanofils d'argent.

Lorsque l'angle $\alpha = 0^\circ$ ou 90° la structure est achirale. C'est lorsque $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, que la structure de nanofils d'argent est chirale et possède une hélicité gauche. Lorsque $\alpha > 90^\circ$, la structure représente l'hélicité droite tel que l'angle d'hélicité droite $\alpha' = 180 - \alpha$. L'étude de l'influence de l'angle α entre les directions des deux couches est réalisée entre 0° et 90° .

Trois structures avec $\alpha = 5^\circ$, 45° et 60° , sont caractérisées par microscopie électronique.^(Figure 101) On observe que pour chacune des secondes couches, le recouvrement semble plutôt homogène et que les directions de chacune de ces couches est discernable.

Les mesures de recouvrement et d'alignement à partir des clichés de microscopie n'ont pas été réalisées ici. En effet, la différence de contraste, pas assez importante entre la première et la deuxième couche, ne permettent ni de les exclure l'une de l'autre, ni de les exclure ensemble proprement du reste de l'image. Cependant la technique utilisé précédemment,^(Chapitre 4.3.1.1) pour décrire le comportement d'un échantillon en fonction de la polarisation de la lumière, va être utilisée pour étudier l'homogénéité des couches au sein de ces structures.

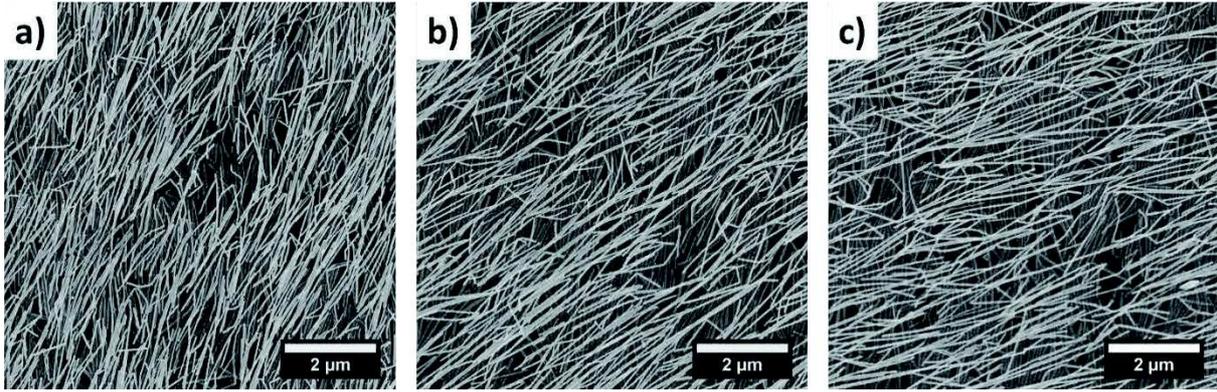


Figure 101 : Clichés de microscopie électronique à balayage de structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent avec un angle entre les deux directions de (a) 5° (b) 45° (c) 60°. (La direction de la première couche est verticale)

Les structures orientées composées de deux couches de nanofils d'argent sont caractérisées par spectroscopie sous lumière linéairement polarisée. On fixe Φ l'angle entre le plan de polarisation de la lumière et l'orientation de la première couche de la structure. Soit une structure de deux couches orientées de nanofils d'argent homogène en recouvrement avec un angle entre les deux orientations α décrit dans le sens horaire. Alors le comportement d'absorption des deux modes plasmoniques transverse et longitudinal peut être décrit par les équations suivantes : (Équation 65,67)

$$A_{2 \text{ couches trans}} = A_{trans \text{ max}} [\sin^2(\Phi) + \sin^2(\Phi + \alpha)]$$

Équation 65

$$A_{2 \text{ couches long}} = A_{long \text{ max}} [\cos^2(\Phi) + \cos^2(\Phi + \alpha)]$$

Équation 66

Grâce à ces équations, il est possible de prédire les angles Φ auquel apparaîtront les maximums d'absorbance pour chaque angle α . Ces valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues pour les échantillons élaborés. (Figure 102)

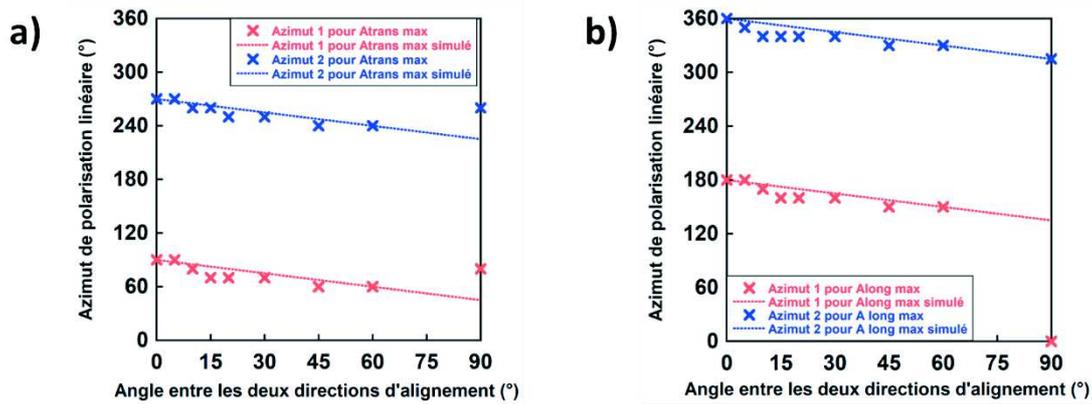


Figure 102 : Variations des valeurs d'angle de polarisation Φ correspondant aux maximum d'absorbance du mode transverse (a) et du mode longitudinal (b) en fonction de l'angle α entre les deux couches. Variations calculées pour une structure homogène en densité entre les couches (pointillé) valeurs expérimentales des structures élaborées (croix).

On observe que les valeurs mesurées correspondent aux valeurs obtenues par le calcul ce qui atteste d'un bon contrôle du recouvrement au sein des structures. On observe cependant pour les valeurs obtenues expérimentalement des structures avec deux couches perpendiculaires l'une à l'autre qu'elles sont particulièrement loin des valeurs calculées. En effet, l'absorbance mesurée pour les deux modes plasmoniques pour une structure de deux couches perpendiculaires de même recouvrement est invariante en fonction de l'angle de polarisation et la détermination des maximums d'absorbance est donc plus délicate. (Figure 103)

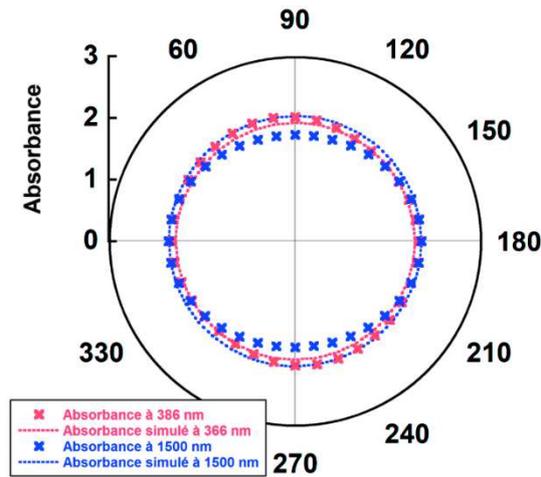


Figure 103 : Variations de l'absorbance en fonction de l'angle de polarisation Φ du mode transverse (386 nm) et du mode longitudinal (1500 nm) pour une structure composée de deux couches perpendiculaires. Absorbance calculée en pointillé et valeurs expérimentales représentées en croix.

4.3.2.1.2. Etude de l'influence de l'angle d'orientation entre les couches orientées de nanofils d'argent

Le dichroïsme circulaire de ces échantillons a été étudié à l'aide d'un spectromètre de dichroïsme circulaire.^{(Figure 104(a))} Lorsque l'angle α entre les directions d'alignement des deux couches est de 0° ou 90° la structure n'est pas chirale. Leurs spectres de dichroïsme circulaire sont très proches de zéro. Les couches n'étant pas exactement à des angles de 0° et 90° , un léger décalage angulaire entre l'orientation des couches peut être responsable de ce dichroïsme circulaire, artefactuel dans ce cas.

Les autres spectres ont la même allure avec un dichroïsme circulaire significatif. Les spectres ont trois lobes de dichroïsme circulaire : le premier est un lobe positif vers 340 nm, le second est un lobe négatif vers 390 nm et enfin le dernier est un lobe positif qui trouve un maximum vers 700 nm et décroît jusqu'à 2000 nm.

Les valeurs absolues des maximums des deux derniers lobes (390 nm et 700 nm) ont été relevés pour chaque valeur de l'angle α .^{(Figure 104(b))} Il est alors possible de suivre l'intensité du dichroïsme circulaire en fonction de l'angle entre l'orientation des deux couches. Les valeurs de dichroïsme circulaire augmentent entre 0° et 45° . Le

dichroïsme circulaire trouve son maximum à 45° pour les deux lobes. Puis entre 45° et 90° le dichroïsme circulaire décroît.

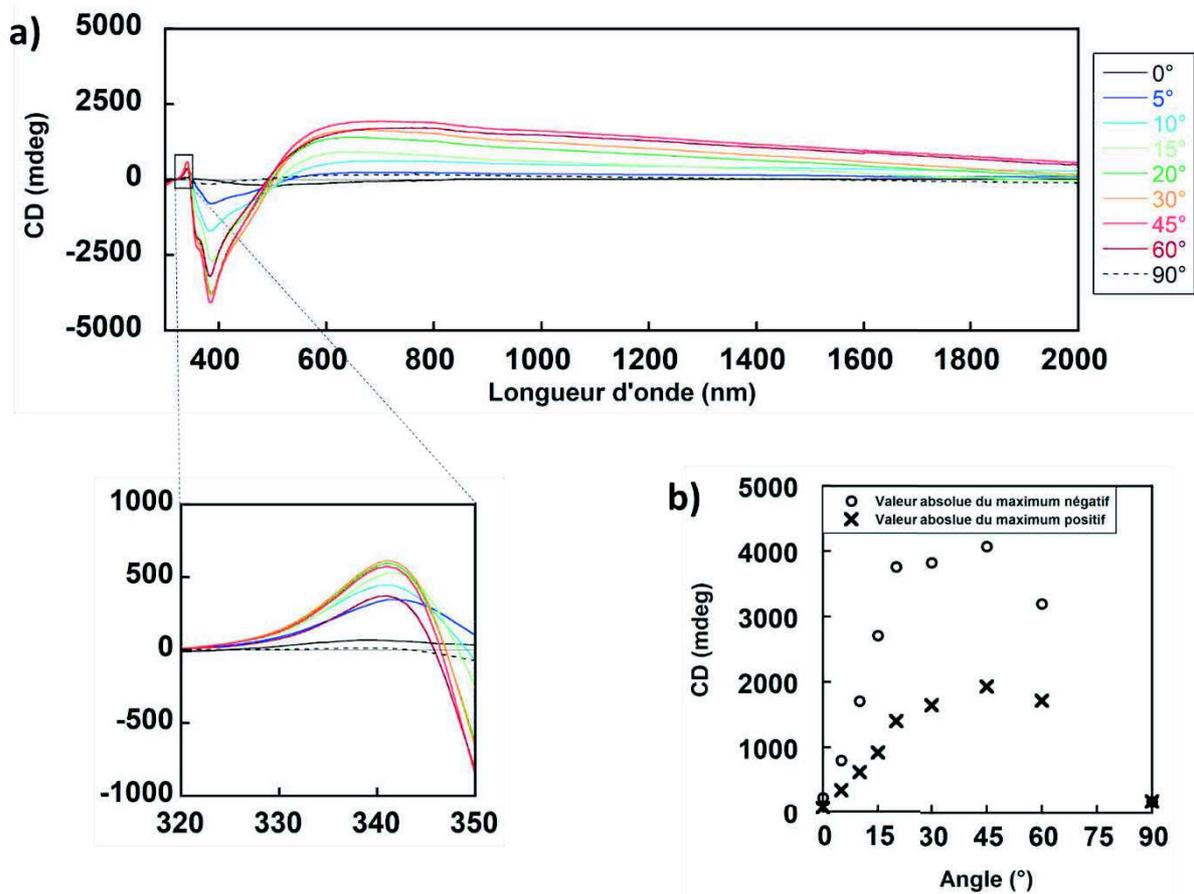


Figure 104 : (a) Spectres de dichroïsme circulaire obtenus par spectroscopie CD de structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent avec différents angles α (b) Valeurs absolues des maximums négatifs et positifs des spectres de dichroïsme circulaire en fonction de l'angle entre la direction de chaque couche.

Des mesures de matrices de Mueller ont aussi été réalisées sur ces échantillons, et le dichroïsme circulaire en a été extrait. (Figure 105) Les dichroïsmes circulaires mesuré et extrait des matrices de Mueller pour les structures avec $\alpha = 0^\circ, 15^\circ$ et 45° ont été comparés. Bien que l'allure des spectres soit différente la tendance est similaire. Les spectres ont un lobe négatif pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm et un lobe

positif pour des longueurs d'onde supérieures. Les différences observables peuvent être dues au positionnement de l'échantillon différent pour les deux mesures.

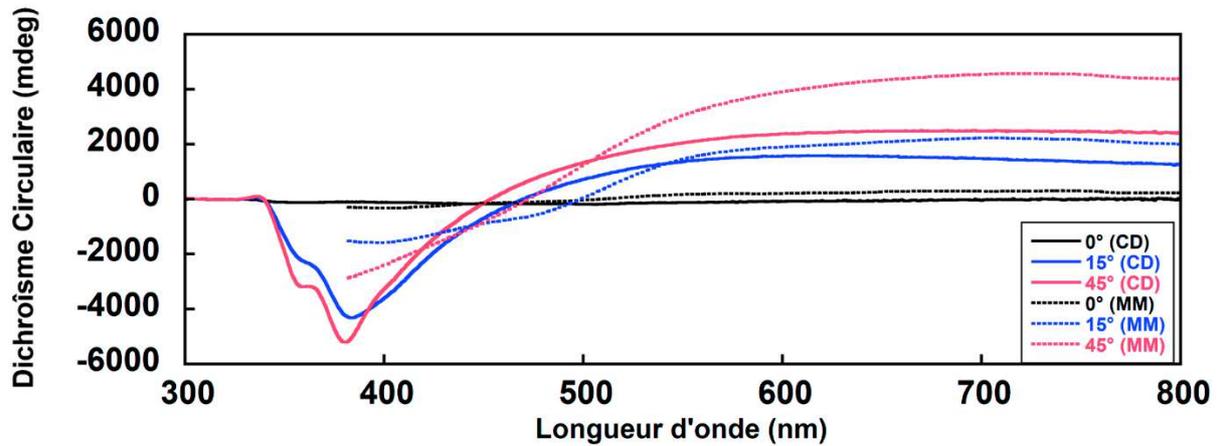


Figure 105 : Comparaison entre le dichroïsme circulaire obtenu par spectroscopie CD et celui extrait des mesures de matrice de Mueller.

Le dichroïsme circulaire de structures orientées gauche composées de deux couches de nanofils d'argent, a été décrit en fonction de l'angle d'orientation entre les deux couches. Cet angle n'a pas d'influence sur l'allure des spectres de dichroïsme circulaire. Ils décrivent deux lobes positifs vers 340 nm et 700 nm et un lobe négatif vers 380 nm. L'intensité du dichroïsme circulaire est maximale vers 45° et décroît lorsqu'il tend vers 0° et 90° correspondant aux structures achirales. Il semble ainsi que plus les structures s'éloignent de structures achirales en modifiant l'angle de direction entre les deux couches plus le dichroïsme circulaire est intense.

4.3.2.2. Variation de l'espacement entre les couches de nanofils d'argent

Dans ce chapitre, différents échantillons composés de deux couches orientées de nanofils d'argent vont être élaborés en faisant varier l'espacement entre les couches. Précédemment les couches de nanofils d'argent étaient espacées d'environ 20 nm, ce qui est inférieur au rayon des nanofils d'argent. Les deux différentes couches de nanofils d'argent étaient ainsi couplées. Certaines études récentes s'intéressent à l'influence du couplage plasmonique sur le dichroïsme circulaire des assemblages chiraux.^{166,178}

Des échantillons seront réalisés pour avoir des espacements plus grands que le diamètre des nanofils. Ainsi des échantillons auront leurs deux couches couplées et d'autres non. Cette étude a pour but d'étudier dans un premier temps si le couplage plasmonique est nécessaire pour que les échantillons expriment un dichroïsme circulaire. Puis dans un second temps d'étudier l'impact de l'espacement sur les spectres de dichroïsme circulaire.

Une méthode pour définir des espacements de tailles différentes sera décrite puis ces espacements seront mesurés. Enfin, l'étude des propriétés optiques de structures composées de deux couches de nanofils d'argent espacées par différents espacements sera menée.

4.3.2.2.1. Construction et mesure des espacements entre les couches de nanofils d'argent orientées

L'espacement le plus petit entre deux couches nécessite un empilement de couches de polymères établi durant la thèse d'Hebing Hu. Cet empilement à la séquence suivante (PEI (PSS/PAH)₅ PSS PEI) et l'ensemble des polymères est déposés par pulvérisation. Cet espacement est d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur.¹³³

Pour obtenir des espacements beaucoup plus importants, des dépôts par enduction centrifuge de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont été réalisés afin d'atteindre des distances entre les couches comprises entre 100 nm et 1000 nm.

L'empilement de polymères dans ce type de dépôts est la suivante (PEI PMMA PEI), le PEI est ici pulvérisé et le PMMA déposé par enduction centrifuge. Pour le dépôt de la seconde couche de PEI l'échantillon est nettoyé par plasma pour activer la surface et permettre à la seconde couche de PEI de se déposer sur le PMMA. Le PMMA est en solution dans un mélange composé de chloroforme et de toluène (1/1). Trois types d'enduction centrifuge différents ont pu être mise au point avec les caractéristiques suivantes;

Concentration en PMMA (% massique)	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Épaisseur mesurée (nm)
2%	6000	2000	130 ± 2
5%	8000	6000	390 ± 5
10%	8000	10000	1070 ± 30

Ces dépôts sont préalablement réalisés sur un wafer de silicium sans nanofils d'argent dans le but de réaliser une mesure ellipsométrique de l'épaisseur des couches de PMMA. (Figure 106)

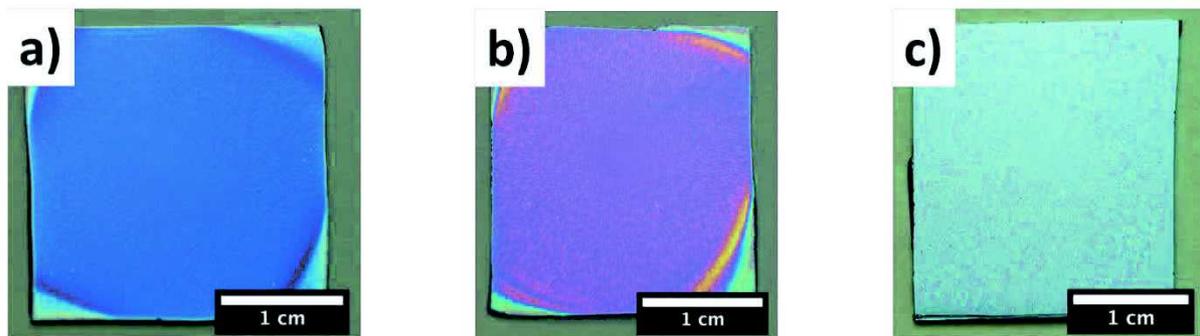


Figure 106 : Photographies de wafer de silicium sur lesquelles sont déposés des espaces de PMMA de (a) 130 nm (b) 390 nm (c) 1070 nm.

Les échantillons ainsi réalisés permettent d'observer des couleurs dues aux interférences ayant lieu entre les rayons réfléchis par l'interface PMMA/air et ceux réfléchis par l'interface PMMA/Si. Les épaisseurs de polymère mesurées par ellipsométrie sont de 130 nm, 390 nm, et 1070 nm. L'ensemble de ces espacements supérieurs à la valeur du rayon des nanofils d'argent permettent d'isoler les couches de nanofils du couplage plasmonique avec les autres couches. Ces trois espacements de PMMA ont été utilisés pour étudier l'effet de l'espacement sur une structure deux couches orientées de nanofils d'argent.

Dans le but de s'assurer que les couches de PMMA ni n'absorbent ni ne présentent un dichroïsme circulaire dans la gamme spectrale de l'étude, des dépôts similaires à ceux réalisés sur wafer de silicium ont été réalisés sur verre. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés en spectroscopie d'absorption et en spectroscopie de dichroïsme circulaire. (Figure 107) Les spectres d'absorption des différents dépôts de PMMA sont semblables à ceux des lames de verre seules. Le PMMA n'absorbe donc

pas dans la gamme comprise entre 400 nm et 2000 nm. De même les spectres de dichroïsme circulaire montrent une absence d'activité optique des dépôts. Le PMMA permet ainsi de contrôler la distance entre les différentes couches de nanofils d'argent sans absorber ni être actif optiquement.

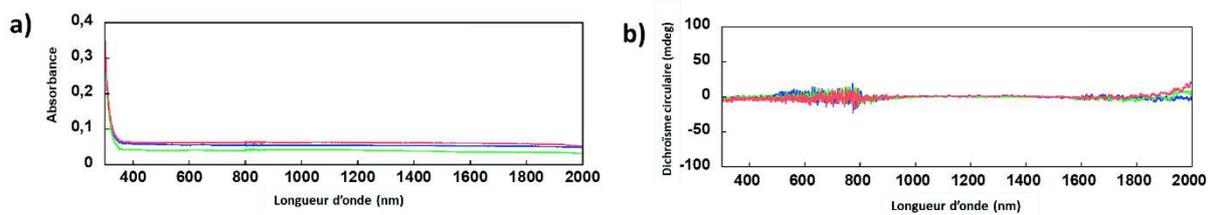


Figure 107 : Spectres (a) d'absorption des trois des différents dépôts de PMMA (en bleu : espacement de 130 nm ; en vert : 390 nm ; en rouge : 1070 nm et (b) de dichroïsme circulaire.

Pour chacun des trois types d'espacement, les structures de deux couches de nanofils d'argent sont réalisées dans le sens horaire et anti-horaire. L'angle α entre les directions des deux couches de nanofils d'argent sera dans cette étude fixée à 60° . L'ensemble des structures sont passées en spectrophotométrie CD et une des deux structures énantiomères sera mesurée en matrice de Mueller pour en extraire le spectre de dichroïsme circulaire.

Les échantillons sont construits sur lame de verre par la séquence de dépôts suivants (PEI Ag PEI PMMA PEI Ag), les dépôts de polymères sont réalisés de la même manière que pour les échantillons réalisés précédemment sur wafer de silicium. Les nanofils d'argent sont déposés par pulvérisation à incidence rasante.

Dans le but de connaître précisément la distance entre la première et la seconde couche, des mesures ont été réalisées sur des clichés de microscopie électronique d'échantillon gravé par sonde ionique focalisée (FIB).^(Figure 108) La couche supérieure des nanofils d'argent est métallisée avec une couche d'or de 20 nm d'épaisseur pour permettre d'imager ces structures. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) par E. Devaux.

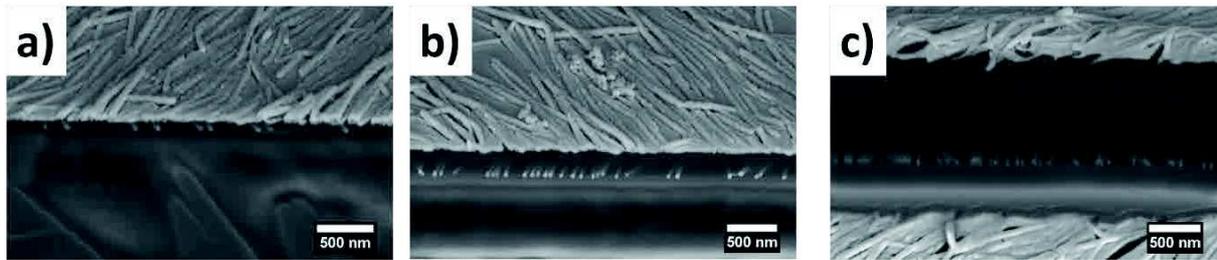


Figure 108 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une structure de deux couches orientées de nanofils d'argent gravé à l'aide d'une sone ionique focalisée (FIB) avec des espacements entre les deux couches de (a) 44 nm (b) 210 nm (c) 977 nm.

Grâce au FIB, il est possible de creuser au sein d'un film et de mesurer l'espacement entre les couches de nanofils d'argent sur les clichés de microscopie électronique. Les espacements mesurés sont dans l'ordre croissant de $44 \pm 3,5$ nm, 210 ± 15 nm, 977 ± 22 nm.

FIB/SEM	Ellipsométrie
44 nm	130 nm
210 nm	390 nm
917 nm	1070 nm

En comparant ces valeurs obtenues, aux valeurs d'épaisseur mesurées par ellipsométrie pour le dépôt des couches de PMMA seul, on constate que les valeurs d'espacement mesurées par FIB sont inférieures. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que le dépôt de PMMA a lieu sur une couche de nanofils d'argent, plutôt qu'une surface plane et que le PMMA a été nettoyé par plasma. Bien que les valeurs des espacements avec les nanofils d'argent semblent inférieures à celles sans nanofils, l'augmentation de l'espacement en fonction des paramètres d'enduction centrifuge suit la même tendance pour les deux systèmes. Enfin, les valeurs mesurées par FIB permettent d'être dans les cas où le couplage plasmonique sera faible (44 nm) et inexistant (390 nm et 1070 nm) entre les deux couches de nanofils.

4.3.2.2.2. Etude du dichroïsme circulaire en fonction de l'espacement entre les couches orientées de nanofils d'argent

Les échantillons des structures droite et gauche composées de deux couches orientées de nanofils d'argent avec un espacement de 44 nm sont caractérisés optiquement. Tout d'abord, les mesures de dépolarisation calculées à partir de la matrice de Mueller indiquent pour l'ensemble de ces échantillons que la dépolarisation est faible et permet ainsi d'extraire des valeurs de dichroïsme circulaire à partir des mesures de polarimétrie de Mueller.

Les états de polarisations transmis en fonction d'état de polarisation incidente sont représentés en sphère de Poincaré^(Figure 109) pour les structures ayant un espacement entre les couches de 44 nm, 210 nm et 917 nm.

On observe que les points correspondants aux états de polarisation linéaire et circulaire incident à l'échantillon, prennent des valeurs de polarisation pour la lumière transmise divergente à la polarisation initiale. Ainsi on sait que ces structures de deux couches de nanofils d'argent altèrent la polarisation de la lumière incidente. De plus il est possible d'observer que la lumière dépolarisée prend une polarisation qui est fonction de la longueur d'onde. Il est malgré tout possible d'établir le dichroïsme circulaire de ces échantillons et d'étudier le comportement optique global des échantillons.

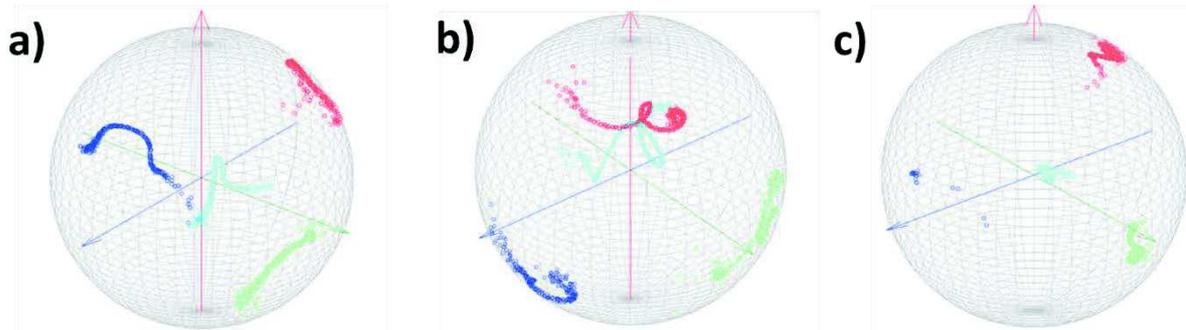


Figure 109 : Sphères de Poincaré représentant l'état de polarisation du faisceau transmis pour différents états de polarisation incidente pour les structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent avec un écart de directions de 60° et un espacement de (a) 44 nm, (b) 210 nm et (c) 917 nm. L'azimut de polarisation linéaire est égale à 0° lorsqu'il se confond avec la direction de la dernière couche. Les différents points représentent les différentes longueurs d'ondes pour les polarisations incidente (en rouge) circulaire droite, (en bleu) linéaire à 0° , (en vert) linéaire 45° et (en cyan) la lumière dépolarisée.

Le dichroïsme circulaire des structures avec différents espacements entre les couches de nanofils d'argent a été mesuré. Les structures droites et gauches se caractérisent par des signaux de dichroïsme circulaire symétrique par rapport à l'axe des abscisses sur l'ensemble de la gamme spectrale. (Figure 110) Il est possible d'observer que l'ensemble des spectres possèdent un lobe ayant un maximum vers 380 nm. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorbance du mode transverse des nanofils d'argent.

On observe que lorsque l'espacement augmente entre les deux couches de nanofils d'argent l'allure du dichroïsme circulaire sur la gamme spectrale entre 400 nm et 2000 nm est modifiée. Ces différentes structures ont malgré tout en commun le fait d'avoir deux lobes de signes opposés avant et après une certaine longueur d'onde : 700 nm, 550 nm et 600 nm pour les espacements respectifs de 44 nm, 210 nm et 917 nm.

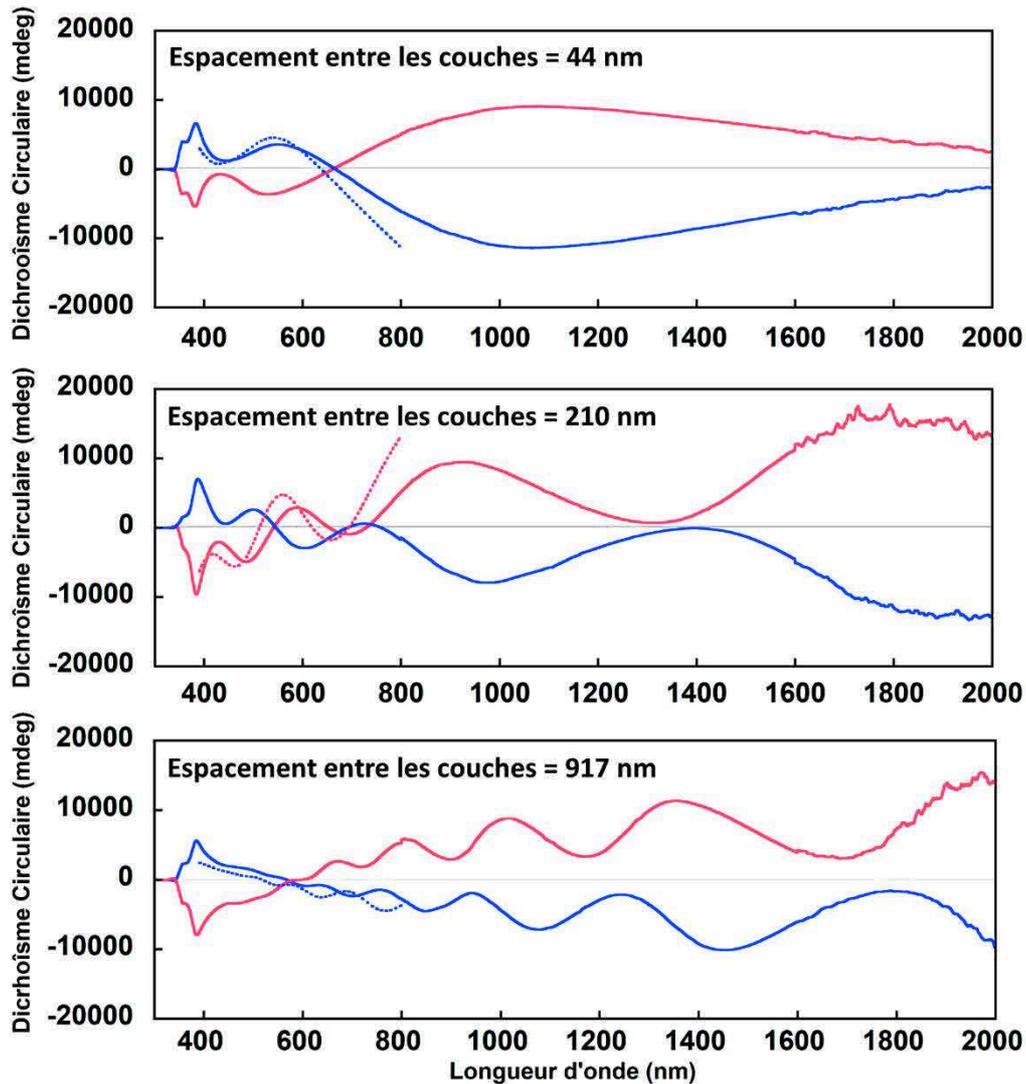


Figure 110 : Courbes de dichroïsme circulaire des structures gauches (en rouge) et droites (en bleu) composées de deux couches orientées de nanofils d'argent en fonction des différents espacements entre les deux couches. Les courbes en pointillés représentent le dichroïsme circulaire extrait des matrices de Mueller (l'angle entre les directions des deux couches est de 60°).

L'allure des courbes semble décrire des oscillations dont la période diminue avec l'augmentation de l'espacement entre les couches. Cette tendance ressemble à un phénomène d'interférence. En effet lorsqu'un phénomène d'interférence se produit au sein d'un film, il est observable en spectroscopie d'absorption sous la forme d'oscillation. Une relation relie l'épaisseur ep de ce film d'indice de réfraction n_e à la période des oscillations en fréquence.^{179,180} Il est ainsi possible d'exprimer l'épaisseur ep d'un film en mesurant les longueurs d'onde caractéristiques d'une période (λ_n, λ_{n+1}) et en connaissant l'indice de réfraction n_e du milieu. (Équation 67)

$$ep = \frac{1}{2n_e \left[\left(\frac{1}{\lambda_n} \right) - \left(\frac{1}{\lambda_{n+1}} \right) \right]}$$

Équation 67

Cette expression décrit que lorsque l'épaisseur d'un film augmente, la période des oscillations décroît. Bien qu'ici, il s'agisse dans notre cas de dichroïsme circulaire, le phénomène oscillatoire diminue sa période en fonction de l'épaisseur de couche comme c'est le cas dans le cas d'interférence en absorbance.

Le dichroïsme circulaire de ces structures a des maximums qui peuvent atteindre une valeur absolue comprise entre 10 000 mdeg et 20 000 mdeg. L'allure et l'intensité des courbes sont confirmées par le dichroïsme circulaire extrait des mesures de matrices de Mueller. Ces valeurs sont records dans la littérature et peuvent être ajustables à une longueur d'onde spécifique en contrôlant l'espacement entre les couches.

Les oscillations observées pour l'espacement de PMMA en dichroïsme circulaire sont aussi observables sur les spectres de spectroscopie d'absorption. (Figure 111) Les courbes d'absorbance des structures droites et gauches pour les différents espacements entre les couches possède un pic vers 380 nm correspondant au mode plasmonique transverse des nanofils d'argent. Cependant on observe une oscillation sur la pente ascendante du mode longitudinal entre 800 nm et 2000 nm.

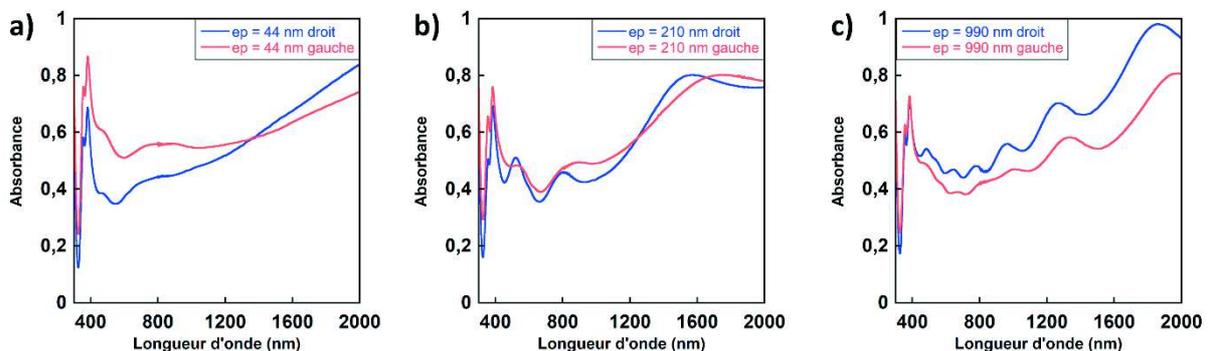


Figure 111 : Spectres d'absorption des structures gauches et droites de deux couches de nanofils d'argent orientées avec 60° d'écart entre les directions avec un espacement de (a) 44 nm (b) de 210 nm et (c) de 990 nm.

Il est possible de mesurer pour les structures ayant un espacement entre les couches de 210 nm et de 917 nm au moins une période du phénomène d'oscillation. Ainsi il est possible de réaliser une mesure d'épaisseur pour chaque type d'échantillon.^(Équation 67) On fixe l'indice de réfraction du milieu n_e à 1,49.

Dans le cas des échantillons avec un espacement de 210 nm deux périodes ont permis de réaliser la mesure et dans le cas de l'espacement de 917 nm deux périodes ont été utilisées pour la structure gauche et quatre pour la structure droite. Une fois mesurées les valeurs sont moyennées et les écartypes sont définis.

On obtient des valeurs beaucoup plus grande par cette méthode que par la méthode microscopique. L'espacement intermédiaire est mesuré aux alentours de 530 nm et l'espacement le plus grand aux alentours de 1300 nm. Cette différence de résultat est sans doute due à l'utilisation de l'indice de réfraction du PMMA qui ne représente pas correctement l'échantillon et induit ainsi une erreur certaine. De plus le faible nombre d'oscillation et leur faible intensité apporte beaucoup d'erreur aux résultats.

Mesures par ellipsométrie (nm)	Mesures par Microscopie (nm)	Mesures par Interférences (nm)
130	44 ± 3	-
		-
390	210 ± 16	520 ± 34
		531 ± 133
1070	917 ± 22	1299 ± 54
		1377 ± 5

Les mesures réalisées par ellipsométrie sont réalisées sur des échantillons ne comprenant pas de nanofils d'argent, elles permettent juste de donner une valeur de l'épaisseur des dépôts de PMMA sur un substrat plat par enduction centrifuge. Les mesures réalisées par l'étude des interférences se confrontent à l'inhomogénéité de la structure composée de nanofils d'argent et de polymère qui rend complexe l'accès à l'indice de réfraction du dépôt multicouche. La mesure réalisée par microscopie bien que ponctuelle dans l'espace donne une valeur plus précise que toute autre méthode développé ici. Dans l'idéal, il aurait fallu étudier différentes zone de l'échantillon pour établir une statistique cependant l'acquisition d'un mesure en FIB est longue.

Dans ce chapitre, il a pu être mis en évidence le contrôle de l'espacement entre deux couches de nanofils d'argent à l'aide d'enduction centrifuge de PMMA au sein d'un film. Après avoir prouvé que les dépôts de PMMA n'absorbent et ne génèrent pas de dichroïsme circulaire dans la gamme spectrale de cette étude, l'influence de l'espacement entre les deux couches orientées de nanofils d'argent avec un écart des directions de 60° a été caractérisée.

Plus l'espacement augmente plus on observe un phénomène d'oscillation à la fois en absorption et en dichroïsme circulaire. Les valeurs maximales de dichroïsme circulaire apparaissent à des longueurs d'onde qui dépendent de l'épaisseur de la couche de PMMA. Ainsi les longueurs d'onde des maximums de dichroïsme circulaire peuvent être variées en contrôlant l'épaisseur de PMMA entre les deux couches de nanofils d'argent. Ce phénomène a déjà été étudié en simulation et l'idée de piloter l'intensité maximal du dichroïsme circulaire y avait été énoncé.¹⁸¹ Ces échantillons permettent d'accéder à des valeurs de dichroïsme circulaire allant jusqu'à 15 000 mdeg qui sont les plus importantes obtenues pour ce système.

Malgré tout cette étude ne permet pas d'obtenir des structures n'ayant pas un effet polarisant. C'est pourquoi dans le chapitre suivant des structures composées de trois couches permettront de sommer les effets de polarisations linéaires de sorte de prévenir le changement de polarisation par transmission de la lumière au sein des structures.

4.3.3. Etudes des structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent

Dans ce chapitre, des structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent vont être étudiées. Dans un premier temps, l'homogénéité du recouvrement au sein des trois couches sera vérifiée par spectroscopie d'absorption. Une série d'échantillons sera réalisée pour étudier l'influence du recouvrement au sein des couches de nanofils d'argent. Enfin deux différents espacements seront comparés pour voir si l'influence de l'espacement est la même pour deux que pour trois couches de nanofils d'argent. La dépolarisation et la polarisation des échantillons seront

discutées pour définir la validité des valeurs de dichroïsme circulaire obtenues par matrice Mueller.

4.3.3.1. Etude de l'influence du recouvrement au sein des couches orientés de nanofils d'argent

Dans ce chapitre, une étude est réalisée sur l'impact du recouvrement au sein de structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent. Dans un premier temps, une étude sera menée sur le contrôle de l'homogénéité du recouvrement au sein des couches de nanofils d'argent, puis les propriétés optiques de ces structures seront mesurées.

Pour étudier l'influence du recouvrement sur le dichroïsme circulaire, la pulvérisation des nanofils d'argent sera réalisée avec des durées différentes. Ainsi les durées de pulvérisation seront identiques pour chaque couche d'un échantillon. Plusieurs échantillons seront réalisés avec des durées de pulvérisation entre 10 et 200 secondes. Les différentes structures sont réalisées puis étudiées en spectroscopie d'absorption sous lumière polarisée dans le but d'établir si les couches sont homogènes en recouvrement. Dans le cas de structures à trois couches homogènes avec un écart de 60° entre les directions de deux couches consécutives, l'absorbance à une longueur d'onde donnée ne devrait pas dépendre de la polarisation de la lumière incidente. (Figure 93)

Les mesures d'absorbance en fonction de l'angle de polarisation entre la direction d'alignement et le plan de polarisation linéaire de la lumière sont réalisées. Les cas pour une pulvérisation de 10 secondes et 50 secondes ont été décrits pour illustrer les résultats obtenus pour l'ensemble des structures. (Figure 112)

Pour la structure réalisée avec un temps de pulvérisation de 10 secondes l'absorbance du mode plasmonique transverse varie de 0,25 à 0,40 et l'absorbance du mode plasmonique longitudinal varie de 0,25 à 0,35 en fonction de Φ . (Figure 112(a)) Pour la structure réalisée avec un temps de pulvérisation de 50 secondes l'absorbance pour les modes transverse et longitudinale en fonction de l'azimut de la lumière

polarisée entre 0,4 et 0,8. (Figure 112(b)) Ces variations attestent d'une certaine inhomogénéité au sein de films multicouches de nanofils d'argent.

Cependant la quantité globale de nanofils d'argent dans l'ensemble des structures croît avec le temps de pulvérisation ce qui permet malgré tout d'étudier l'influence de la population de nanofils d'argent au sein d'une structure.

Les structures réalisées avec des pulvérisations de 200 secondes s'affranchissent de la différence de dépôt entre la première couche et celles qui suivent. Cependant dans le cas de durée inférieur, la durée de pulvérisation ne dépasse pas celle nécessaire pour réaliser un dépôt maximal pour une monocouche. Il serait donc nécessaire d'ajuster les trois durées de pulvérisation pour que la structure soit homogène.

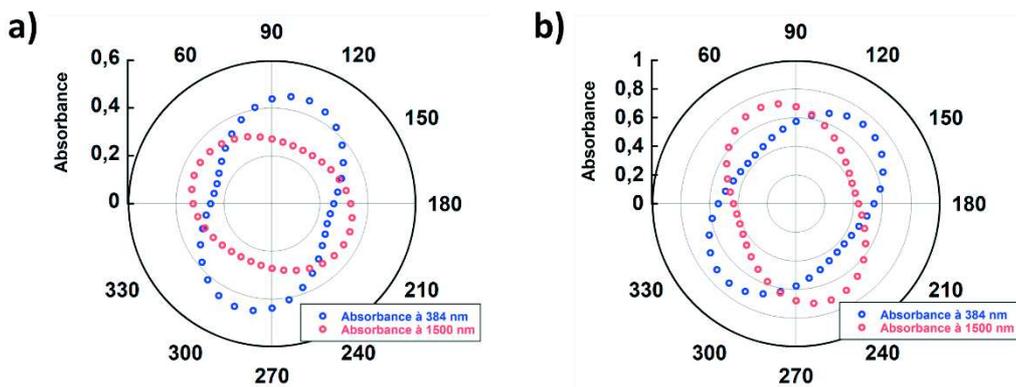


Figure 112 : Variations de l'absorbance à 384 nm et 1500 nm de structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent avec un écart de 60° horaire entre les directions d'alignement dans le sens de construction. La durée des pulvérisations est de (a) 10 secondes et de (b) 50 secondes.

Cinq structures gauches composées de trois couches orientées de nanofils d'argent ont été élaborées avec des durées différentes de pulvérisations de la solution de nanofils d'argent. L'étude du dichroïsme circulaire de ces structures a été réalisée. (Figure 113)

Les structures partagent les mêmes tendances avec un lobe négatif autour de la longueur d'onde d'absorbance plasmonique transverse (380 nm) puis un lobe positif jusqu'à 800 nm avec un passage par zéro vers 460 nm. L'intensité du dichroïsme circulaire augmente avec la durée de pulvérisation des nanofils d'argent pour le dépôt des couches orientées. Ainsi plus les couches de nanofils sont denses plus le

dichroïsme circulaire est important. Cette augmentation des propriétés de dichroïsme circulaire semble atteindre un plateau car les spectres des échantillons dont les pulvérisations des nanofils durent 100 secondes et 200 secondes sont quasiment similaires.

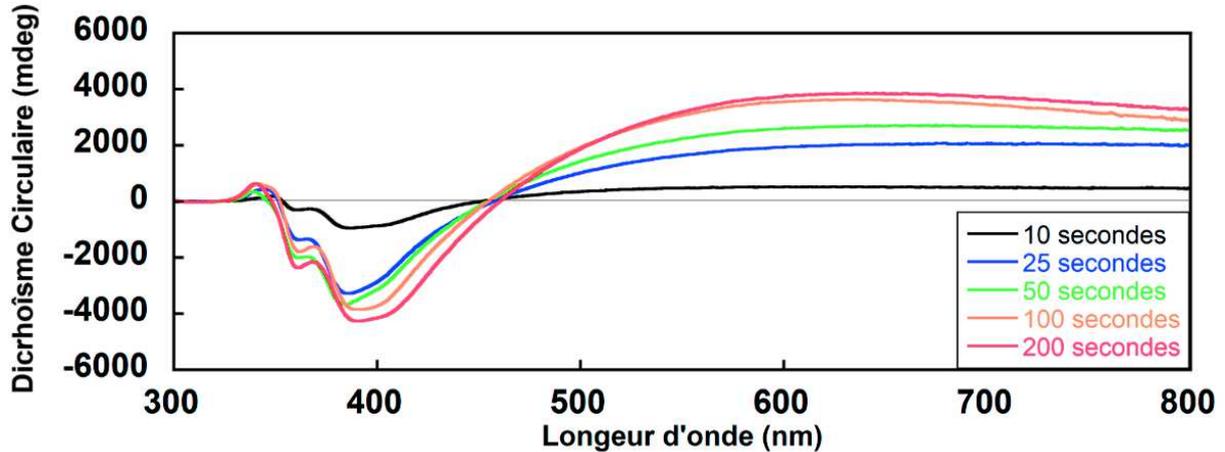


Figure 113 : Dichroïsme circulaire de structures gauches composées de trois couches orientées de nanofils d'argent avec 60° d'écart entre les différentes couches consécutives avec des durées différentes de pulvérisations.

Ces mesures de dichroïsme circulaire ont été complétées par des mesures de matrice de Mueller dont il a été possible d'extraire le dichroïsme circulaire.^{(Figure 114(a))} Les spectres extraits de matrice de Mueller ont un décalage vers les grandes longueurs d'onde comparativement aux mesures spectroscopiques obtenues, cependant le comportement global est identique. L'intensité du dichroïsme circulaire est deux fois plus grande pour le dichroïsme circulaire extrait des matrices de Mueller dans le cas de la pulvérisation de 50 secondes et 100 secondes.

Bien qu'il existe des différences importantes entre les deux dichroïsmes circulaires obtenus pour chaque structure, la valeur du maximum de dichroïsme circulaire pour le lobe positif vers 700 nm, croit dans les deux différentes mesures lorsque le temps de pulvérisation augmente.

Les maximums des lobes positifs de chaque courbe ont été représentés en fonction de la durée de pulvérisation des nanofils d'argent pour chaque dépôt et pour les deux mesures de dichroïsme circulaire. (Figure 114(b)) Ces mesures permettent de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité de dichroïsme circulaire lorsque la durée de pulvérisation est augmentée. Cette augmentation atteint bien un plateau vers 100 secondes de pulvérisation.

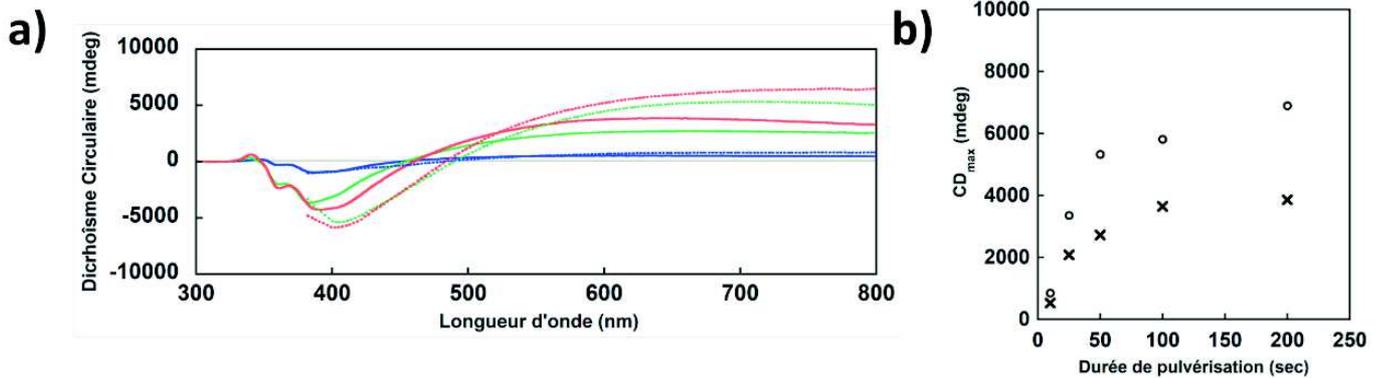


Figure 114 : (a) Dichroïsme circulaire (en plein) mesuré par spectroscopie CD et (en pointillé) extrait des mesures de matrice de Mueller pour les structures avec des durées de pulvérisation de (bleu) 10, (vert) 50 et (rouge) 100 secondes b) Variations des maximums de dichroïsme circulaire mesurés par spectrophotomètre de dichroïsme circulaire (croix) et extrait des mesures de Matrice de Mueller (ronds)

Pour analyser comment évolue le dichroïsme circulaire en fonction de la quantité de nanofils présent dans la structure on s'intéresse à l'évolution du facteur g en fonction de la durée de pulvérisation des dépôts de nanofils d'argent. (Figure 115) Il est possible de calculer le facteur g tel que suit :

$$facteur\ g = \frac{\Delta A}{A} = \frac{4}{\ln 10} * \frac{\pi}{180} * 1000 * [\theta]$$

Équation 68

On observe que le facteur g augmente jusqu'à une durée de pulvérisation de 50 secondes, et qu'il diminue si la durée est plus longue. Ainsi à 50 secondes de pulvérisation, la structure à trois couches possède le meilleur compromis entre l'intensité du dichroïsme circulaire et absorbance faible.

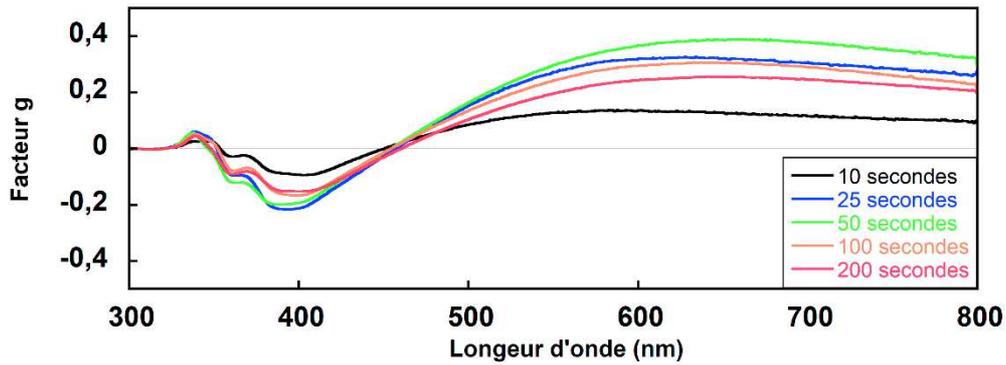


Figure 115 : Evolution du facteur g au sein de structures chirales gauches en fonction des différentes durées de pulvérisation utilisées pour le dépôt des couches orientées de nanofils d'argent

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence que l'intensité du dichroïsme circulaire augmente avec la densité au sein des couches de nanofils d'argent. Au-delà d'une certaine quantité de nanofils au sein des couches, le dichroïsme circulaire atteint une valeur maximale pour des structures à trois couches. Bien que le contrôle de l'homogénéité du recouvrement ne soit pas obtenu, il a été possible d'observer que le taux de recouvrement dans cette étude n'a pas d'influence sur la position des lobes de dichroïsme circulaire.

4.3.3.2. Etude de l'influence de l'espacement entre les couches

Dans ce chapitre une étude sera menée sur l'influence de l'espacement au sein de structure chirale composée de trois couches orientées de nanofils d'argent avec 60° d'écart entre les directions consécutives des couches. Deux structures sont comparées, une avec un espacement minimal composé de l'empilement polymère à la séquence suivante (PEI (PSS/PAH)₅ PSS PEI) et une autre avec l'espacement de PMMA réalisé pour obtenir une épaisseur de 44 nm. Les deux autres espacements n'ont pas pu être réalisés car lors du dépôt du deuxième espacement, il se produit une délamination de la seconde couche de nanofils d'argent. Ces deux dépôts nécessitent des accélérations importantes lors de l'enduction centrifuge, ne permettant pas de préserver le film construit avant le dépôt.

Les comportements optiques des structures gauches et droites ont été mesurés en spectroscopie de dichroïsme circulaire. (Figure 116) Les structures gauche et droite pour chaque espacement sont symétrique par rapport à l'axe des abscisses. L'ensemble des spectres de dichroïsme circulaire sont composés de deux lobes aux signes opposés.

Pour les structures avec un espacement minimal, le premier lobe se trouve vers 390 nm et le second lobe vers 650 nm. Pour les structures avec un espacement autour de 44 nm, le premier lobe se trouve vers 500 nm et le second vers 850 nm.

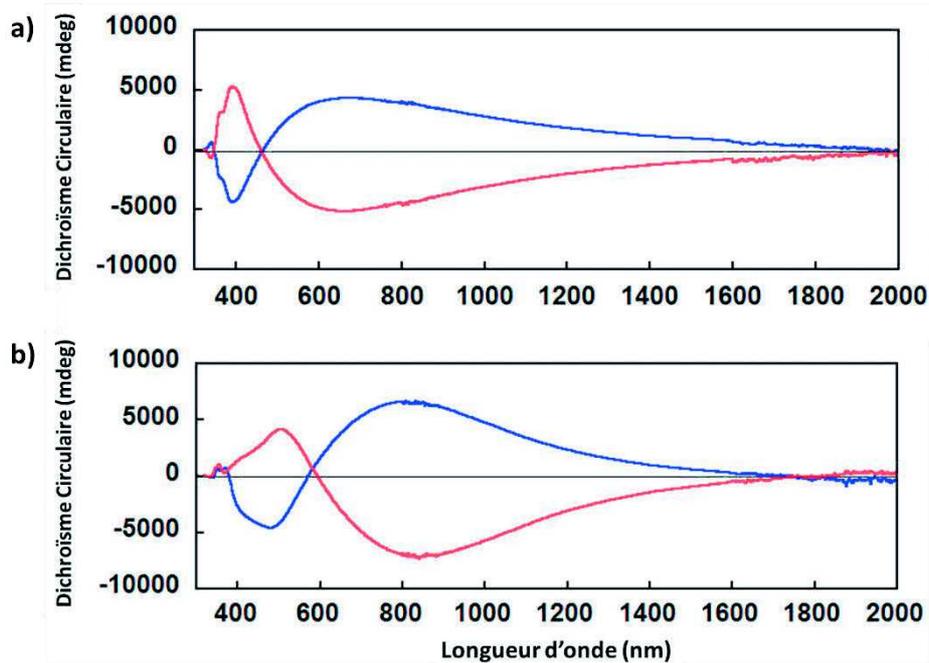


Figure 116 : Dichroïsme circulaire des structures gauches et droites composées de trois couches orientées de nanofils d'argent avec un espacement d'environ (a) 20 nm et (b) 40 nm.

L'étude des éléments de la matrice de Mueller de ces structures a permis d'extraire une mesure du dichroïsme circulaire permettant de confirmer celle obtenue à l'aide du spectrophotomètre de dichroïsme circulaire. Pour l'ensemble des structures les allures et les intensités des spectres sont similaires, confirmant ainsi les résultats présentés précédemment.

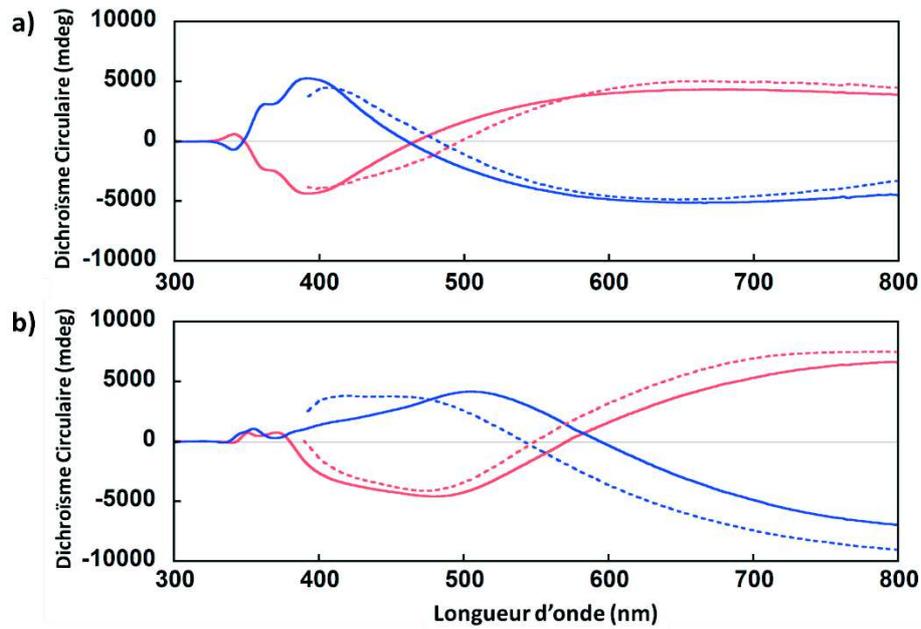


Figure 117 : Dichroïsme Circulaire mesurés par spectroscopie (plein) et extrait des matrices de Mueller (pointillé) des structures gauches (rouge) et droites (bleu) de structures composées de trois couches orientées de nanofils d'argent avec 60° d'écart entre les directions des orientations consécutives avec un espacement d'environ (a) 20 nm et (b) 40 nm.

Dans ce chapitre il a pu être mis en évidence, que l'espacement joue un rôle important dans le comportement optique des structures chirales composées de trois couches de nanofils d'argent orientées. Cette tendance a pu être confirmée par des mesures de matrice de Mueller. Bien que l'espacement ait une influence sur la position des lobes positif et négatif en dichroïsme circulaire sur ces différentes structures, il est difficile de prédire si ce comportement est dû à des interférences au sein de la structure comme décrit dans le cas des structures à deux couches. Cependant l'effet est clairement illustré et permet de contrôler la gamme spectrale des maximums de dichroïsme circulaire. Il est ainsi possible avec ces deux structures d'avoir un dichroïsme circulaire supérieur à 2000 mdeg sur l'ensemble de la gamme spectrale du visible.

4.4. Introduction d'un colorant achiral au sein de structure chiral de nanofils d'argent orientés

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'introduction d'un colorant achiral au sein d'une structure composée de trois couches orientées de nanofils d'argent. Les travaux de T. Ebbesen et son groupe ont permis de mettre en évidence le changement des niveaux d'énergie d'un système moléculaire en le plaçant au sein d'une cavité entre deux miroirs d'argent (cavité Fabry-Perot).^{182,183} Cette modification se produit lorsqu'un couplage fort s'effectue entre le mode de résonance de la cavité et le mode d'absorption du système moléculaire. Ce couplage se manifeste par une séparation du pic d'absorbance du système moléculaire en deux pics distincts.

Dans le cas des structures composées de nanofils d'argent, nous avons vu précédemment que les couches de nanofils d'argent présentaient une réflexion importante.^{(Figure 99(a))} L'idée de ce chapitre est, dans la même optique que le couplage entre une cavité Fabry-Perot et un système moléculaire, d'étudier s'il peut exister un couplage entre la structure de nanofils d'argent et un colorant achiral qui permettent d'induire un comportement chiro-optique au colorant.

4.4.1. Modification du signal de dichroïsme circulaire de structures chirales de nanofils d'argent

Le colorant choisi pour cette étude est le 5,5',6,6'- tetrachloro- 1,1'-diethyl -3,3'-di(4-sulfobutyl) – benzimidazolocarboyanine (TDBC).^{(Figure 118(a))} Ce colorant peut s'assembler sous forme de « J-aggregate », il possède une bande d'absorption entre 450 et 550 nm à l'état monomère, et la formation de J-agrégat permet d'obtenir une bande d'absorption fine et intense à 590 nm.^{(Figure 118(b))} Cette bande d'absorbance du J-agrégat est contenu dans la gamme spectrale du maximum de dichroïsme circulaire pour les structures aux espacements de 20 nm.

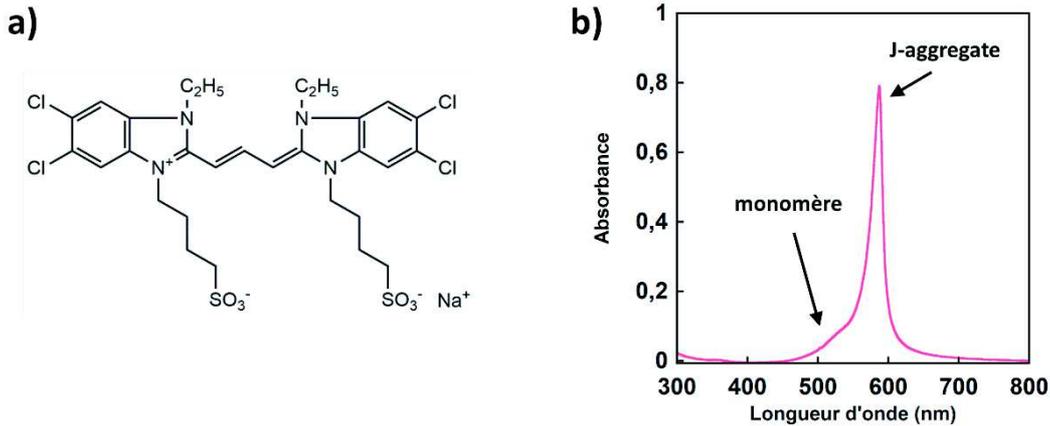


Figure 118 : (a) Formule semi-développée du TDBC (b) Spectre d'absorption d'un film multicouche à la composition suivante (PEI PSS (PAH/TDBC)₃).

Pour déposer des couches de TDBC au sein des structures chirales, l'alternance PAH/TDBC s'est avérée la plus efficace pour obtenir des dépôts denses. En déposant le TDBC par trempage avec une solution d'une concentration de 0,05 mol/L sur des couches de PAH, un échantillon avec la séquence suivante de dépôts (PEI PSS (PAH/TDBC)₃) a permis d'obtenir un pic d'absorption vers 590 nm du même ordre de grandeur que l'absorbance des nanofils d'argent dans une structure à trois couches.

Dans un premier temps, des mesures de dichroïsme circulaire ont été réalisées pour la structure uniquement composée de polymère et des trois couches de TDBC et pour une structure où ces dépôts de TDBC sont introduits au sein d'une structure chirale gauche de trois couches de nanofils d'argent orientées. Cette dernière structure est élaborée selon la séquence de dépôts suivante (PEI Ag [PEI PSS (PAH/TDBC)₃ (PSS/PAH)₄ PSS PEI Ag]₂).

On observe que lorsque le TDBC fait partie d'un film simplement constitué de polymères ce film ne présente pas de dichroïsme circulaire, comme attendu pour cette molécule achirale. Or lorsque le TDBC est présent au sein d'une structure chirale de nanofils d'argent, une diminution du signal de dichroïsme circulaire est observable à la longueur d'onde d'absorbance du TDBC. (Figure 119)

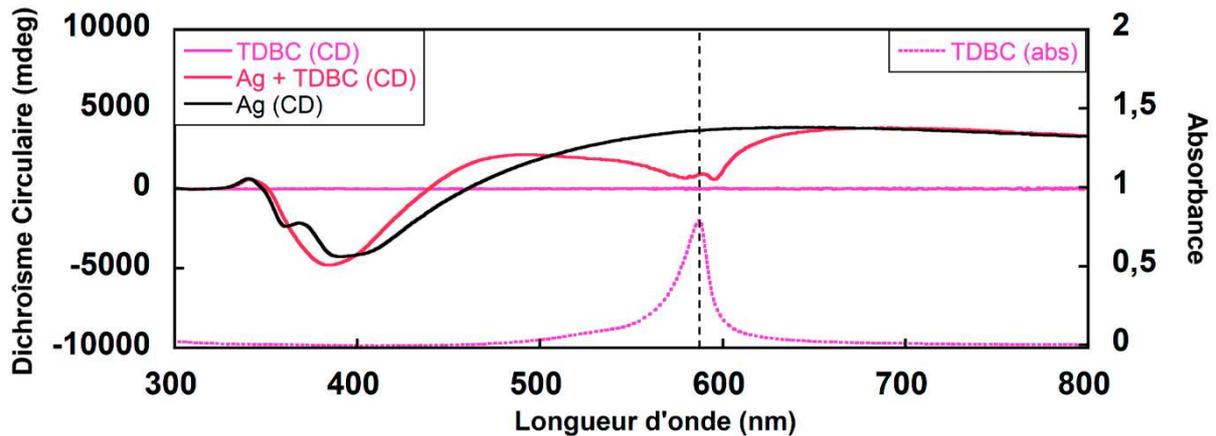


Figure 119 : Spectres de dichroïsme circulaire de trois différentes structures : une Structure orientée gauche composée de trois couches orientées de nanofils d'argent (noir), une structure composée de 3 couches de TDBC (rose) et une structure contenant six couches de TDBC au sein d'une structure orientée gauche de nanofils d'argent (rouge). Le spectre d'absorbance du film de polymères contenant uniquement du TDBC est aussi présenté dans ce graphique.

La présence du TDBC semble altérer de manière moins importante la gamme spectrale entre 350 nm et 500 nm. Cependant L'allure du spectre de dichroïsme circulaire de ces deux structures est légèrement différente dans cette gamme spectrale. Cet écart peut être dû à la distance entre les couches de nanofils d'argent qui est légèrement différente. Un nombre important de dépôt de polymères ayant été inséré pour l'insertion du TDBC.

Il est clairement mis en évidence qu'un changement du dichroïsme circulaire à la longueur d'onde d'absorbance du TDBC survient lorsqu'il est introduit au sein d'une structure chirale de nanofils d'argent. De plus l'absence d'activité optique du TDBC seul, prouve que ce changement du dichroïsme circulaire au sein des structures chirales est dû à la présence commune de la structure chirale et du colorant achiral.

4.4.2. Etude de la modification de dichroïsme circulaire lors de la construction des structures chirales

Dans le but d'étudier l'effet du TDBC sur la signature de dichroïsme circulaire d'une structure chirale de nanofils d'argent, trois différentes structures ont été étudiées. Une monocouche orientée de nanofils d'argent a été recouvert de trois couches de TDBC par la séquence suivante (PEI Ag PEI PSS (PAH/TDBC)₆).

Le second échantillon consiste à une structure chirale composée de deux couches orientées de nanofils d'argent contenant du TDBC dont la séquence de dépôt est la suivante (PEI Ag PEI PSS (PAH/TDBC)₆ PEI Ag) Cet échantillon représente la première structure chirale accessible par la pulvérisation de couches orientées de nanofils d'argent. La dernière correspond à la structure chirale de trois couches contenant du TDBC étudiées précédemment.^(Figure 119) Le dichroïsme circulaire de ces structures a été mesuré par spectroscopie et a été extrait des mesures de matrice de Mueller.^(Figure 120)

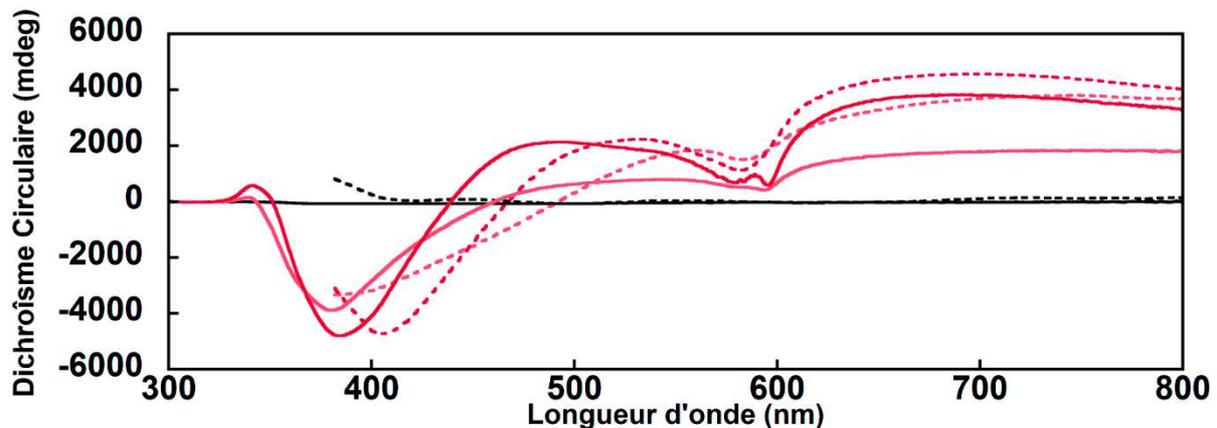


Figure 120 : Dichroïsme circulaire (plein) mesuré par spectroscopie et (pointillé) extrait de matrice de Mueller de structures de nanofils d'argent orientées contenant des dépôts de TDBC : (en noir) une monocouche de nanofils d'argent, (en rouge) une structure gauche de deux couches de nanofils d'argent orientées avec 60° d'écart et (marron) une structure gauche de trois couches de nanofils d'argent orientés avec 60° d'écart

La première structure ne présente aucun dichroïsme circulaire. Bien qu'elle contienne une couche orientée de nanofils d'argent et la présence de colorant,

l'association de ces deux composants ne permet pas d'observer un dichroïsme circulaire. Ce résultat est attendu car rien dans la structure n'est chiral.

Lorsque le colorant est au sein d'une structure chirale composée de deux couches de nanofils d'argent, le dichroïsme circulaire du film de nanofils d'argent subit une diminution d'intensité à la longueur d'onde d'absorbance du J-agrégat du TDBC. Ce phénomène est aussi observable pour les structures chirales composées de trois couches de nanofils d'argent.

Bien qu'une fois de plus, le dichroïsme circulaire extrait des matrices de Mueller présente un certain décalage par rapport au dichroïsme circulaire mesuré par spectroscopie, le positionnement des lobes et leurs signes décrivent des comportements similaires.

Il a pu être mis en évidence que le TDBC bien qu'achiral modifie le dichroïsme circulaire de la structure chirale de nanofils d'argent par sa présence au sein des films.

4.4.3. Structures gauches et droites contenant du TDBC

Pour vérifier que cette influence du TDBC est bien fonction de la structure de nanofils d'argent, des structures droites et gauches contenant du TDBC vont être élaborées pour vérifier si dans ce cas, ces structures ont bien des dichroïsmes circulaires symétriques par rapport à l'axe des abscisses.

Ainsi deux structures droite et gauche composés de trois couches de nanofils d'argent orientées avec 60° d'écart entre les directions consécutives et contenant du TDBC ont été élaboré par la séquence suivante de dépôt (PEI Ag [PEI PSS (PAH/TDBC)₃ (PSS/PAH)₄ PSS PEI Ag]₂). Le dichroïsme circulaire de ces structures a été étudié.(Figure 121)

Il est possible d'observer un accord assez important entre les spectres obtenus par le spectrophotomètre de dichroïsme circulaire et ceux extrait par les mesures de matrices de Mueller. La symétrie entre les structures gauche et droite est respectée.

Il est possible d'observer que la signature du TDBC dans le cadre des mesures réalisées à l'aide du spectrophotomètre de dichroïsme circulaire forme un double pic

négatif. La longueur d'onde d'absorption de J-agrégat du TDBC se situe entre ces deux pics. Le dichroïsme circulaire extrait des matrices de Mueller ne présente pas ces deux pics mais une vallée dont le maximum se trouve à moins de 10 nm de la longueur d'onde d'absorption du TDBC. Cette présence d'un double pic peut être due à une erreur de la mesure du dichroïsme circulaire par le spectrophotomètre de dichroïsme circulaire dans le cas d'une absorbance importante. Les deux mesures ont été réalisées à plusieurs mois d'écart ce qui peut impliquer un vieillissement de l'échantillon.

Bien qu'il est possible d'observer que le dichroïsme circulaire provenant des mesures de matrice de Mueller à un décalage de 30 nm par rapport aux spectres CD, les deux mesures de dichroïsme circulaire possèdent le motif de diminution du signal vers la longueur d'onde d'absorbance du TDBC avec une précision de 5 nm.

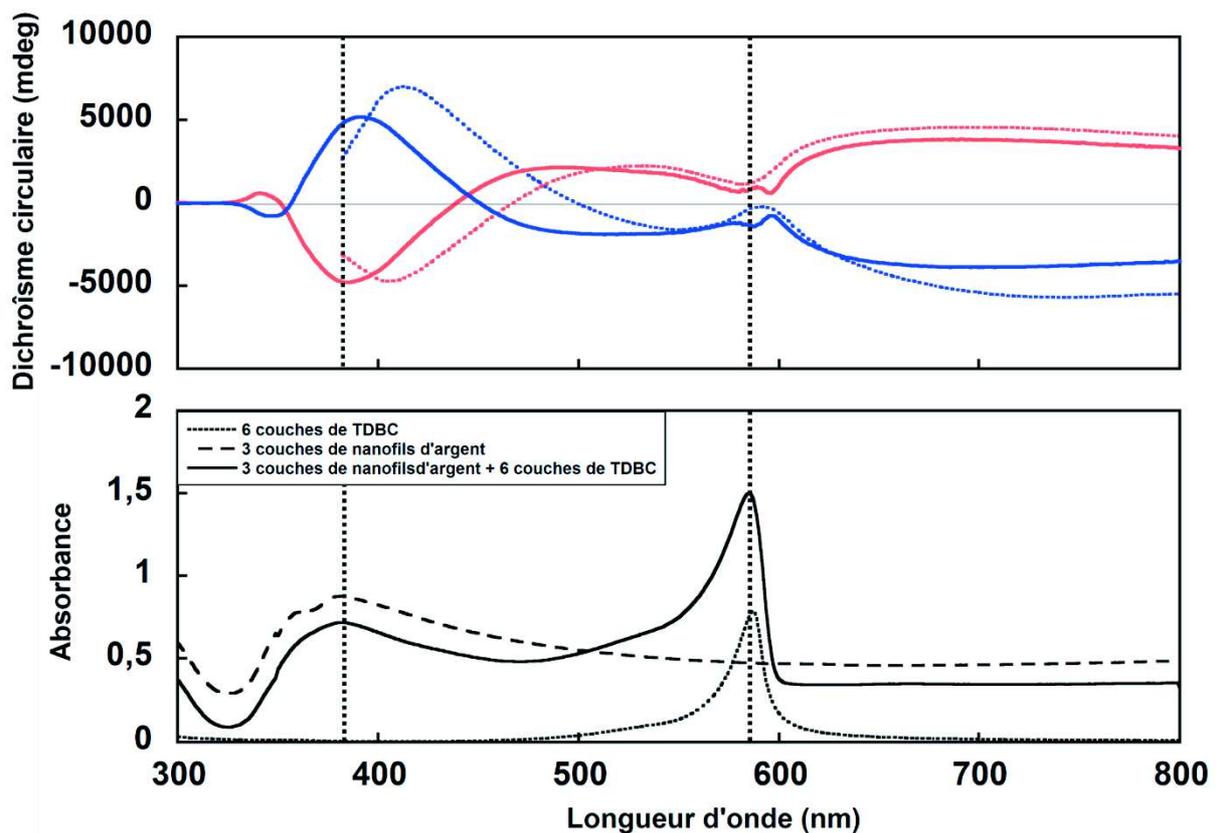


Figure 121 : Dichroïsme circulaire (en plein) mesuré par spectroscopie et (en pointillé) extrait des mesures de matrice de Mueller de structure (rouge) gauche et (bleu) droite de structures chirales composées de trois couches orientées de nanofils d'argent avec 60° d'écart entre les directions consécutives. Spectre d'absorbance de 3 films polymère contenant uniquement du TDBC, uniquement la structure chiral d'argent et combinant la présence du TDBC et de la structure chiral d'argent.

4.4.4. Variation de la quantité de TDBC au sein des structures chirales

L'étude de la quantité de TDBC au sein des structures orientées de nanofils d'argent est réalisée dans cette partie. Pour faire varier la quantité de TDBC présente au sein des films on réalise trois échantillons avec la séquence suivante de dépôt : (PEI Ag [PEI PSS (PAH/TDBC) $_n$ (PSS/PAH) $_4$ PSS PEI Ag] $_2$) avec $n = 1,3,6$.

Le dichroïsme circulaire de ces structures est étudié par spectroscopie et est extrait des paramètres de la matrice de Mueller.^(Figure 122) Plus les structures sont concentrées en TDBC, plus la diminution du dichroïsme circulaire mesuré par spectrophotomètre de dichroïsme circulaire se dissocie en deux pics.

Les dichroïsmes circulaires extraits des matrices de Mueller pour l'ensemble des structures ne présentent qu'un pic pour la diminution à la longueur d'onde d'absorbance du J-agrégat du TDBC. La diminution s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en TDBC des structures, jusqu'à atteindre une valeur négative pour les deux types de mesures de dichroïsme circulaire pour les structures contenant 12 couches de TDBC.

Cette valeur négative implique que cette diminution du dichroïsme circulaire n'est pas due au fait que le TDBC amoindri l'intensité du signal du système chiral de la structure d'argent mais que le TDBC présente lui-même un signal de dichroïsme circulaire. On peut ainsi dire que ce spectre de dichroïsme circulaire est la somme du signal de la structure d'argent chiral et du signal du TDBC au sein de cette structure.

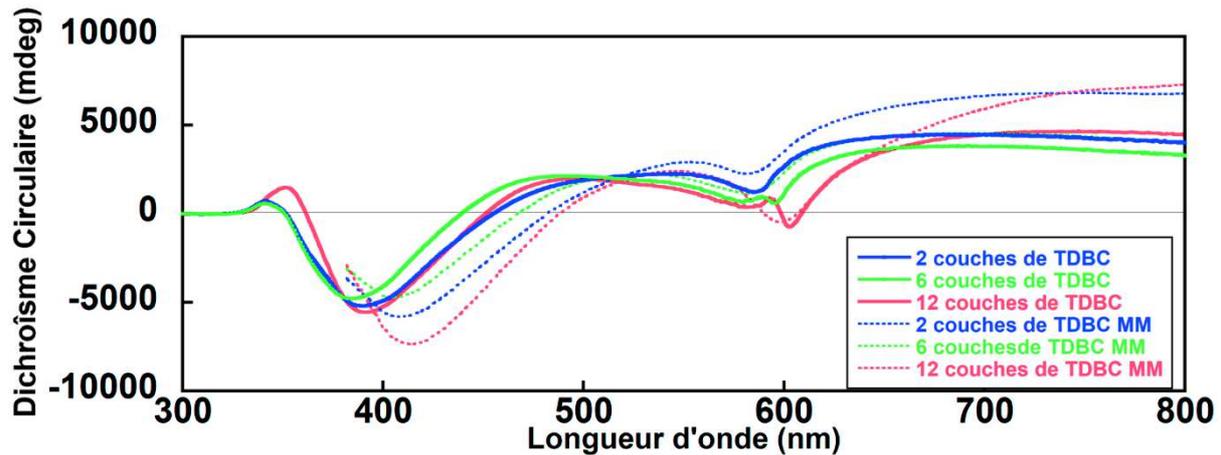


Figure 122 : Dichroïsme circulaire (en plein) mesuré par spectroscopie et (en pointillé) extrait des paramètres de matrice de Mueller de structures chirales composées de trois couches de nanofils d'argent contenant un nombre différent de couche de TDBC.

Le pic de diminution autour de la longueur d'onde d'absorbance du J-agrégat du TDBC se décale vers les hautes longueurs d'onde lorsque la concentration au sein des films augmente. Ce déplacement vers les hautes longueurs d'onde est probablement dû à l'état agrégatif plus important du TDBC en grande quantité au sein des films qui décale le maximum d'absorption vers l'état J-aggregate. Il est aussi possible d'observer ce décalage de manière plus fine sur les maximums d'absorbance des structures à 584, 585 et 587 nm pour 2, 6 et 12 couches de TDBC respectivement. Il ne faut cependant pas oublier que la modification de la concentration de la structure implique aussi une augmentation du nombre de couches de polymères au sein des structures qui modifie le signal de dichroïsme circulaire de la structure chirale d'argent.

Il a ainsi pu être mis en évidence que l'augmentation de la concentration en TDBC au sein des films à deux influences majeures : La première consiste à une augmentation de la contribution du TDBC dans le signal de dichroïsme circulaire des structures. La seconde est le décalage vers de plus grande longueur d'onde de cette diminution du signal de dichroïsme circulaire lorsque la concentration en TDBC augmente au sein de la structure.

Cette étude sur l'introduction du TDBC au sein des structures chirales a permis de mettre en évidence que lorsque le TDBC est contenu au sein d'un film chiral de nanofils d'argent, le TDBC apporte une contribution inverse à celle du dichroïsme circulaire des nanofils d'argent. Cette contribution survient à la longueur d'onde d'absorbance du J-

agrégat du TDBC et augmente lorsque la concentration en TDBC augmente dans la structure.

Il a pu être mis en avant que la structure chirale de nanofils d'argent induit l'apparition d'un comportement de dichroïsme circulaire pour le TDBC qui est achiral. La contribution de dichroïsme circulaire du TDBC est de signe opposé à celle de la structure d'argent. Cela implique que le comportement chiral obtenu pour le TDBC dépend de la chiralité de la structure qui le contient. Ceci peut donc être l'indication d'une induction de comportement chiro-optique qui nécessitera d'être confirmée et modélisée par des expériences complémentaires.

4.5. Conclusion

Les films monocouches de nanofils d'argent orientés dans une direction possèdent des propriétés d'absorption particulières en fonction de la polarisation de la lumière. Cette absorption spécifique provient des différents modes de résonance plasmonique des nanofils d'argent (transverse et longitudinal) qui absorbe la lumière polarisée linéairement de manière différente en fonction de l'axe de polarisation par rapport à l'orientation des nanofils d'argent.

Les structures chirales de nanofils d'argent expriment des dichroïsmes circulaire et linéaire ainsi que des biréfringences circulaire et linéaire. De plus il a pu être mis en évidence que ces structures ont une réflexion importante rendant le comportement interaction onde/matière particulièrement complexe dans la gamme spectrale d'étude.

Cependant pour les structures représentant les directions de manière homogène, comme le cas de structures à trois couches dont les directions sont espacées de 60° , une dépolarisation négligeable et une polarisation faible ont pu être mises en évidence. La dépolarisation faible rend possible le fait d'extraire les valeurs de dichroïsme circulaire des paramètres de la matrice de Mueller.

Différents paramètres ont été variés pour étudier leurs influences sur le dichroïsme circulaire des structures. De la sorte il a pu être mis en évidence que l'angle entre deux couches et la densité de nanofils d'argent au sein des structures permet de faire varier

l'intensité du dichroïsme circulaire, Alors que la variation de l'espacement entre les couches permet de varier l'allure des courbes de dichroïsme circulaire. Cette dernière étude a permis de mettre en évidence qu'il est possible d'atteindre des valeurs de dichroïsme circulaire de l'ordre de 10 degrés ce qui représente une valeur très importante dans les études actuelles. Grâce au contrôle de l'espacement entre les couches il est possible d'élaborer différentes structures permettant d'accéder à ces valeurs sur l'ensemble de la gamme spectrale entre 500 et 2000 nm pour seulement deux couches de nanofils d'argent avec 60° d'écart.

Une dernière étude a été réalisée dans le but de réaliser un couplage fort entre la structure plasmonique chirale et un colorant achiral (TDBC). Les résultats ont permis de mettre en évidence que le TDBC introduit au sein de la structure chirale d'argent exprime une contribution inverse à celle de la structure d'argent pour le dichroïsme circulaire. Cette contribution survient à la longueur d'absorbance du J-aggregate du TDBC et varie en fonction de sa concentration. Pour une concentration importante en TDBC il est possible que la contribution du TDBC soit plus importante que celle de la structure d'argent modifiant ainsi le signe du dichroïsme circulaire à sa longueur d'onde d'absorbance maximale.

La variation du dichroïsme circulaire de l'ensemble des structures dans ce chapitre est mise en évidence mais n'a pas encore été expliquée. Un travail important reste à fournir dans la modélisation de ces structures par la simulation de leurs comportements optique, pour pouvoir interpréter correctement la position et l'intensité des lobes de dichroïsme circulaire.

Il a pu être mis en évidence que l'espacement entre les couches est le paramètre clé pour modifier les longueurs d'onde pour les valeurs maximales de dichroïsme circulaire. L'élaboration de structure dont l'assemblage permettrait par stimulation extérieur, et de manière réversible, de faire varier cet espacement, donnerait accès à un matériau dont le spectre de dichroïsme circulaire pourrait être modulé à façon pour correspondre à une application particulière. De même, l'élaboration d'une structure dont il serait possible de faire varier par stimulation l'angle de direction entre les couches de manière réversible permettrait de réaliser des films dont on pourrait ajuster l'intensité du dichroïsme circulaire.

L'induction signal chiro-optique par la structure plasmonique chirale au TDBC se produit dans une gamme spectrale où la structure exprime un dichroïsme circulaire, il serait intéressant de réaliser la même étude avec un colorant dont le maximum d'absorbance se trouve au passage par zéro du dichroïsme circulaire de la structure. Une autre étude d'intérêt consisterait à introduire au sein des structures de nanofils d'argent des nanoparticules plasmoniques isotropes pour étudier si l'induction de chiralité est possible par le biais de couplage plasmonique entre les deux systèmes.

5. Films transparents et conducteurs de nanofils d'argent orientés

5.1. Introduction

Depuis les années 90, le développement des ordinateurs et de la téléphonie mobile s'est accéléré de manière importante. Au travers de ces avancés, les surfaces transparentes et conductrices ont connu un essor particulier dû à la production, sans cesse croissante, de télévisions à écran plat, de téléphones portables, d'écrans tactiles de diodes électroluminescentes organiques et de panneaux photovoltaïques. Plus de 90% des surfaces conductrices et transparentes commercialisées sont aujourd'hui basées sur l'Oxyde d'Etain dopé à l'Indium (ITO).¹⁸⁴ Bien qu'aujourd'hui ce matériau soit incontournable sur le marché, les prévisions sur 10 ans montrent que cette tendance va décroître, avec pour cause l'utilisation plus importante d'alternative à l'ITO qui pallie aux désavantages de ce matériau.

5.1.1. Surface transparente et conductrice

L'ITO est un matériau céramique qui peut facilement casser sous contrainte mécanique. Cependant les perspectives d'applications pour les matériaux conducteurs s'orientent vers des matériaux flexibles. De plus l'ITO est très couteux et précieux. Les ressources d'Indium représentent 0,05 partie par millions des ressources lithosphériques⁴⁰, et le coût de production de surface d'ITO vient principalement de la méthode d'élaboration. En effet ces surfaces sont réalisées par dépôt physique en phase vapeur qui est un procédé lent et sous vide durant lequel plus de 70% de l'ITO est perdu dans la chambre de dépôt et doit être recyclé. Le cahier des charges pour les matériaux envisagés pour remplacer l'ITO implique que ces matériaux doivent être

de carbone ont cependant des valeurs inférieures à celle de l'ITO. Seuls les nanofils d'argent permettent d'obtenir des performances, pour les matériaux conducteurs et transparents, meilleures que celle de l'ITO. Aujourd'hui les films de nanofils d'argent représentent la meilleure alternative à l'ITO grâce à leurs élaborations peu coûteuses et ne nécessitant pas de procédés importants.

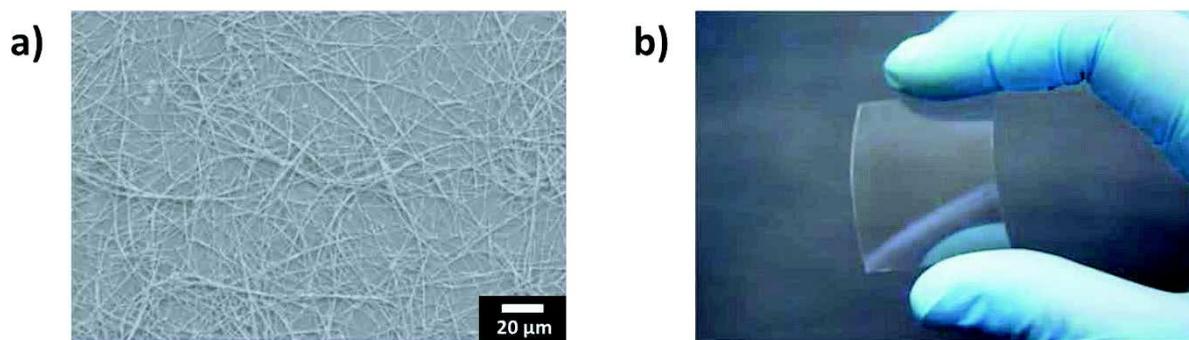


Figure 124 : (a) Dépôt de nanofils d'argent utilisé comme films transparents et conducteurs (b) Surface flexible de Poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) fonctionnalisée avec un dépôt de nanofils d'argent.¹⁹⁰

Les nanofils d'argent sont réalisés généralement par voie chimique^{124,191} et les méthodes d'élaboration de films demandent peu de moyen. En effet les dépôts de nanofils d'argent se réalisent généralement par évaporation^{192,193} ou par pulvérisation^{61,194} et permettent de définir un réseau de nanofils d'argent permettant à une surface ainsi fonctionnalisée d'être conductrice.^{63,195} Des surfaces de poly (diméthylsiloxane) (PDMS) sont parfois utilisées dans l'élaboration de surfaces conductrices composées de nanofils d'argent. Ces surfaces sont flexibles et étirables. Elles peuvent être utilisées pour transférer un dépôt de nanofils d'argent à la manière d'un tampon¹⁹² ou comme matrice du réseau de nanofils d'argent.¹⁹³

Les surfaces composées d'un réseau de nanofils d'argent font l'objet d'un effort de recherche particulier ces dix dernières années.^{40,195,196} Les dépôts de nanofils d'argent forment des réseaux dont la percolation permet de faire passer un courant sur de grandes distances. Dans notre cas la percolation traduit l'aptitude d'un dépôt de nanofils d'argent à pouvoir faire passer le courant sur une distance macroscopique à l'aide des jonctions entre les différents nanofils.

Des études ont prouvées que leurs utilisations à la place de l'ITO en tant que surface conductrice et transparente permettent d'obtenir des performances égales

voire meilleures. De nombreuses études sont menées pour améliorer les propriétés conductrices des dépôts de nanofils d'argent en prévenant leurs oxydations, en améliorant leurs résistances aux contraintes mécaniques et en améliorant leurs intégrations dans des dispositifs. Les applications multiples ou les surfaces transparentes et conductrices sont nécessaires représentent des enjeux importants pour les années à venir.

5.1.2. Applications

Le fait de pouvoir utiliser les nanofils d'argent comme films conducteurs transparents et flexibles, permet de rendre des surfaces conductrices en préservant leur transparence et leur flexibilité. Ces propriétés sont particulièrement prisées dans l'élaboration de surfaces tactiles flexibles innovantes.^{(Figure 125(a))}

Les dépôts de nanofils d'argent font l'objet d'étude pour le développement d'énergies renouvelables.^{197,198} Leur utilisation permet de remplacer l'ITO dans la réalisation des électrodes des systèmes photovoltaïques.^{(Figure 125(b))} Bien que la transparence soit une des propriétés nécessaires pour ce genre de structure, il a été prouvé que les structures ayant un certain trouble optique améliorent la performance de ces cellules photovoltaïques.¹⁹⁹ Le trouble optique correspond à la proportion de diffusion sur l'ensemble de la lumière transmise par un milieu. Le fait que le trouble optique soit plus important permet une conversion plus importante de la lumière atteignant la structure.

Les nanofils d'argent sont aussi utilisés pour remplacer l'ITO dans la réalisation des vitrages chauffants.^{200,201} Ces dispositifs permettent de chauffer une surface transparente en appliquant une tension à un film conducteur qui produira ainsi de la chaleur. Ces matériaux sont utilisés pour réaliser des vitres avec un système de désembuage^{(Figure 125(d))} ou de dégivrage^{(Figure 125(c))} dans l'automobile et l'aéronautique.

Les films composés de réseaux de nanofils d'argent sont utilisés dans le cadre des écrans tactiles. En effet, leurs utilisations permettent de préserver la transparence des surfaces et de conduire le courant. Des études ont permis de mettre en évidence que l'élaboration d'écrans tactiles contenant des nanofils d'argent à la place de l'ITO était possible.^{202,203} Des entreprises tel que Cambrios vendent des encres de nanofils

d'argent dans le but de réaliser des écrans tactiles ce qui prouve une utilisation concrète de ce matériaux sur le marché.²⁰⁴

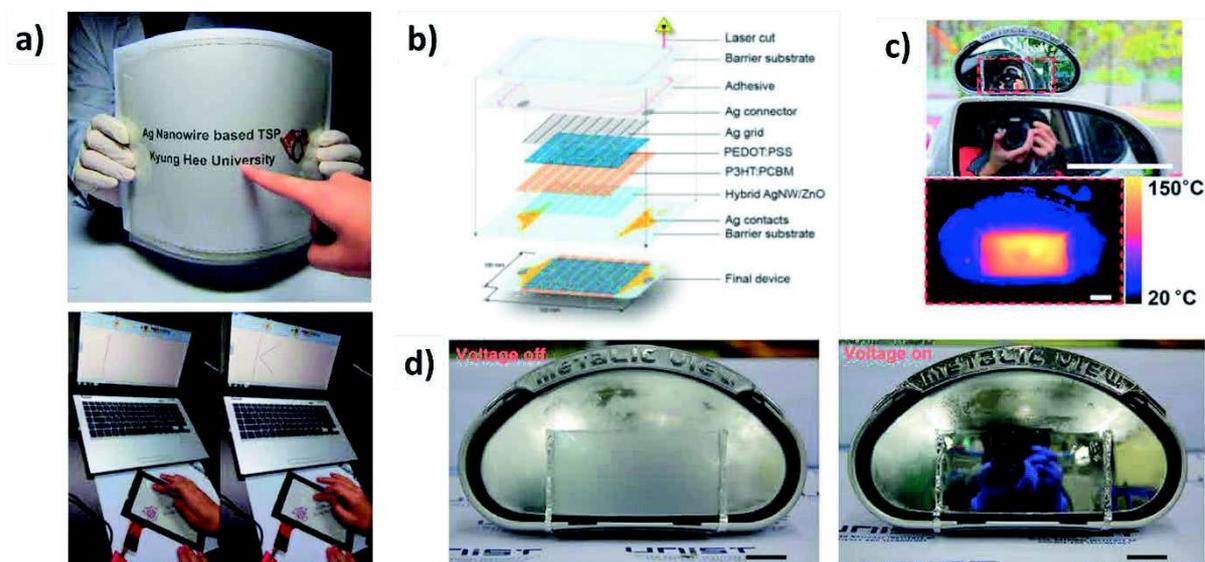


Figure 125 : (a) Photos d'une surface flexible contenant un dépôt de nanofils d'argent percolant et utilisé comme écran tactile²⁰⁵ (b) Schéma descriptif d'un dispositif de cellule photovoltaïque contenant une couche de nanofils d'argent¹⁹⁷ (c) Photos mettant en évidence l'élévation de température sur une surface transparente dans le cadre d'applications contre le givre²⁰¹ (d) Photos mettant en évidence les propriétés anti-givrées de surface fonctionnalisée avec des nanofils d'argent.²⁰¹

L'ensemble de ces domaines d'applications se développant de plus en plus ces dernières années, les recherches pour optimiser les performances des dépôts de nanofils d'argent s'intéressent à plusieurs axes d'améliorations. Particulièrement dans le cadre du développement des surfaces transparentes et conductrices, ses axes d'optimisation sont principalement orientés sur l'amélioration du compromis entre transparence et résistance de surface et l'amélioration de la tenue mécanique.

5.1.3. Perspectives d'amélioration des films de nanofils d'argent conducteur

Les films réalisés à l'aide de nanofils d'argent ont un rapport entre leur transparence et leur résistance de surface qui est propre à la qualité du réseau. Cette qualité dépend essentiellement de l'efficacité des jonctions et du nombre de jonction nécessaire pour qu'un courant électrique soit conduit sur une distance donnée.

5.1.3.1. Amélioration des jonctions entre nanofils d'argent

L'argent à l'état macroscopique a une résistivité de $16 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$. Si on considère une surface d'argent continue de 60 nm (dimension moyenne des nanofils d'argent), cette surface aura une résistance de surface théorique d'environ $0,2 \Omega/sq$. Cependant les réseaux de nanofils d'argent ont pour les valeurs records des résistances de surface de l'ordre de 1 à $10 \Omega/sq$. La principale cause de résistance au sein de réseau de nanofils d'argent provient des jonctions entre les nanofils d'argent. (Figure 126)

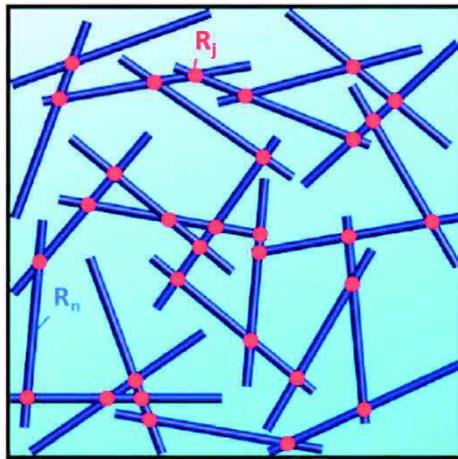


Figure 126 : Schéma représentatif d'un réseau de nanofils d'argent et de ces résistances électriques propres : R_n la résistance au sein des nanofils, R_j la résistance au niveau des jonctions entre nanofils.²⁰⁶

Des études ont été réalisées pour mesurer la résistance d'une jonction.^{206–208} Les meilleures valeurs obtenues sont d'une centaine d' Ω ce qui explique l'aspect critique de ces jonctions. Pour empêcher cette augmentation de la résistance de surface par les jonctions entre nanofils, plusieurs stratégies ont été étudiées.

Il est possible d'améliorer la résistance des dépôts de nanofils d'argent en améliorant le contact entre les nanofils. Plusieurs stratégies visent à souder les nanofils d'argent entre eux, ce qui permet d'améliorer la surface de jonction entre les nanofils. La technique la plus commune consiste à des traitements thermiques^{(Figure 127(a))} qui permettent aux nanofils d'argent de ré-agencer leurs réseaux cristallins et de dégrader les résidus de composés organiques.^{57,209} Ce type de traitement peut

permettre de gagner un ordre de grandeur sur la résistance d'un échantillon et permet aussi de réduire la partie oxydée des nanofils d'argent en surface. Il existe d'autres techniques pour réaliser la soudure entre les nanofils d'argent, tel que la soudure induite par irradiation^{210,211} (Figure 127(b)), la soudure chimique en immergeant les échantillons dans un bain de peroxyde d'hydrogène²¹², le revêtement des nanofils avec un dépôt de PEDOT:PSS²⁰², et l'application d'une force mécanique^{213,214}.

La pluralité de ces techniques montre l'importance de réduire la résistance de jonction pour obtenir des propriétés compétitives pour les films de nanofils d'argent. Certaines techniques récentes permettent d'élaborer les dépôts de nanofils d'argent de sorte de s'affranchir de ces jonctions électriquement résistante. Entre autre, une technique consiste à une pulvérisation supersonique des nanofils d'argent durant laquelle les nanofils d'argent fusionnent pendant le dépôt.¹⁹⁴ (Figure 127(c)) Une autre décrit le dépôt d'un réseau de précurseur de carboxylate d'argent. Cette structure, sous l'effet d'ultrason permet de générer un réseau d'argent semblable au réseau de nanofils sans avoir les jonctions qui lui sont propres.²¹⁵

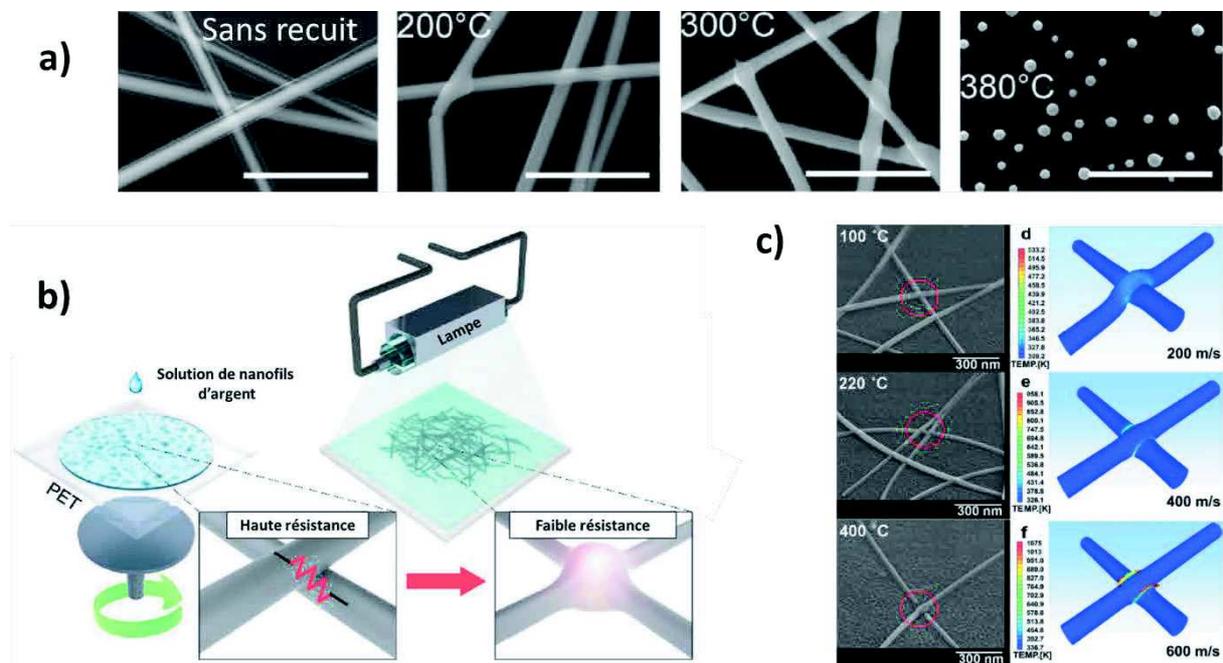


Figure 127 : (a) Clichés de microscopie électronique de différents traitements thermiques à différentes températures de nanofils d'argent.²⁰⁹ (b) Schéma descriptif de la soudure de nanofils d'argent sous irradiation.²¹¹ (c) Clichés de microscopie électronique et simulations d'impact entre deux nanofils d'argent lors de dépôts réalisés par pulvérisation supersonique. Les différentes vitesses de pulvérisation sont liées aux différentes températures de l'air utilisé.¹⁹⁴

5.1.3.2. Diminution du nombre de jonctions

La taille des nanofils d'argent permet de diminuer le nombre de jonctions nécessaires pour former un réseau percolant sur une distance donnée. Des simulations ont été réalisées pour étudier l'évolution de la résistance d'un réseau de nanofils d'argent en fonction de la taille des nanofils.^{206,216}(Figure 128(a)) Ces études ont de plus été confirmées par des résultats expérimentaux.^{217,218} En effet les nanofils d'argent plus grands permettent de joindre des distances plus longues limitant ainsi le nombre de jonctions pour conduire le courant entre deux électrodes. Le nombre de jonctions diminuant, on abaisse ainsi la résistance de surface. Une étude expérimentale a permis de mettre en évidence qu'à résistance de surface égale (25 Ω /sq) la valeur de la transmittance varie de 70% à plus de 80% lorsque la longueur des nanofils varie de 8 microns à 15 microns.(Figure 128(b))

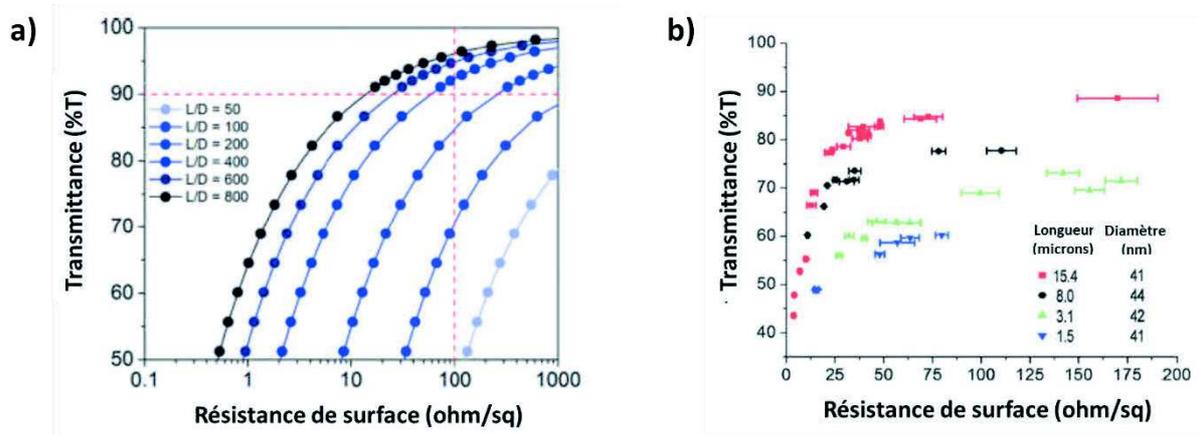


Figure 128 : (a) Simulation des performances de films de nanofils d'argent en fonction du rapport entre leur longueur L et leur diamètre D fixé à 40 nm.²⁰⁶ (b) Mesures des performances de réseaux de nanofils d'argent en fonction des dimensions des nanofils.¹³⁰

Récemment des études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur l'importance de l'ordre au sein des dépôts de nanofils d'argent.^{219,220} Ces études mettent en avant que l'ordre au sein des films de nanofils d'argent peut améliorer les propriétés conductrices de ces films en limitant le nombre de jonctions nécessaire entre deux électrodes.

Cependant pour réaliser de telles structures, il est nécessaire d'aligner les nanofils d'argent dans deux directions perpendiculaires. Une technique consiste à décorer des nanofils d'argent avec des nanoparticules d'oxydes de fer magnétique.²²¹(Figure 129(b)) Ces nanofils, une fois soumis à un champ magnétique peuvent s'aligner durant leurs dépôts. Une autre méthode fonctionne par un écoulement contrôlé de la solution de nanofils d'argent pour réaliser leur alignement.²²² Il est aussi possible d'aligner des nanofils d'argent, par une technique de trempage dans une solution au sein de laquelle sont induits des mouvements de convection.²²³(Figure 129(a)) Ces flux de convection liquide sont provoqués par chauffage de la solution. Enfin, une dernière technique consiste à l'évaporation de la solution de nanofils d'argent durant le passage d'un cylindre se déplaçant sur l'échantillon en appliquant une force mécanique.²²⁴

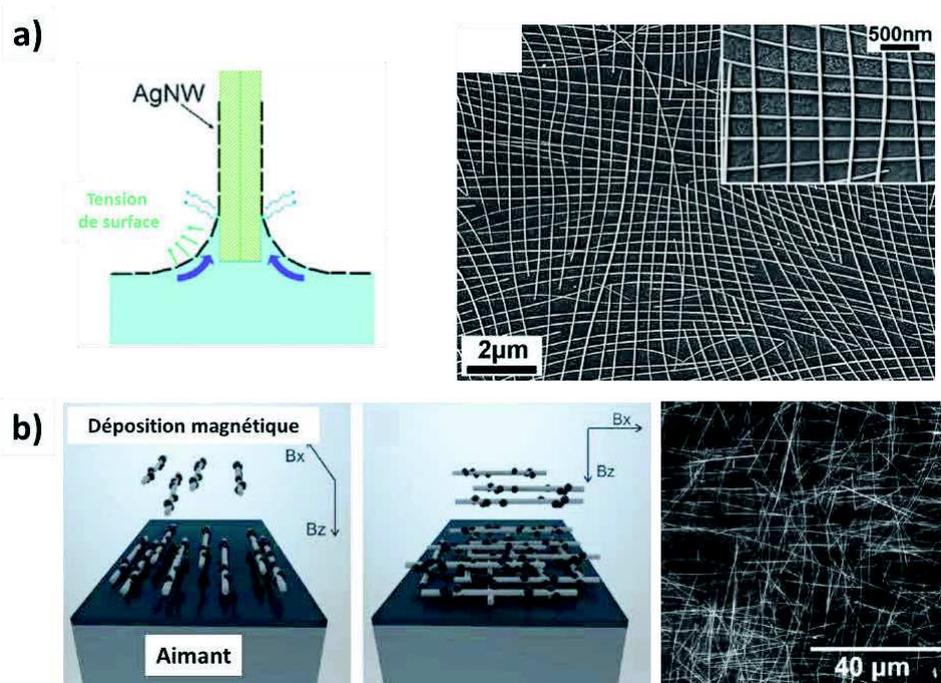


Figure 129 : (a) Schéma descriptif d'un dépôt orienté de nanofils d'argent par trempage dans une solution où les nanofils sont à l'interface solution-air. Cliché de microscopie électronique de deux dépôts consécutifs dont les directions d'alignement sont perpendiculaires.²²³ (b) Schéma descriptif du dépôt aligné, assisté par champ magnétique, de deux couches de nanofils d'argent décorés par des nanoparticules d'oxyde de fer dans des directions perpendiculaires. Cliché de microscopie électronique d'un échantillon ainsi réalisé.²²¹

L'ensemble de ces techniques nécessitent des protocoles particuliers et ne permettent pas toutes de réaliser des structures avec deux directions perpendiculaires majoritairement représentées.

La technique de pulvérisation à incidence rasante permet de réaliser des dépôts de nanofils d'argent orientés. Par cette technique combinée à la technique de dépôt de film polymère couche-par-couche, il est possible de réaliser des structures composées de couches orientées de nanofils d'argent dans des directions différentes. Dans ce chapitre, grâce à la combinaison de ces techniques, différentes structures ordonnées seront réalisées pour étudier quel impact à l'ordre sur les performances des réseaux de nanofils d'argent. Deux différentes tailles de nanofils d'argent seront utilisées pour évaluer son importance dans les résultats obtenus pour les structures ordonnées et désordonnées.

5.2. Construction des films minces de nanofils d'argent orientés conducteurs et transparents

Dans le but d'étudier l'influence de l'ordre au sein de films composés de nanofils d'argent pour des applications en tant que surfaces conductrices et transparentes, trois différentes structures seront élaborées. Des films monocouches de nanofils d'argent orientés dans une direction, des films composés de deux couches orientés de nanofils d'argent dans des directions perpendiculaires et des dépôts non orientés seront construits et étudiés.

Ces trois structures seront dans un premier temps élaborés dans le souci d'obtenir des films dont il est possible de faire varier le recouvrement. Dans le cas des structures composées de deux couches de nanofils d'argent orientées de manière perpendiculaire, des mesures seront réalisées pour obtenir une homogénéité de recouvrement entre les deux couches. L'ensemble des résultats présentés dans le contrôle des structures correspondent aux films composés de nanofils d'argent commerciaux (23 microns de longueur).

Ensuite les performances des différentes structures pour les deux longueurs de nanofils d'argent seront décrites dans le but de définir l'impact de l'ordre au sein de ces films pour leurs propriétés conductrices et optiques.

5.2.1. Cas des monocouches orientées de nanofils d'argent

Dans le cas des monocouches de nanofils d'argent, le contrôle du recouvrement est possible en faisant varier la durée de pulvérisation à incidence rasante de la solution de nanofils. Différents échantillons ont été réalisés avec des durées de pulvérisation comprises entre 25 et 175 secondes. Les nanofils d'argent sont déposés sur une lame de verre fonctionnalisée avec du PEI. Le recouvrement évolue de manière linéaire avec la durée de pulvérisation.^{(Figure 130(a))} Cette évolution contraste avec celle des dépôts monocouches de nanofils d'argent pour les structures chirales dont le recouvrement conduit à un plateau après une durée de pulvérisation de 100 secondes.^{(Figure 85(b))} Si ce comportement diffère pour les monocouches réalisées pour les surfaces conductrices et transparentes, c'est parce que la pulvérisation est réalisée avec une suspension 4 fois plus diluée. Cette dilution empêche, pour des durées de pulvérisation inférieure à 200 secondes, d'atteindre des valeurs de recouvrement maximal pour une monocouche.

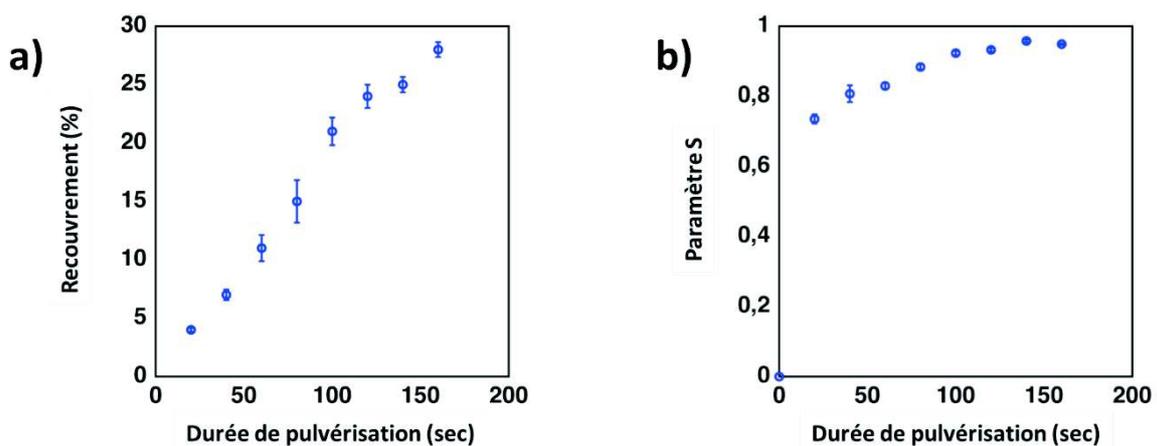


Figure 130 : (a) Variation du recouvrement et (b) Variation du paramètre d'ordre nématique S_{2D} pour des dépôts monocouches orientées de nanofils d'argent commerciaux pour différentes durées de pulvérisation.

L'évolution de l'alignement avec la durée de pulvérisation montre que dès 25 secondes, le paramètre d'ordre nématique S_{2D} est supérieur à 0,7. Cette valeur augmente avec la durée de pulvérisation jusqu'à atteindre la valeur maximale de 0,95. Cette augmentation de la qualité de l'alignement est relative au changement d'état de l'échantillon. En effet plus les nanofils se déposent sur la surface plus la topologie de la surface tend à favoriser l'orientation des nanofils ce qui induit une amélioration de la qualité d'alignement. L'évolution linéaire du recouvrement en fonction de la durée de pulvérisation permet un contrôle de choix pour la réalisation d'échantillon à recouvrement contrôlé.

5.2.2. Cas des films composés de deux couches orientées de manière perpendiculaire

Les échantillons composés de deux couches orientées perpendiculairement de nanofils d'argent sont réalisés en suivant la séquence de dépôt suivante (PEI Ag PEI Ag). Le recouvrement est contrôlé par la durée de pulvérisation de la solution de nanofils.

Cependant il est important d'obtenir un recouvrement identique dans les deux couches. L'homogénéisation du recouvrement au sein des deux couches est une condition importante pour que la mesure de résistance de surface ne dépende pas de la direction dans laquelle elle sera mesurée.

Deux mesures de l'homogénéité de recouvrement entre les couches sont possibles. La première méthode consiste à mesurer l'alignement des nanofils sur des clichés de microscopie et de contrôler si les deux orientations sont également représentées. Cependant cette technique possède plusieurs inconvénients : le contraste des images obtenues par microscopie n'est pas le même à faible et à forte présence en nanofils ce qui ne permet pas d'extraire de manière fine les nanofils du fond de l'image. Il arrive même que les deux couches n'aient pas la même intensité ce qui favorise l'extraction d'une couche par rapport à l'autre. De plus les pixels aux croisements entre nanofils d'argent sont des zones dont l'analyse par le plug-in

Orientation J est difficile, ce qui fausse grandement les valeurs obtenues à forte concentration.

La seconde méthode consiste à des mesures de spectroscopie d'absorption en lumière polarisée. On décrit l'angle de polarisation Φ tel que $\Phi = 0^\circ$ lorsque le plan de polarisation de la lumière est parallèle à l'orientation des nanofils de la première couche des échantillons. Ces mesures permettront de comparer l'absorbance du mode plasmonique transverse des deux couches de nanofils d'argent. Cette méthode plus précise sera donc utilisée

Dans le cas de durées de pulvérisation qui n'atteignent pas un recouvrement maximal, il est nécessaire de compenser le dépôt moins important des nanofils d'argent de la deuxième couche en ajustant sa durée de pulvérisation. L'absorbance mesurée pour $\Phi = 90^\circ$ correspondra au mode plasmonique transverse des nanofils dans la direction de la première couche et l'absorbance pour $\Phi = 0^\circ$ à celui de la seconde.

Les échantillons avec des durées de pulvérisation de 60 secondes pour les deux couches de nanofils d'argent ne permettent pas d'obtenir des dépôts avec un recouvrement égal pour les deux couches. L'absorbance pour $\Phi = 90^\circ$ est quasiment deux fois plus importante que celle à 0° . (Figure 131(a)) En effet, La seconde couche se déposant sur une surface plus rugueuse, dû à la présence des nanofils d'argent de la première couche, la surface d'interaction est moins importante, limitant le dépôt des nanofils d'argent.

Ainsi pour palier à ce dépôt moins efficace, la durée de pulvérisation de la seconde couche sera ajustée pour atteindre le recouvrement de la première. Deux exemples d'ajustement de la durée de la pulvérisation de la seconde couche sont ici mis en évidence. (Figure 131(b,c)) Il est alors montré qu'en pulvérisant deux couches perpendiculaires de nanofils d'argent pour ces structures de 60 et 90 secondes et de 90 et 200 secondes, le recouvrement est homogène pour les deux couches orientées de nanofils d'argent.

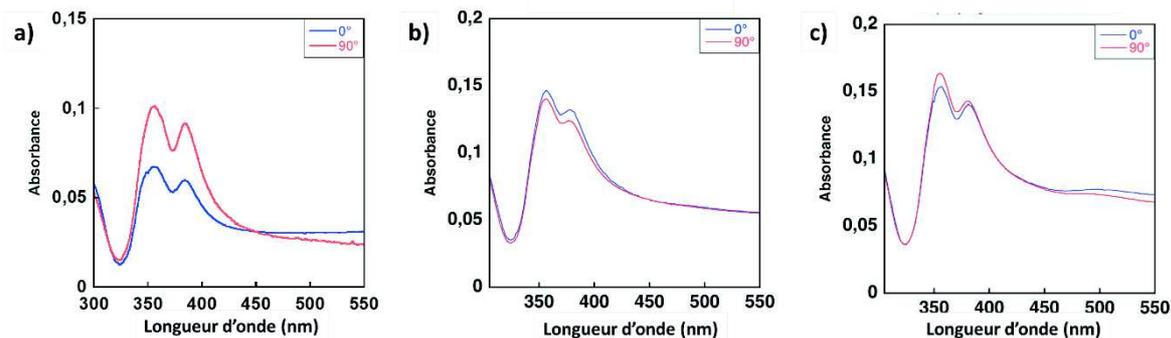


Figure 131 : Spectres d'absorption de structures composées de deux couches orientées perpendiculairement de nanofils d'argent avec des durées de pulvérisations différentes : (durée de pulvérisation (sec) : 1^{er} couche / 2^{ème} couche) (a) 60/60 (b) 60/90 (c) 90/200.

En augmentant la durée de pulvérisation de la seconde couche de nanofils d'argent, il a été possible d'obtenir des maximums d'absorbance identiques pour le mode transverse des nanofils d'argent de chaque couche. La recherche de ce contrôle d'homogénéité a été effectuée pour plusieurs durées de pulvérisation et a été extrapolée dans d'autres cas pour avoir un contrôle dans une gamme assez large de recouvrement pour décrire le comportement des structures à différentes densités.

Pulvérisation 1 ^{er} couche	Pulvérisation 2 ^{ème} couche
15 sec	20 sec
30 sec	40 sec
60 sec	90 sec
90 sec	200 sec

5.2.3. Cas des dépôts non orientés de nanofils d'argent

Pour réaliser des films non orientés de nanofils d'argent, on réalise des dépôts par séchage de la suspension sur les substrats. Une couche de PEI est d'abord déposée sur des lames de verre de 2,5 X 2,5 cm puis des volumes de 0,2 mL de solutions de nanofils d'argent de différentes dilutions de la solution mère sont utilisés pour mouiller la surface. L'échantillon est laissé à l'air sous une hôte pendant 1 heure pour attendre

l'évaporation du solvant. La solution mère est diluée entre 8 et 80 fois. Le recouvrement des nanofils d'argent est mesuré en fonction de la fraction volumique en solution mère dans la solution diluée. (Figure 132)

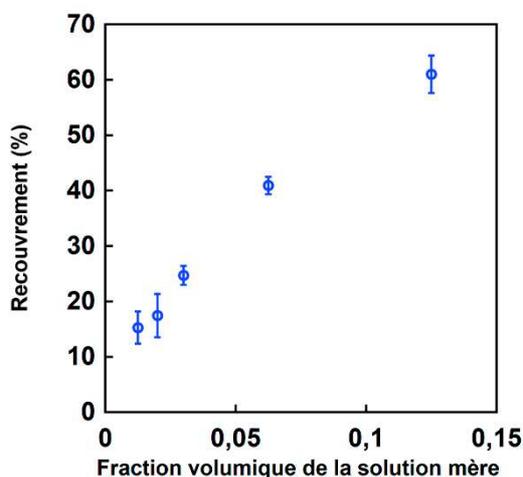


Figure 132 : Evolution du recouvrement des échantillons en nanofils d'argent commerciaux en fonction de la fraction volumique en solution mère de la solution utilisés pour le dépôt.

Grâce à cette technique de dépôt, il est possible de faire varier le recouvrement des échantillons par de simples dilutions de la solution mère d'un lot de nanofils d'argent. Ce recouvrement varie entre 15% et 60% de recouvrement. Son évolution étant linéaire avec la dilution de la solution utilisée, il est ainsi possible de contrôler le recouvrement à façon.

Les différentes techniques de contrôle des structures permettent de faire varier le recouvrement avec une certaine précision dans la gamme comprise entre 0% et 30% pour chacune des trois structures. De plus, dans le cas des échantillons à deux couches il est possible de contrôler que le recouvrement entre les deux couches est identique.

Cependant l'ensemble des mesures réalisées dans cette étude sont obtenues par des images de microscopie ou des spectres d'absorption correspondants au centre de l'échantillon. Les mesures de résistances en 4 pointes se réalisant à l'aide de pointes dont l'écartement maximal est de 3 mm, il est nécessaire de vérifier que ces mesures

de recouvrement et d'ordre sont homogènes sur une distance supérieure à celles des mesures.

5.3. Contrôle de l'alignement et du recouvrement des films minces

Dans le but de rendre valides les mesures de résistance et de spectroscopie pour les zones caractérisées, il est nécessaire de définir un périmètre de l'échantillon dans lequel la structure reste homogène en structure et en densité. Les mesures de résistance étant réalisées sur une ligne de 3 mm et les mesures de spectroscopie sur un porte-échantillon d'une ouverture circulaire de 5 mm, l'homogénéité des échantillons doit être validée dans cet intervalle. Les différentes structures vont être caractérisées en recouvrement et en alignement pour définir si ce critère est vérifié pour l'ensemble des structures de cette étude.

5.3.1. Film monocouche de nanofils d'argent orientés

Dans le cadre d'une monocouche de nanofils d'argent, cette étude a déjà été réalisé précédemment et a permis de mettre en évidence que sur une distance de 3 mm dans la direction d'alignement le recouvrement et l'alignement restaient homogènes.^(Chapitre 3.2.5.6) Sur 3 mm dans la direction perpendiculaire à celle de la pulvérisation, il est malgré tout possible d'observer une ouverture d'angle d'environ de $\pm 12^\circ$. Cette ouverture d'angle est non négligeable, cependant la technique de pulvérisation à incidence rasante ne permet pas actuellement de s'affranchir de la géométrie conique de la pulvérisation responsable de cette déviation. Ainsi plus on s'éloigne de l'axe d'orientation d'une monocouche lors de mesures de résistance de surface, plus la déviation à l'axe principal d'alignement entre l'extrémité des pointes sera importante.

5.3.2. Films minces composés de deux couches orientées de nanofils d'argent dans des directions perpendiculaires

Les structures composées de deux couches orientées de nanofils d'argent dans des directions perpendiculaires ont le désavantage d'avoir une dérive angulaire des axes d'orientation principaux de chaque couche. Cette dérive, en plus de la mesure du recouvrement, sera définie pour ces échantillons dans une fenêtre de 3 mm à partir du centre de l'échantillon. Trois clichés de microscopie électronique sont réalisés au centre à 3 mm dans la direction de l'orientation de la première couche et à 3 mm dans celle de la seconde. (Figure 133)

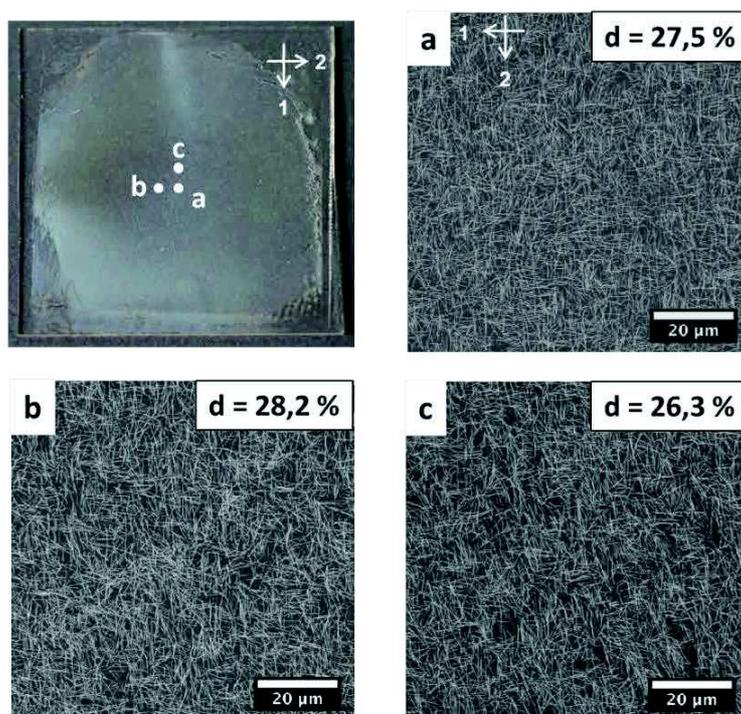


Figure 133 : Photographie d'un échantillon avec les des zones d'acquisition de clichés de microscopie électronique à balayage pour un film de deux couches orientées de nanofils d'argent dans des directions perpendiculaires.

Dans le cadre de ces échantillons la mesure de S_{2D} , n'a plus de sens car la distribution des angles se regroupent autour de deux valeurs d'angle perpendiculaires. Cependant en vue des clichés de microscopie il est possible de distinguer clairement les deux directions principales d'orientation de l'échantillon.

Les mesures de recouvrement en fonction de la position sont comprises entre 28% et 26%, ce qui atteste d'une bonne homogénéité du recouvrement à 3 mm du centre de l'échantillon. Lorsque l'on se déplace de 3 mm sur le côté de l'échantillon (zone b ou c), la différence d'angle entre les deux directions de couche de nanofils d'argent varie de 5° seulement.

5.3.3. Films minces non orientés de nanofils d'argent

Les dépôts non orientés de nanofils d'argent ont une homogénéité sur une plus large surface que les échantillons réalisés par pulvérisation à incidence rasante. C'est pourquoi l'espace entre les zones caractérisées est plus étendu. En effet, ici les différents clichés de microscopie sont espacés de 6 mm sur une diagonale passant par le centre. (Figure 134)

La densité de cet échantillon varie entre une densité de 25,7 % à 24,8 %, ce qui atteste d'une très bonne homogénéité. Bien que le dépôt soit réalisé par séchage la qualité de l'alignement est caractérisée une valeur de S_{2D} autour de 0,4. Cette valeur est due à la faible orientation locale relative à l'évaporation du solvant. Bien qu'il soit possible de relever une orientation faible sur chaque cliché, aucune direction n'est clairement définie à l'échelle macroscopique. Il est ainsi possible de relever une orientation faible sur chaque cliché d'un angle principal différent.

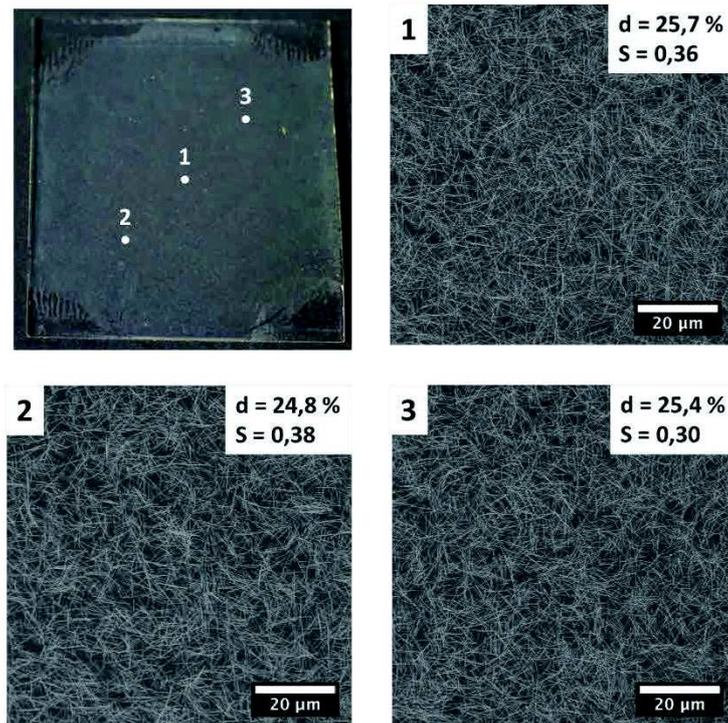


Figure 134 : Photographie d'un échantillon non orienté avec les zones d'acquisition de clichés de microscopie électronique à balayage.

Cette technique de dépôt permet ainsi d'obtenir un recouvrement homogène sur une surface bien plus grande que la zone de 3 mm définie pour les mesures de résistance de surface. Ces échantillons conservent un ordre bien inférieur à celui des échantillons réalisés par pulvérisation.

Les mesures de microscopie ont permis d'établir qu'à l'intérieur d'une surface d'au moins $6 \times 6 \text{ mm}^2$ autour du centre des échantillons de chaque structure, l'orientation et le recouvrement en nanofils sont homogènes ce qui permet de caractériser chaque échantillon par un cliché de microscopie au centre de l'échantillon. Il est désormais possible de réaliser les mesures de résistance et de les relier directement aux structures observées en microscopie électronique ainsi qu'aux mesures de spectroscopie d'absorption.

5.4. Caractérisation de l'anisotropie de la conductivité des films minces

Il est connu que la résistance de surface au sein des films de nanofils d'argent est dominée par les jonctions entre nanofils.^(Chapitre 5.1.3) Dans le cas des films monocouches orientés, le nombre de jonctions nécessaires pour conduire le courant dans cette direction est inférieur au nombre de jonctions nécessaires dans la direction perpendiculaire. Ainsi la résistance de surface devrait être plus importante, lorsqu'on la mesure perpendiculairement à l'orientation plutôt que parallèlement.

Des mesures de résistances en quatre pointes dans deux différentes directions ont été réalisées sur un film monocouche orienté de nanofils d'argent.^{(Figure 135(a,b))} L'axe qui contient les quatre pointes sera déplacé de sorte que l'angle qu'il décrit avec celui de l'orientation des nanofils d'argent varie entre 0° et 90° . Les différentes courbes de la tension relevée en fonction de l'intensité permet d'établir que la résistance de surface varie pour ces mesures entre $85 \Omega/\text{sq}$ et $450 \Omega/\text{sq}$.^{(Figure 135(c))} La tendance des mesures montre que plus les pointes décrivent un angle grand avec la direction des nanofils d'argent plus la résistance est importante jusqu'à devenir 5 fois plus importante.

Ainsi les dépôts orientés dans une direction de nanofils d'argent montrent une anisotropie de la conductivité électronique. Dans la suite de ce manuscrit pour mesurer la résistance des monocouches de nanofils d'argent orientées dans une direction, la mesure sera prise dans la direction de l'alignement.

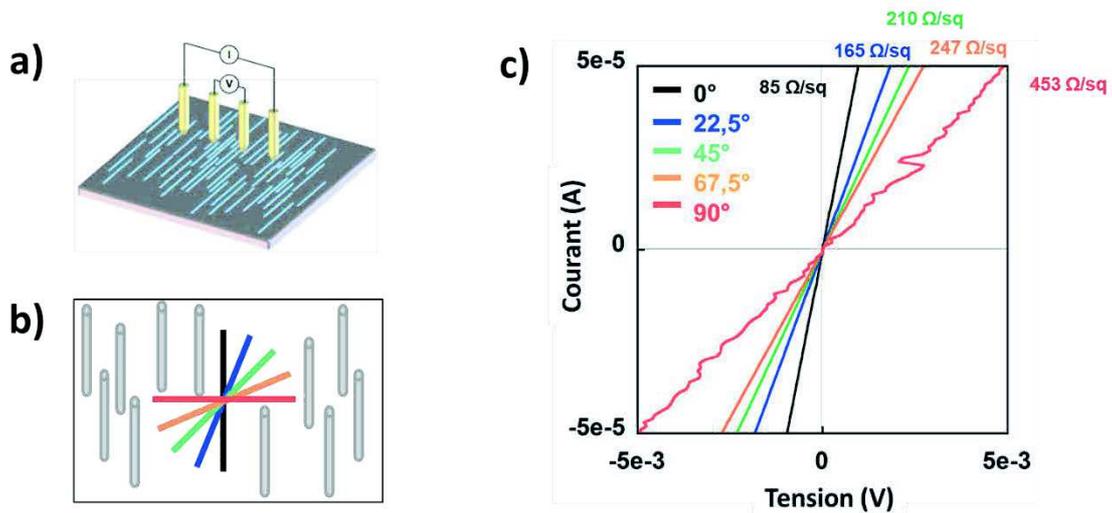


Figure 135 : (a) Schéma descriptif des mesures de résistance en quatre points (b) Schéma descriptif des différentes orientations des points pour les mesures. (c) Mesures de Résistance de surface ($I(V)$) d'une monocouche de nanofils d'argent en fonction de l'orientation des points par rapport à l'orientation de la couche de nanofils d'argent.

Des mesures similaires ont été réalisées sur les trois différentes structures de nanofils d'argent. Deux positionnements perpendiculaires des quatre points seront utilisés dans le but de mesurer la résistance de surface des échantillons.

Dans le cas d'échantillons orientés, la mesure R_1 correspond au positionnement des quatre points parallèle à l'orientation de la première couche, la mesure R_2 sera perpendiculaire à R_1 .^{(Figure 136(a))} Dans le cas des échantillons sans ordre les mesures seront prises de manière arbitraire de sorte que R_1 et R_2 soient des mesures perpendiculaires. Les mesures de R_2 ont été représentées en fonction de R_1 en échelle logarithmique de sorte d'étudier le rapport entre les deux valeurs en fonction du recouvrement pour chaque structure.^{(Figure 136(b))}

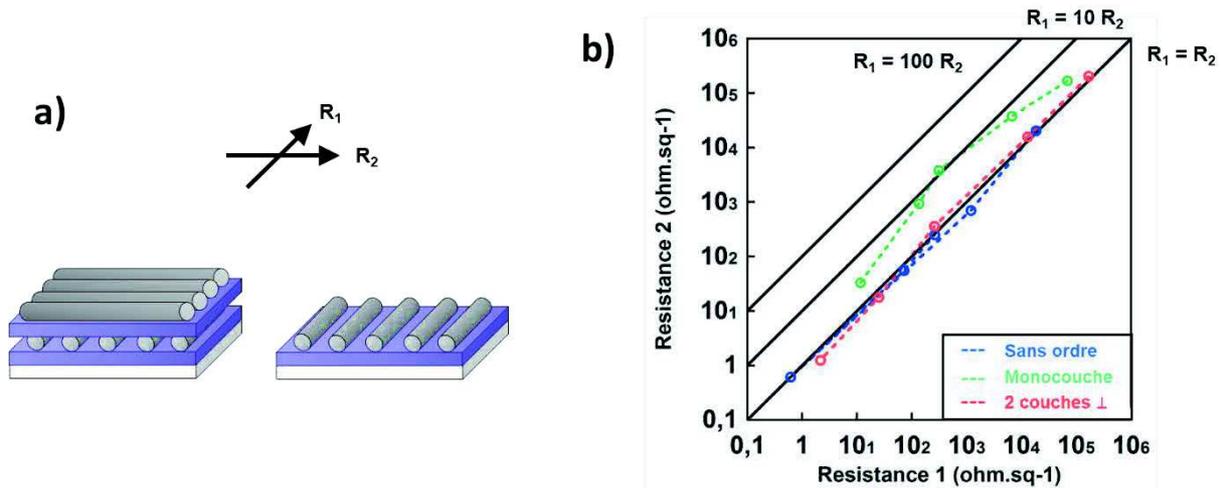


Figure 136 : (a) Schéma descriptif des directions perpendiculaires de mesures de résistance en quatre points en fonction des structures orientées (b) Comparaison du rapport entre les résistances mesurés dans des directions perpendiculaire pour différentes structures de dépôts de nanofils d'argent.

Il est possible d'observer que, pour les échantillons sans ordre, l'ensemble des points correspondant aux différents échantillons se situe sur la droite représentant le cas $R_1 = R_2$. Le sens des mesures n'a ainsi pas d'influence sur les propriétés conductrices des dépôts de nanofils d'argent sans ordre. Ces mesures mettent en évidence un transport électrique isotrope, comme attendu.

Les échantillons composés de deux couches perpendiculaires de nanofils d'argent orientés ont eux aussi un comportement non influencé par la direction de la mesure de résistance de surface. Ces mesures permettent de mettre en évidence le contrôle de l'homogénéité du recouvrement au sein des structures à deux couches.

Dans le cas des dépôts monocouches orientés de nanofils d'argent la valeur de R_2 est plus grande que la valeur de R_1 pour chaque échantillon. Cependant la différence entre R_1 et R_2 varie : pour l'échantillon le plus résistif les deux valeurs sont presque semblable et en augmentant le recouvrement on observe une augmentation de la différence jusqu'à atteindre $R_1 = 10 R_2$ pour R_1 de l'ordre de $10^2 \Omega/\text{sq}$.

Lorsque les valeurs de résistance sont importante ($10^5 \Omega/\text{sq}$) Le réseau de nanofils d'argent est juste au-dessus du seuil de percolation. La conductivité est due aux nanofils d'argent qui ne sont pas bien alignés. De plus la valeur importante de la résistance de surface de ces échantillons est moins impactée par la variation du

nombre de jonctions. Lorsque la résistance de surface est aux alentours de $10^3 \Omega/\text{sq}$, le nombre de jonctions est clairement plus élevé dans la direction perpendiculaire à l'orientation des nanofils ce qui induit une différence importante dans les mesures de résistance de surface dans les deux directions. Lorsque la résistance de surface des échantillons atteint $10^1 \Omega/\text{sq}$, le recouvrement en nanofils d'argent est tellement important que l'écart entre les deux résistances de surface s'atténue.

Il a ainsi pu être mis en évidence que dans le cas des dépôts sans ordre et composés de deux couches orientées perpendiculairement de nanofils d'argent, la valeur de la résistance des échantillons n'est pas dépendante du sens dans laquelle celle-ci est mesurée. Le cas des échantillons composés d'une monocouche orientée est plus complexe. Le transport électrique peut être anisotrope en fonction de la densité du dépôt de nanofils d'argent. Cette anisotropie est théoriquement d'autant plus grande que la qualité de l'alignement est importante. La résistance de surface peut atteindre un ordre de grandeur de différence entre les mesures prises dans des directions perpendiculaires pour les structures étudiées.

5.5. Performances des différentes structures en tant que surface transparente et conductrices

Les différents échantillons réalisés pour chaque structure ont été caractérisés par spectroscopie optique, par microscopie électronique et par mesures de résistance de surface en quatre pointes. Grâce à ces différentes mesures, il sera possible d'étudier comment varie la transparence, les propriétés conductrices et le recouvrement des échantillons dans le but de définir quel est l'influence de la structure sur les performances en tant que surfaces transparentes et conductrices.

Pour chaque échantillon, trois clichés de microscopie permettront de définir la valeur du recouvrement et la transmittance sera mesurée en spectroscopie d'absorption à 550 nm et correspondra à la transmittance du réseau d'argent uniquement (substrat exclus). Deux différentes tailles de nanofils d'argent ont été utilisées pour étudier l'influence de la taille sur ces propriétés.

5.5.1. Performances des films de nanofils d'argent

Dans un premier temps la transmittance des échantillons est mesurée en fonction de la résistance de surface. (Figure 137) Les trois structures ont été élaborées en utilisant des nanofils synthétisés de 5,6 microns de longueur et des nanofils commerciaux de 23 microns de longueurs. Les deux types de nanofils ont un diamètre d'environ 50 nm.

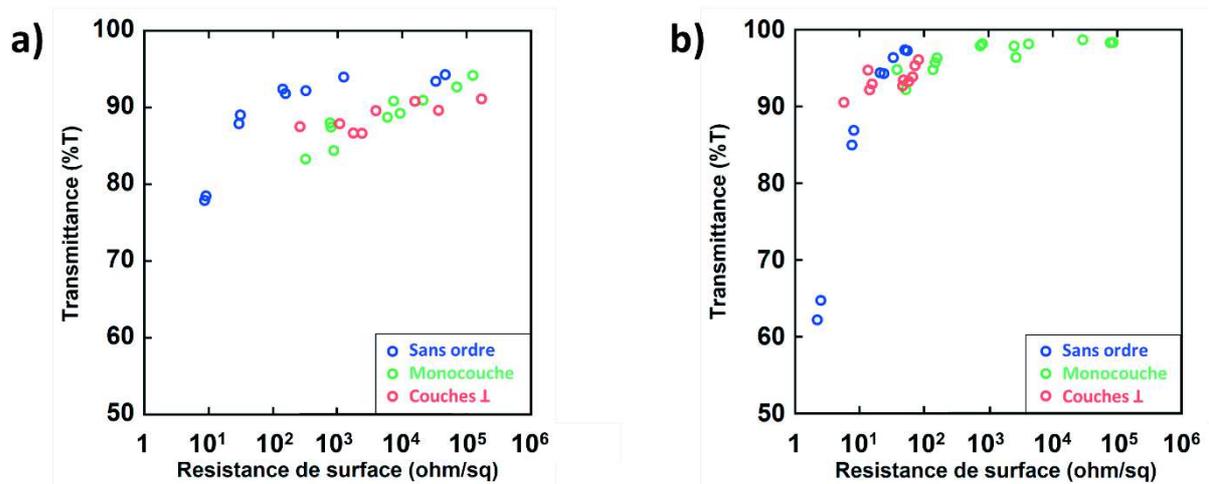


Figure 137 : Transmittance à 550 nm en fonction de la résistance de surface pour les trois différentes structures composées de (a) nanofils synthétisés ($L = 5,6$ microns) et de (b) nanofils commerciaux ($L = 23$ microns)

Dans le cas des nanofils de 5,6 microns (Figure 137(a)), on observe que les meilleures performances sont obtenues pour les structures sans ordre. La résistance de surface mesurée des structures non orientées, à une transmittance donnée, est toujours inférieure à celle de structures orientées. Cette différence de performance peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur à transmittance égale.

Le comportement des dépôts de nanofils d'argent orientés entre 10^2 et 10^5 Ω/sq ont une évolution relativement linéaire avec l'évolution logarithmique de la résistance de surface. Les monocouches vont de 92% de transmittance pour 10^5 Ω/sq jusqu'à 82% de transmittance pour environ 300 Ω/sq . L'évolution des structures à deux couches semble avoir une pente plus importante que celle des monocouches orientés ce qui les rendent plus performantes que les monocouches pour une résistance de surface inférieure à 10^3 Ω/sq et moins performantes pour une résistance de surface supérieure à 10^3 Ω/sq . L'ordre dans les films composés de nanofils d'argent ne semble

donc pas dans ce cas permettre d'avoir de meilleures performances que les structures non orientées.

Dans le cas des nanofils d'argent commerciaux d'une longueur de 23 microns,^{(Figure 137(b))} les performances des surfaces transparentes et conductrices est bien supérieures à ceux réalisés avec des nanofils plus court. Pour illustrer cette différence, on peut noter par exemple que les films ayant une résistance de surface de $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ont à une transmittance de 95% pour les nanofils d'argent de 23 microns alors que la transmittance est de 80% pour les nanofils de 5,6 microns.

L'ensemble des structures pour les longs nanofils semblent avoir la même évolution des performances. En effet, lorsque la résistance de surface décroît de $10^5 \text{ } \Omega/\text{sq}$ à $10^2 \text{ } \Omega/\text{sq}$ alors la transmittance reste quasiment constante. Puis lorsque la résistance de surface décroît en-deçà de $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$ la transmittance décroît de manière brutale.

Bien qu'il existe un nuage de point comportant les trois types de structures dans la gamme de transmittance de 97% à 90% et dans la gamme de résistance de surface entre $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$ et $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$, les meilleures performances sont obtenus pour la structure composée de deux couches perpendiculairement orientées de nanofils d'argent.

De nombreuses études montrent que les réseaux de nanofils peuvent conduire à une résistance de surface comprise entre $1 \text{ } \Omega/\text{sq}$ à $5 \text{ } \Omega/\text{sq}$ pour une valeur de transmittance de 90%.²²⁵ Bien que les échantillons orientés compétitifs de ce manuscrit ont de meilleures performances que l'ITO, ils ne sont pas réellement au niveau des meilleurs valeurs publiées.^(Figure 123) Cependant ces structures orientées n'ont pas subi de traitement après élaboration ce qui pourrait permettre d'améliorer leurs performances en tant que surfaces conductrices et transparentes.

5.5.2. Influence du recouvrement sur la transparence des différentes structures

Les différentes structures de nanofils d'argent envisagées dans cette étude n'ont pas un rapport entre recouvrement et absorbance identique. Autrement dit, différents agencements de nanofils au sein d'un film, pour un recouvrement égal, induit des absorbances différentes. Le couplage plasmonique des nanofils d'argent, la diffusion, la réflexion et l'absorbance spécifique de la lumière polarisée peuvent être particulièrement dépendants de l'orientation de la structure. C'est pourquoi il est important d'étudier l'évolution de la transmittance en fonction du recouvrement pour les différentes structures. (Figure 138)

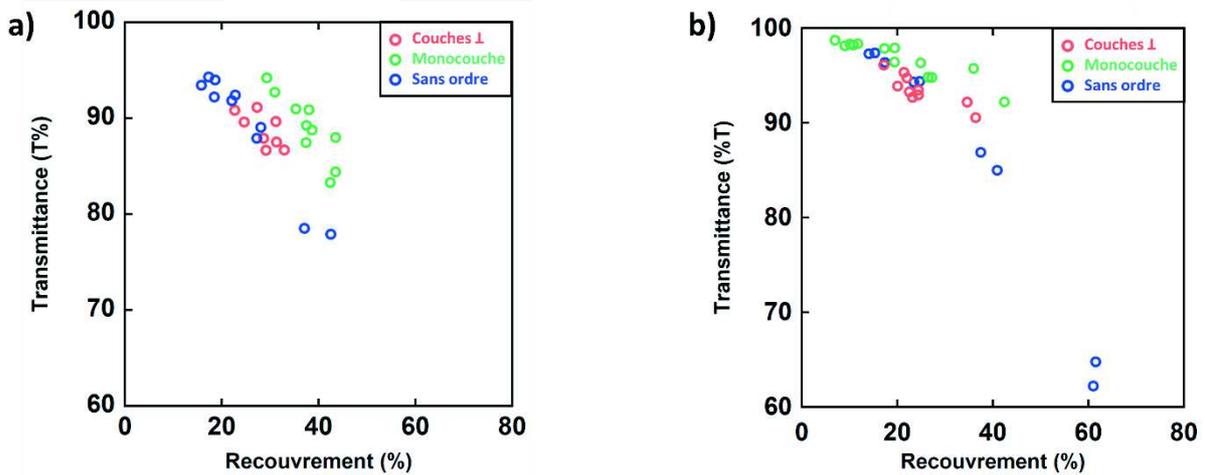


Figure 138 : Transmittance à 550 nm en fonction du recouvrement surface pour les trois différentes structures composées de (a) nanofils synthétisés ($L=5,6$ microns) et de (b) nanofils commerciaux ($L = 23$ microns).

Pour les nanofils synthétisés ($L = 5,6$ microns) on observe que l'ensemble des structures sont comprises entre 20% et 40% de recouvrement. (Figure 138(a)) Les dépôts non orientés et orientés dans deux directions perpendiculaires semblent avoir un rapport entre transmittance et recouvrement qui suit la même tendance. Cependant, les dépôts de monocouche orientée de nanofils d'argent ont à recouvrement identique une transmittance plus importante. Ces résultats permettent de mettre en évidence qu'à densité identique, les films monocouches transmettent plus de lumière que les deux autres structures. Cet effet est probablement dû au fait que les structures ordonnées de nanofils d'argent limitent la diffusion de la lumière.

Dans le cas des nanofils d'argent commerciaux ($L=23$ microns), les dépôts monocouches de nanofils d'argent ont aussi, à recouvrement égal, des valeurs de transmittance légèrement plus élevées que les deux autres structures. (Figure 138(b)) Encore une fois, le comportement des dépôts de nanofils d'argent sans ordre et composés de deux couches orientés perpendiculairement ont un comportement semblable. Cependant on observe clairement à 40% de recouvrement que la transmittance des échantillons décroît avec les structures dans l'ordre suivant : Les monocouches, les structures à deux couches orientés perpendiculairement et les réseaux aléatoires.

Il est ainsi mis en évidence que l'absorbance des films de nanofils d'argent dépend de la structure du dépôt. Plus la structure est ordonnée plus l'échantillon est transparent pour une quantité de nanofils déposée.

Enfin différentes mesures de troubles optiques ont été réalisées sur différents échantillons pour chaque structure de nanofils de 23 microns de longueur. Il apparaît que pour une transmittance supérieure à 90% aucun échantillon ne dépasse les 2% de trouble optique, ce qui est négligeable. La plus haute valeur de trouble optique mesurée est de 8,2% pour une transmittance de 65 %.

Dans ce chapitre, il a pu être mis en évidence les performances des trois types de structures élaborées en fonction du recouvrement en nanofils et avec deux types de nanofils d'argent. Il a pu être démontré que les structures orientées n'ont pas des performances particulièrement améliorées comparativement aux structures sans ordre. Dans le cadre des nanofils d'argent de 23 microns, le dépôt composé de deux couches orientées de nanofils d'argent montre malgré les meilleures performances qui de plus sont compétitives avec les surfaces d'ITO.

Lorsque les nanofils d'argent sont orientés dans une direction, leur absorbance est moins importante que dans le cas des dépôts sans ordre. Cependant pour les structures composées de deux couches de nanofils d'argent on retrouve un rapport entre transmittance et recouvrement proche du cas des dépôts sans ordre.

Cette étude a eu pour but d'étudier l'influence de différentes structures et de différentes tailles de nanofils d'argent sur les performances de surfaces conductrices et transparentes. Différents aspects de cette approche restent à étudier par exemple, l'influence du PEI contenu dans les films sur les propriétés conductrices et l'influence de la pulvérisation sur l'intégrité des nanofils d'argent. De plus aucun traitement n'a

été réalisé pour améliorer le contact entre les nanofils. Des traitements thermiques, ou des séquences d'irradiation pourrait améliorer les performances des échantillons présentés dans ce chapitre.

5.6. Conclusion

Durant cette étude des structures orientées de nanofils d'argent ont été élaborées dans le but de réaliser des surfaces transparentes et conductrices. Ces structures ont été contrôlées en alignement et en recouvrement en contrôlant les durées de pulvérisation. Il a ainsi pu être possible d'élaborer des échantillons orientés dans une direction formant une monocouche et des échantillons composés de deux couches orientées dans des directions perpendiculaires. Des structures de dépôt sans ordre ont aussi été élaborées.

Une surface de mesure de 6 x 6 mm², dont l'homogénéité de recouvrement et d'orientation a été vérifiée, a pu être établie pour les trois différentes structures. Il a de plus pu être mis en évidence des mesures anisotropes de résistance de surface pour les monocouches. Le contrôle des structures de deux couches d'orientation perpendiculaire de nanofils d'argent a pu être prouvé grâce à l'observation de mesures isotropes de résistance de surface.

Ces structures ont été caractérisées pour évaluer leurs propriétés optiques et conductrices. Dans un premier temps, il a été mis en évidence que les structures orientées composées des nanofils d'argent de 5,6 microns ne permettent pas d'obtenir des performances de même niveau que les dépôts sans ordre. Cependant les structures orientées composées de nanofils de 23 microns ont des performances compétitives avec les structures sans ordre. Les structures composées de deux couches alignées dans des directions perpendiculaires, ont de meilleures performances pour les résistances faibles que les dépôts sans ordre. Bien que ces performances soient proches de celle de l'ITO et moins importantes que les meilleurs études dans le domaine, ces structures peuvent encore être améliorées par l'application de traitements après élaboration et d'un meilleur contrôle de l'alignement.

Ainsi il a pu être mis en évidence que l'ordre modifie les performances de surfaces conductrices et transparentes, particulièrement sur les propriétés optiques. Bien que cette amélioration ne soit distinguable que pour les nanofils d'argent de 23 microns, il est possible d'imaginer que cet effet puisse être plus important pour des nanofils encore plus longs. Cela demande de réaliser une étude avec différentes tailles de nanofils et de réaliser une étude par modélisation de réseaux percolants.

De plus il a été mis en évidence que pour les deux types de nanofils a recouvrement identique les structures de nanofils d'argent orientées dans une direction sont plus transparentes que les deux autres structures. Cela peut être utilisé pour générer des structures plus transparentes pour des surfaces dont la conductivité est importante dans une direction uniquement.

Conclusion générale

L'utilisation combinée de la technique de pulvérisation à incidence rasante et de la technique de dépôt couche-par-couche permet d'élaborer des films orientés de nanofils d'argent pouvant contenir plusieurs couches aux orientations différentes. Il a été possible de tirer profit de la génération d'ordre au sein de films de nanofils d'argent pour accéder à des propriétés optiques particulières et d'organiser des réseaux conducteurs percolants.

Des assemblages chiraux de nanofils d'argent ont pu être élaborés de manière rapide et peu coûteuse permettant d'établir un ordre sur une surface de plusieurs mm^2 . Ces assemblages sont composés de plusieurs couches orientées de nanofils d'argent dont l'organisation des directions consécutives décrit des hélices. Ces échantillons expriment un dichroïsme circulaire pouvant aller jusqu'à 15000 mdeg qu'il a été possible de modifier en fonction de la géométrie de la structure. En effet, en variant l'angle entre les directions d'orientation de deux couches et la densité de nanofils d'argent au sein d'une structure, l'intensité du signal de dichroïsme circulaire a été variée. De plus la variation de l'espacement entre les différentes couches a permis de modifier l'allure des spectres de dichroïsme circulaire. Enfin, Il a de plus pu être mis en évidence la possibilité d'induire un comportement chiro-optique à une molécule achirale lorsque cette molécule est placée au sein de la structure chirale de nanofils d'argent.

Bien que l'ensemble de ces comportements ait pu être mise évidence, l'interprétation des différents lobes de dichroïsme circulaire n'est pas réalisée. La modélisation de ces structures et la simulation de leurs comportements restent à être effectuées dans le but d'améliorer la compréhension du dichroïsme circulaire de ces structures.

Cependant ces structures représentent déjà de nombreuses perspectives. En effet, la réalisation d'une telle structure au sein d'une matrice stimulable qui permettrait de modifier la géométrie de la structure de manière réversible devrait permettre de générer un matériau dont le dichroïsme circulaire pourrait être ajusté à façon.

De plus, l'induction de chiralité à une molécule achirale, reste à être reproduite pour des molécules différentes. Notamment, l'étude d'un colorant achiral absorbant dans un domaine spectral où la structure chirale ne présente pas de dichroïsme circulaire apporterait des résultats intéressants sur le lien entre la chiralité de la structure et celle induite à la molécule. Enfin l'introduction de nanoparticules isotropes au sein de ces structures pourrait permettre d'étudier si cette induction de chiralité est possible dans le cas de nanoparticules plasmoniques. Ces structures au dichroïsme circulaire très intense peuvent être utilisées pour la détection hypersensible de molécules ou être envisagées pour l'accès à des matériaux d'indice de réfraction négatif.

Des réseaux orientés de nanofils d'argent ont pu être élaborés pour obtenir des surfaces conductrices et transparentes. Il a pu être mis en évidence que lorsque les nanofils sont assez longs ces structures orientées améliorent les propriétés des réseaux de nanofils d'argent en comparaison avec les réseaux sans ordre. Les résultats obtenus ne permettent pas d'être compétitifs avec les meilleures performances de réseaux de nanofils d'argent obtenues dans les études récentes. Cependant plusieurs aspects d'élaborations des réseaux de nanofils n'ont pas été optimisés dans ce manuscrit. Entre autre, le traitement après élaboration pour améliorer le contact entre les nanofils d'argent permet d'améliorer la résistance de surface sans modifier de manière notable la transparence des échantillons.

Une étude de l'influence de l'ordre sur des nanofils d'argent encore plus longs permettrait peut-être de dégager une tendance plus claire de l'amélioration des performances grâce à l'ordre apporté au sein des réseaux de nanofils d'argent. Enfin, une étude sur l'influence de l'ordre au sein des films sur la résistance aux contraintes mécaniques pourrait représenter un intérêt particulier pour l'élaboration de surfaces conductrices innovantes.

Les études de ce manuscrit se sont particulièrement intéressées aux contrôles de la densité en nanofils d'argent et de l'alignement des structures. Cependant, les polymères utilisés dans ces études pour construire les films multicouches ont été choisis pour leurs qualités à produire des films multicouches robustes. Le choix des éléments pour construire les dépôts multicouches pourrait plutôt être orienté vers l'amélioration des propriétés des structures. Typiquement des polymères conducteurs comme le couple PSS et PEDOT pour améliorer la conductivité au sein des réseaux de nanofils d'argent ou des polymères qu'ils seraient possible de stimuler par

irradiation pour induire un gonflement qui modifierait l'espacement entre les couches des structures chirales.

Enfin, la pulvérisation à incidence rasante permet aujourd'hui des dépôts orientés avec un contrôle du recouvrement et de l'alignement sur une surface maximale d'environ 1 cm². L'utilisation de buses qui produisent une pulvérisation conique empêche de réaliser des dépôts dont les directions d'orientation sont homogènes en se déplaçant dans l'axe perpendiculaire à la pulvérisation. Pour augmenter la surface où l'homogénéité est contrôlée pour la pulvérisation à incidence rasante, il peut être envisagé de changer le type de buse ou de réaliser des pulvérisations en déplaçant la buse durant la pulvérisation, ce qui pourrait permettre des dépôts de structures orientées à une échelle plus grande encore.

Bibliographie

- (1) Heiligtag, F. J.; Niederberger, M. The Fascinating World of Nanoparticle Research. *Mater. Today* **2013**, *16*, 262–271.
- (2) Sciau, P.; Mirguet, C.; Roucau, C.; Chabanne, D.; Schvoerer, M. Double Nanoparticle Layer in a 12th Century Lustreware Decoration: Accident or Technological Mastery? *J. Nano Res.* **2009**, *8*, 133–139.
- (3) Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- (4) Wood, R. W. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Proc. Phys. Soc. London* **1902**, *18*, 269–275.
- (5) Horvath, H. Gustav Mie and the Scattering and Absorption of Light by Particles: Historic Developments and Basics. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2009**, *110*, 787–799.
- (6) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- (7) Fano, U. The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves). *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, *31*, 213.
- (8) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- (9) Turkevich, J. Colloidal Gold. Part I. *Gold Bull.* **1985**, *18*, 86–91.
- (10) Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* **2008**, *4*, 310–325.
- (11) Yu, Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661–6664.
- (12) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; Martin, C. R.; Brown, G.; York, A. P. E.; Coleman, K. S.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H. Wet Chemical Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires of Controllable Aspect Ratio. *Chem. Commun.* **2001**, *98*, 617–618.
- (13) Homola, J.; Yee, S. S.; Gauglitz, G. Surface Plasmon Resonance Sensors: Review. *Sensors Actuators B Chem.* **1999**, *54*, 3–15.
- (14) Szabo, A.; Stolz, L.; Granzow, R. Surface Plasmon Resonance and Its Use in Biomolecular Interaction Analysis (BIA). *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, *5*, 699–705.
- (15) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- (16) Hutter, E.; Fendler, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685–1706.
- (17) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–921.
- (18) Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. Solvent and Ligand Effects on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold Colloids. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13963–13971.
- (19) Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H.-Y. Metal Nanoparticle Photocatalysts: Emerging Processes for Green Organic Synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 320–338.
- (20) Lamy de la Chapelle, M. Nanoparticules Métalliques. *Photoniques* **2013**, 31–35.
- (21) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- (22) Catherine J. Murphy, *; Tapan K. Sau; Anand M. Gole; Christopher J. Orendorff; Jinxin Gao; Linfeng Gou; Simona E. Hunyadi, and; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. **2005**.
- (23) Li, N.; Zhao, P.; Astruc, D. Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2014, *53*, 1756–1789.
- (24) Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.

- (25) Su, K. H.; Wei, Q. H.; Zhang, X.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1087–1090.
- (26) Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080–2088.
- (27) Tabor, C.; Van Haute, D.; El-Sayed, M. A. Effect of Orientation on Plasmonic Coupling between Gold Nanorods. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3670–3678.
- (28) Stoenescu, S.; Truong, V.-V.; Packirisamy, M. Dichroic Optical Properties of Uniaxially Oriented Gold Nanorods in Polymer Films. *Plasmonics* **2014**, *9*, 299–307.
- (29) Liu, Q.; Cui, Y.; Gardner, D.; Li, X.; He, S.; Smalyukh, I. I. Self-Alignment of Plasmonic Gold Nanorods in Reconfigurable Anisotropic Fluids for Tunable Bulk Metamaterial Applications. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1347–1353.
- (30) Boisselier, E.; Astruc, D. Gold Nanoparticles in Nanomedicine: Preparations, Imaging, Diagnostics, Therapies and Toxicity. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759.
- (31) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- (32) El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of Anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 829–834.
- (33) Sokolov, K.; Follen, M.; Aaron, J.; Pavlova, I.; Malpica, A.; Lotan, R.; Richards-Kortum, R. Real-Time Vital Optical Imaging of Precancer Using Anti-Epidermal Growth Factor Receptor Antibodies Conjugated to Gold Nanoparticles. *Cancer Res.* **2003**, *63*.
- (34) Kumar, C. S. S. R.; Mohammad, F. Magnetic Nanomaterials for Hyperthermia-Based Therapy and Controlled Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, *63*, 789–808.
- (35) Vankayala, R.; Lin, C. C.; Kalluru, P.; Chiang, C. S.; Hwang, K. C. Gold Nanoshells-Mediated Bimodal Photodynamic and Photothermal Cancer Treatment Using Ultra-Low Doses of near Infra-Red Light. *Biomaterials* **2014**, *35*, 5527–5538.
- (36) Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H.; Jiang, R. B.; Sun, L. D.; Li, Q.; Wang, J. F.; Yu, J. C.; Yan, C. H.; Wang, S.; *et al.* Photocatalysis on Supported Gold and Silver Nanoparticles under Ultraviolet and Visible Light Irradiation. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814.
- (37) Du, L.; Furube, A.; Yamamoto, K.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold-TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6454–6462.
- (38) Qian, K.; Sweeny, B. C.; Johnston-Peck, A. C.; Niu, W.; Graham, J. O.; Duchene, J. S.; Qiu, J.; Wang, Y. C.; Engelhard, M. H.; Su, D.; *et al.* Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9842–9845.
- (39) Hu, L.; Wu, H.; Cui, Y. Metal Nanogrids, Nanowires, and Nanofibers for Transparent Electrodes. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 760–765.
- (40) Ye, S.; Rathmell, A. R.; Chen, Z.; Stewart, I. E.; Wiley, B. J. Metal Nanowire Networks: The next Generation of Transparent Conductors. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6670–6687.
- (41) Ma, W.; Xu, L.; de Moura, A. F.; Wu, X.; Kuang, H.; Xu, C.; Kotov, N. A. Chiral Inorganic Nanostructures. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, acs.chemrev.6b00755.
- (42) Hentschel, M.; Schäferling, M.; Duan, X.; Giessen, H.; Liu, N. Chiral Plasmonics. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1602735.
- (43) Mark, A. G.; Gibbs, J. G.; Lee, T.-C.; Fischer, P. Hybrid Nanocolloids with Programmed Three-Dimensional Shape and Material Composition. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 802–807.
- (44) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (45) Min, Y.; Akbulut, M.; Kristiansen, K.; Golan, Y.; Israelachvili, J. The Role of Interparticle and External Forces in Nanoparticle Assembly. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 527–538.
- (46) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. The Surface Science of Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 141–153.
- (47) Nie, Z.; Fava, D.; Kumacheva, E.; Zou, S.; Walker, G. C.; Rubinstein, M. Self-Assembly of Metal-polymer Analogues of Amphiphilic Triblock Copolymers. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 609–614.
- (48) Dai, L.; Liu, Z.; Zhang, L.; Rong, Y.; Huang, Y.; Chen, T. Temperature-Dependent Self-

- Assembly/Disassembly of Gold Nanoparticles Oligomers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 5829–5832.
- (49) Naka, K.; Itoh, H.; Chujo, Y. Temperature-Dependent Reversible Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Spherical Aggregates by Molecular Recognition between Pyrenyl and Dinitrophenyl Units. *Langmuir* **2003**, *19*, 5496–5501.
- (50) Fan, C.; Bian, T.; Shang, L.; Shi, R.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H.; Zhang, T. pH-Responsive Reversible Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Nanovesicles. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3923–3925.
- (51) Nam, J.; La, W. G.; Hwang, S.; Ha, Y. S.; Park, N.; Won, N.; Jung, S.; Bhang, S. H.; Ma, Y. J.; Cho, Y. M.; *et al.* pH-Responsive Assembly of Gold Nanoparticles And “spatiotemporally concerted” Drug Release for Synergistic Cancer Therapy. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3388–3402.
- (52) Olson, M. A.; Coskun, A.; Klajn, R.; Fang, L.; Dey, S. K.; Browne, K. P.; Grzybowski, B. A.; Stoddart, J. F. Assembly of Polygonal Nanoparticle Clusters Directed by Reversible Noncovalent Bonding Interactions. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3185–3190.
- (53) Schreiber, R.; Luong, N.; Fan, Z.; Kuzyk, A.; Nickels, P. C.; Zhang, T.; Smith, D. M.; Yurke, B.; Kuang, W.; Govorov, A. O.; *et al.* Chiral Plasmonic DNA Nanostructures with Switchable Circular Dichroism. *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
- (54) Correa-Duarte, M. A.; Sobal, N.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M. Linear Assemblies of Silica-Coated Gold Nanoparticles Using Carbon Nanotubes as Templates. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2179–2184.
- (55) Min, M. J.; Chen, L. C.; Wang, Z. Highly Bendable, Transparent, and Conductive AgNWs-PET Films Fabricated via Transfer-Printing and Second Pressing Technique. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 6437–6443.
- (56) Gao, J.; Pei, K.; Sun, T.; Wang, Y.; Zhang, L.; Peng, W.; Lin, Q.; Giersig, M.; Kempa, K.; Ren, Z.; *et al.* Transparent Nanowire Network Electrode for Textured Semiconductors. *Small* **2013**, *9*, 733–737.
- (57) Liu, B.-T.; Huang, S.-X. Transparent Conductive Silver Nanowire Electrodes with High Resistance to Oxidation and Thermal Shock. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59226–59232.
- (58) Langley, D. P.; Lagrange, M.; Giusti, G.; Jiménez, C.; Bréchet, Y.; Nguyen, N. D.; Bellet, D.; Lee, S. S.; Ko, S. H.; Yang, M.-Y.; *et al.* Metallic Nanowire Networks: Effects of Thermal Annealing on Electrical Resistance. *Nanoscale* **2014**, *6*, 13535–13543.
- (59) Song, T. Bin; Rim, Y. S.; Liu, F.; Bob, B.; Ye, S.; Hsieh, Y. T.; Yang, Y. Highly Robust Silver Nanowire Network for Transparent Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24601–24607.
- (60) Akter, T.; Kim, W. S. Reversibly Stretchable Transparent Conductive Coatings of Spray-Deposited Silver Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1855–1859.
- (61) Kang, H. S.; Choi, J.; Cho, W.; Lee, H.; Lee, D. Y.; Lee, D. G.; Kim, H.-T. Silver Nanowire Networks Embedded in Cure-Controlled Optical Adhesive Film for Transparent and Highly Conductive Electrode. *J. Mater. Chem. C* **2016**.
- (62) Choi, D. Y.; Kang, H. W.; Sung, H. J.; Kim, S. S. Annealing-Free, Flexible Silver Nanowire–polymer Composite Electrodes via a Continuous Two-Step Spray-Coating Method. *Nanoscale* **2013**, *5*, 977–983.
- (63) Simonato, D. L.; Giusti, G.; Mayousse, C.; Celle, C.; Bellet, D.; Jean-Pierre. Flexible Transparent Conductive Materials Based on Silver Nanowire Networks: A Review. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 452001.
- (64) Hermanson, K. D. Dielectrophoretic Assembly of Electrically Functional Microwires from Nanoparticle Suspensions. *Science (80-)*. **2001**, *294*, 1082–1086.
- (65) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Amiens, C.; Ressler, L. Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14494–14499.
- (66) Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P. Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1229–1233.
- (67) Lee, H.; Seong, B.; Kim, J.; Jang, Y.; Byun, D. Direct Alignment and Patterning of Silver Nanowires by Electrohydrodynamic Jet Printing. *Small* **2014**, *10*, 3918–3922.
- (68) Yang, B. R.; Cao, W.; Liu, G. S.; Chen, H. J.; Noh, Y. Y.; Minari, T.; Hsiao, H. C.; Lee, C. Y.; Shieh, H. P. D.; Liu, C. Microchannel Wetting for Controllable Patterning and Alignment of

- Silver Nanowire with High Resolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21433–21441.
- (69) Moutet, P.; Lacroix, L. M.; Robert, A.; Impéror-Clerc, M.; Viau, G.; Rossier, L. Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **2015**, *31*, 4106–4112.
- (70) Blell, R.; Lin, X.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Pauly, M.; Felix, O.; Decher, G. Generating in-Plane Orientational Order in Multilayer Films Prepared by Spray-Assisted Layer-by-Layer Assembly. *ACS Nano* **2017**, *11*, 84–94.
- (71) Sekar, S.; Lemaire, V.; Hu, H.; Decher, G.; Pauly, M. Anisotropic Optical and Conductive Properties of Oriented 1D-Nanoparticle Thin Films Made by Spray-Assisted Self-Assembly. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 373–389.
- (72) Hu, H.; Pauly, M.; Felix, O.; Decher, G.; Yan, X.; Zhou, Z.; Liu, D.; Wang, J.; Yuan, H.; Zhang, Z.; *et al.* Spray-Assisted Alignment of Layer-by-Layer Assembled Silver Nanowires: A General Approach for the Preparation of Highly Anisotropic Nano-Composite Films. *Nanoscale* **2017**, *9*, 1307–1314.
- (73) Iler, R. K. Multilayers of Colloidal Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569–594.
- (74) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210–211*, 831–835.
- (75) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science (80-)*. **1997**, *277*.
- (76) Borges, J.; Mano, J. F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8883–8942.
- (77) Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. Layer-by-Layer Assembly as a Versatile Bottom-up Nanofabrication Technique for Exploratory Research and Realistic Application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319.
- (78) Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B. Layer-by-Layer Assembled Multicomposite Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3*, 32–39.
- (79) Richardson, J. J.; Bjornmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science (80-)*. **2015**, *348*, aaa2491-aaa2491.
- (80) Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chemical Reviews*, 2016, *116*, 14828–14867.
- (81) Xiao, F.-X.; Pagliaro, M.; Xu, Y.-J.; Liu, B. Layer-by-Layer Assembly of Versatile Nanoarchitectures with Diverse Dimensionality: A New Perspective for Rational Construction of Multilayer Assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3088–3121.
- (82) Schneider, G.; Decher, G.; Nerambourg, N.; Praho, R.; Werts, M. H. V; Blanchard-Desce, M. Distance-Dependent Fluorescence Quenching on Gold Nanoparticles Ensheathed with Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolytes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 530–536.
- (83) Feng, W.; Zhou, X.; He, C.; Qiu, K.; Nie, W.; Chen, L.; Wang, H.; Mo, X.; Zhang, Y. Polyelectrolyte Multilayer Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles for pH-Responsive Drug Delivery: Layer Thickness-Dependent Release Profiles and Biocompatibility. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5886.
- (84) Kotov, N. A. Layer-by-Layer Self-Assembly: The Contribution of Hydrophobic Interactions. *Nanostructured Mater.* **1999**, *12*, 789–796.
- (85) Serizawa, T.; Hashiguchi, S.; Akashi, M. Stepwise Assembly of Ultrathin Poly(vinyl Alcohol) Films on a Gold Substrate by Repetitive Adsorption/drying Processes. *Langmuir* **1999**, *15*, 5363–5368.
- (86) Zhang, H.; Fu, Y.; Wang, D.; Wang, L.; Wang, Z.; Zhang, X. Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Assembly of Dendrimer and poly(4-Vinylpyridine) and Micropore Formation by Post-Base Treatment. *Langmuir* **2003**, *19*, 8497–8502.
- (87) Stockton, W. B.; Rubner, M. F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2717–2725.
- (88) Suzuki, I.; Egawa, Y.; Mizukawa, Y.; Hoshi, T.; Anzai, J.; Sieber, M.; Galla, H.-J. Construction of Positively-Charged Layered Assemblies Assisted by Cyclodextrin Complexation. *Chem. Commun.* **2002**, *121*, 164–165.
- (89) Van der Heyden, A.; Wilczewski, M.; Labbé, P.; Auzély, R.; Sott, K.; Elwing, H.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. Multilayer Films Based on Host–guest Interactions between Biocompatible

- Polymers. *Chem. Commun.* **2006**, 73, 3220–3222.
- (90) Spaeth, K.; Brecht, A.; Gauglitz, G. Studies on the Biotin-Avidin Multilayer Adsorption by Spectroscopic Ellipsometry. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 196, 128–135.
- (91) Hu, Y.; Zuo, P.; Ye, B.-C. Label-Free Electrochemical Impedance Spectroscopy Biosensor for Direct Detection of Cancer Cells Based on the Interaction between Carbohydrate and Lectin. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 43, 79–83.
- (92) Bourdillon, C.; Demaille, C.; Moiroux, J.; Saveant, J.-M. Step-by-Step Immunological Construction of a Fully Active Multilayer Enzyme Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10328–10329.
- (93) Shekhah, O.; Wang, H.; Strunskus, T.; Cyganik, P.; Zacher, D.; Fischer, R.; Wöll, C. Layer-by-Layer Growth of Oriented Metal Organic Polymers on a Functionalized Organic Surface. *Langmuir* **2007**, 23, 7440–7442.
- (94) Luo, R.; Venkatraman, S. S.; Neu, B. Layer-by-Layer Polyelectrolyte-Polyester Hybrid Microcapsules for Encapsulation and Delivery of Hydrophobic Drugs. *Biomacromolecules* **2013**, 14, 2262–2271.
- (95) Ariga, K.; Lvov, Y. M.; Kawakami, K.; Ji, Q.; Hill, J. P. Layer-by-Layer Self-Assembled Shells for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, 63, 762–771.
- (96) Fu, J.; Ji, J.; Yuan, W.; Shen, J. Construction of Anti-Adhesive and Antibacterial Multilayer Films via Layer-by-Layer Assembly of Heparin and Chitosan. *Biomaterials* **2005**, 26, 6684–6692.
- (97) Ogawa, T.; Ding, B.; Sone, Y.; Shiratori, S. Super-Hydrophobic Surfaces of Layer-by-Layer Structured Film-Coated Electrospun Nanofibrous Membranes. *Nanotechnology* **2007**, 18, 165607.
- (98) Liu, Z.; Yi, Y.; Gauczinski, J.; Xu, H.; Schönhoff, M.; Zhang, X. Surface Molecular Imprinted Layer-by-Layer Film Attached to a Porous Membrane for Selective Filtration. *Langmuir* **2011**, 27, 11806–11812.
- (99) Ji, Q.; Honma, I.; Paek, S.-M.; Akada, M.; Hill, J. P.; Vinu, A.; Ariga, K. Layer-by-Layer Films of Graphene and Ionic Liquids for Highly Selective Gas Sensing. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 9737–9739.
- (100) Agarwal, M.; Lvov, Y.; Varahramyan, K. Conductive Wood Microfibres for Smart Paper through Layer-by-Layer Nanocoating. *Nanotechnology* **2006**, 17, 5319–5325.
- (101) Xiang, Y.; Lu, S.; Jiang, S. P. Layer-by-Layer Self-Assembly in the Development of Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices from Fuel Cells to Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7291.
- (102) Hyder, M. N.; Lee, S. W.; Cebeci, F. Ç.; Schmidt, D. J.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T. Layer-by-Layer Assembled Polyaniline Nanofiber/multiwall Carbon Nanotube Thin Film Electrodes for High-Power and High-Energy Storage Applications. *ACS Nano* **2011**, 5, 8552–8561.
- (103) Barsan, M. M.; Brett, C. M. A. Recent Advances in Layer-by-Layer Strategies for Biosensors Incorporating Metal Nanoparticles. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 79, 286–296.
- (104) Srivastava, S.; Kotov, N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1831–1841.
- (105) Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. Preparation of Particulate Mono- and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4506–4510.
- (106) Budy, S. M.; Hamilton, D. J.; Cai, Y.; Knowles, M. K.; Reed, S. M. Polymer Mediated Layer-by-Layer Assembly of Different Shaped Gold Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 487, 336–347.
- (107) Schmitt, J.; Decher, G.; Dressick, W. J.; Brandow, S. L.; Geer, R. E.; Shashidhar, R.; Calvert, J. M. Metal Nanoparticle/polymer Superlattice Films: Fabrication and Control of Layer Structure. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 61–{&}
- (108) Labala, S.; Mandapalli, P. K.; Kurumaddali, A.; Venuganti, V. V. K. Layer-by-Layer Polymer Coated Gold Nanoparticles for Topical Delivery of Imatinib Mesylate to Treat Melanoma. *Mol. Pharm.* **2015**, 12, 878–888.
- (109) Elbakry, A.; Wurster, E. C.; Zaky, A.; Liebl, R.; Schindler, E.; Bauer-Kreisel, P.; Blunk, T.; Rachel, R.; Goepferich, A.; Breunig, M. Layer-by-Layer Coated Gold Nanoparticles: Size-Dependent Delivery of DNA into Cells. *Small* **2012**, 8, 3847–3856.
- (110) Jana, S.; Pande, S.; Sinha, A. K.; Sarkar, S.; Pradhan, M.; Basu, M.; Negishi, Y.; Pal, A.; Pal,

- T. Layer-by-Layer Deposition of Silver/Gold Nanoparticles for Catalytic Reduction of Nitroaromatics. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 847–859.
- (111) Wang, Y.; Wei, W.; Liu, X.; Zeng, X. Carbon Nanotube/chitosan/gold Nanoparticles-Based Glucose Biosensor Prepared by a Layer-by-Layer Technique. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 50–54.
- (112) Jones, R. C. A New Calculus for the Treatment of Optical Systems I Description and Discussion of the Calculus. *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, *31*, 488.
- (113) Mueller, H. The Foundations of Optics. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 661.
- (114) Method, S. T. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics 1. **2000**, *6*, 1–6.
- (115) Bachalo, W. D. Method for Measuring the Size and Velocity of Spheres by Dual-Beam Light-Scatter Interferometry. *Appl. Opt.* **1980**, *19*, 363.
- (116) Kundu, S.; Huitink, D.; Wang, K.; Liang, H. Photochemical Formation of Electrically Conductive Silver Nanowires on Polymer Scaffolds. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 334–342.
- (117) Mohanty, P.; Yoon, I.; Kang, T.; Seo, K.; Varadwaj, K. S. K.; Choi, W.; Park, Q. H.; Jae, P. A.; Yung, D. S.; Ihee, H.; *et al.* Simple Vapor-Phase Synthesis of Single-Crystalline Ag Nanowires and Single-Nanowire Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9576–9577.
- (118) Zhang, W. C.; Wu, X. L.; Chen, H. T.; Gao, Y. J.; Zhu, J.; Huang, G. S.; Chu, P. K. Self-Organized Formation of Silver Nanowires, Nanocubes and Bipyramids via a Solvothermal Method. *Acta Mater.* **2008**, *56*, 2508–2513.
- (119) Xu, J.; Hu, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. A Simple Approach to the Synthesis of Silver Nanowires by Hydrothermal Process in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 689–693.
- (120) Li, D.; Komarneni, S. Microwave-Assisted Synthesis of Ag Nanophases and Their Optical Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 8035–8042.
- (121) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ionics* **1989**, *32–33*, 198–205.
- (122) Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4736–4745.
- (123) Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955–960.
- (124) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species. *Langmuir* **2005**, *21*, 8077–8080.
- (125) Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chem. – A Eur. J.* **2005**, *11*, 454–463.
- (126) Feng, H.; Fichthorn, K. a. Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 997–1001.
- (127) Saidi, W. A.; Feng, H.; Fichthorn, K. A. Binding of Polyvinylpyrrolidone to Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent from Dispersion-Corrected Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1163–1171.
- (128) Lin, J.; Hsueh, Y.; Huang, J. The Concentration Effect of Capping Agent for Synthesis of Silver Nanowire by Using the Polyol Method. *J. Solid State Chem.* **2014**, *214*, 2–6.
- (129) Ma, J.; Zhan, M. Rapid Production of Silver Nanowires Based on High Concentration of AgNO₃ Precursor and Use of FeCl₃ as Reaction Promoter. **2014**, 21060–21071.
- (130) Bergin, S. M.; Chen, Y.-H.; Rathmell, A. R.; Charbonneau, P.; Li, Z.-Y.; Wiley, B. J. The Effect of Nanowire Length and Diameter on the Properties of Transparent, Conducting Nanowire Films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1996–2004.
- (131) Abbasi, N. M.; Yu, H.; Wang, L.; Zain-Ul-Abdin; Amer, W. A.; Akram, M.; Khalid, H.; Chen, Y.; Saleem, M.; Sun, R.; *et al.* Preparation of Silver Nanowires and Their Application in Conducting Polymer Nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, *166*, 1–15.
- (132) Chen, C.; Wang, L.; Jiang, G.; Zhou, J.; Chen, X.; Yu, H.; Yang, Q. Study on the Synthesis of Silver Nanowires with Adjustable Diameters through the Polyol Process. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3933–3938.

- (133) Hu, H. Spray-Assisted Alignment of Layer-by-Layer Assembled Silver Nanowires for Linear and Chiral Nanoplasmonics, 2015.
- (134) Lewin, L. The Electrical Constants of a Material Loaded with Spherical Particles. *J. Inst. Electr. Eng. III Radio Commun. Eng.* **1947**, *94*, 65–68.
- (135) Veselago, V. G. The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of ϵ and μ . *Sov. Phys. Uspekhi* **1968**, *10*, 509–514.
- (136) Pendry, J. B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3966–3969.
- (137) Shelby, R. A.; Smith, D. R.; Schultz, S. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science (80-.)*. **2001**, *292*, 77–79.
- (138) https://en.wikipedia.org/wiki/Split-Ring_resonator. **2017**.
- (139) Schurig, D.; Mock, J. J.; Smith, D. R. Electric-Field-Coupled Resonators for Negative Permittivity Metamaterials. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 1–3.
- (140) Jahani, S.; Jacob, Z. All-Dielectric Metamaterials. *Nat. Publ. Gr.* **2016**, *11*.
- (141) Baron, A.; Aradian, A.; Ponsinet, V.; Barois, P. Self-Assembled Optical Metamaterials. *Opt. Laser Technol.* **2016**, *82*, 94–100.
- (142) Silveirinha, M.; Engheta, N. Tunneling of Electromagnetic Energy through Subwavelength Channels and Bends Using ϵ -near-Zero Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*.
- (143) Mattiucci, N.; Bloemer, M. J.; Aközbek, N.; D'Aguanno, G. Impedance Matched Thin Metamaterials Make Metals Absorbing. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3203.
- (144) Yun, S.; Jiang, Z. H.; Xu, Q.; Liu, Z.; Werner, D. H.; Mayer, T. S. Low-Loss Impedance-Matched Optical Metamaterials with Zero-Phase Delay. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4475–4482.
- (145) Schurig, D.; Mock, J. J.; Justice, B. J.; Cummer, S. A.; Pendry, J. B.; Starr, A. F.; Smith, D. R. Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies. *Science (80-.)*. **2006**, *314*, 977–980.
- (146) Zhang, X.; Liu, Z. Superlenses to Overcome the Diffraction Limit. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 435–441.
- (147) Starko-Bowes, R.; Atkinson, J.; Newman, W.; Hu, H.; Kallos, T.; Palikaras, G.; Fedosejevs, R.; Pramanik, S.; Jacob, Z. Optical Characterization of Epsilon-near-Zero, Epsilon-near-Pole, and Hyperbolic Response in Nanowire Metamaterials. *J. Opt. Soc. Am. B* **2015**, *32*, 2074.
- (148) Plum, E.; Zhou, J.; Dong, J.; Fedotov, V. A.; Koschny, T.; Soukoulis, C. M.; Zheludev, N. I. Metamaterial with Negative Index due to Chirality. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*.
- (149) Le Bel, J. A. Sur Les Relations Qui Existent Entre Les Formules Atomiques Des Corps Organiques et Le Pouvoir Rotatoire de Leur Dissolutions. *Bull. la Société Chim.* **1874**, *22*, 337–347.
- (150) <https://zestedesavoir.com/articles/73/philae-a-La-Recherche-de-Lorigine-de-La-Chiralite-Du-Monde/>.
- (151) [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chiralité_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chiralité_(chimie)).
- (152) Kumar, J.; Thomas, K. G.; Liz-Marzán, L. M.; Kondepudi, D. K.; Durand, D. J.; Addadi, L.; Weiner, S.; Watson, J. D.; Crick, F. H. C.; Levene, P. A.; *et al.* Nanoscale Chirality in Metal and Semiconductor Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2016**, *13*, 351–356.
- (153) Lan, X.; Wang, Q. Self-Assembly of Chiral Plasmonic Nanostructures. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10499–10507.
- (154) Schäferling, M.; Dregely, D.; Hentschel, M.; Giessen, H. Tailoring Enhanced Optical Chirality: Design Principles for Chiral Plasmonic Nanostructures. *Phys. Rev. X* **2012**, *2*, 31010.
- (155) Valev, V. K.; Baumberg, J. J.; Sibilica, C.; Verbiest, T. Chirality and Chiroptical Effects in Plasmonic Nanostructures: Fundamentals, Recent Progress, and Outlook. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2517–2534.
- (156) Ogier, R.; Fang, Y.; Käll, M.; Svedendahl, M. Near-Complete Photon Spin Selectivity in a Metasurface of Anisotropic Plasmonic Antennas. *Phys. Rev. X* **2015**, *5*.
- (157) Hendry, E.; Carpy, T.; Johnston, J.; Popland, M.; Mikhaylovskiy, R. V.; Laphorn, A. J.; Kelly, S. M.; Barron, L. D.; Gadegaard, N.; Kadodwala, M. Ultrasensitive Detection and Characterization of Biomolecules Using Superchiral Fields. *Nat Nanotechnol* **2010**, *5*, 783–787.
- (158) Zhang, Y.; Wang, L.; Zhang, Z. Circular Dichroism in Planar Achiral Plasmonic L-Shaped Nanostructure Arrays. *IEEE Photonics J.* **2017**, *9*, 1–7.

- (159) Wang, T.; Fu, T.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Circular Dichroism of a Tilted U-Shaped Nanostructure. *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 2842–2845.
- (160) Gansel, J. K.; Thiel, M.; Rill, M. S.; Decker, M.; Bade, K.; Saile, V.; von Freymann, G.; Linden, S.; Wegener, M. Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer. *Science (80-)*. **2009**, *325*, 1513–1515.
- (161) Tasco, V.; Esposito, M.; Todisco, F.; Benedetti, A.; Cuscunà, M.; Sanvitto, D.; Passaseo, A. Three-Dimensional Nanohelices for Chiral Photonics. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2016**, *122*, 280.
- (162) Esposito, M.; Tasco, V.; Cuscunà, M.; Todisco, F.; Benedetti, A.; Tarantini, I.; Giorgi, M. De; Sanvitto, D.; Passaseo, A. Nanoscale 3D Chiral Plasmonic Helices with Circular Dichroism at Visible Frequencies. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 105–114.
- (163) Zu, S.; Bao, Y.; Fang, Z. Planar Plasmonic Chiral Nanostructures. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3900–3905.
- (164) Kosters, D.; de Hoogh, A.; Zeijlemaker, H.; Acar, H.; Rotenberg, N.; Kuipers, L. Core-Shell Plasmonic Nanohelices. *ACS Photonics* **2017**, *4*, acsphotronics.7b00496.
- (165) Frank, B.; Yin, X.; Schäferling, M.; Zhao, J.; Hein, S. M.; Braun, P. V.; Giessen, H. Large-Area 3D Chiral Plasmonic Structures. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6321–6329.
- (166) Duan, X.; Yue, S.; Liu, N. Understanding Complex Chiral Plasmonics. *Nanoscale* **2015**, *7*, 17237–17243.
- (167) Schwanecke, A. S.; Krasavin, A.; Bagnall, D. M.; Potts, A.; Zayats, A. V.; Zheludev, N. I. Broken Time Reversal of Light Interaction with Planar Chiral Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 247404.
- (168) Wang, Y.; Deng, J.; Wang, G.; Fu, T.; Qu, Y.; Zhang, Z. Plasmonic Chirality of L-Shaped Nanostructure Composed of Two Slices with Different Thickness. *Opt. Express* **2016**, *24*, 2307.
- (169) Kuzyk, A.; Urban, M. J.; Idili, A.; Ricci, F.; Liu, N. Selective Control of Reconfigurable Chiral Plasmonic Metamolecules. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1602803.
- (170) Schäferling, M.; Yin, X.; Giessen, H. Formation of Chiral Fields in a Symmetric Environment. *Opt. Express* **2012**, *20*, 26326–26336.
- (171) Cheng, J.; Le Saux, G.; Gao, J.; Buffeteau, T.; Battie, Y.; Barois, P.; Ponsinet, V.; Delville, M.-H.; Ersen, O.; Pouget, E.; *et al.* GoldHelix: Gold Nanoparticles Forming 3D Helical Superstructures with Controlled Morphology and Strong Chiroptical Property. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3806–3818.
- (172) Kuzyk, A.; Schreiber, R.; Fan, Z.; Pardatscher, G.; Roller, E.-M.; Högele, A.; Simmel, F. C.; Govorov, A. O.; Liedl, T. DNA-Based Self-Assembly of Chiral Plasmonic Nanostructures with Tailored Optical Response. *Nature* **2012**, *483*, 311–314.
- (173) Lan, X.; Lu, X.; Shen, C.; Ke, Y.; Ni, W.; Wang, Q. Au Nanorod Helical Superstructures with Designed Chirality. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 457–462.
- (174) Querejeta-Fernandez, A.; Chauve, G.; Methot, M.; Bouchard, J.; Kumacheva, E. Chiral Plasmonic Films Formed by Gold Nanorods and Cellulose Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4788–4793.
- (175) Querejeta-Fernández, A.; Kopera, B.; Prado, K. S.; Klinkova, A.; Methot, M.; Chauve, G.; Bouchard, J.; Helmy, A. S.; Kumacheva, E. Circular Dichroism of Chiral Nematic Films of Cellulose Nanocrystals Loaded with Plasmonic Nanoparticles. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10377–10385.
- (176) Yao, K.; Meng, Q.; Bulone, V.; Zhou, Q. Flexible and Responsive Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene Glycol) Composite Films with Uniform and Tunable Structural Color. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701323.
- (177) Kim, Y.; Yeom, B.; Arteaga, O.; Jo Yoo, S.; Lee, S.-G.; Kim, J.-G.; Kotov, N. A. Reconfigurable Chiroptical Nanocomposites with Chirality Transfer from the Macro- to the Nanoscale. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 461–468.
- (178) Ferry, V. E.; Hentschel, M.; Alivisatos, A. P. Circular Dichroism in Off-Resonantly Coupled Plasmonic Nanosystems. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 8336–8341.
- (179) Guan, Y.; Yang, S.; Zhang, Y.; Xu, J.; Han, C. C.; Kotov, N. A. Fabry–Perot Fringes and Their Application To Study the Film Growth, Chain Rearrangement, and Erosion of Hydrogen-Bonded PVPON/PAA Films. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13484–13490.
- (180) Reculosa, S.; Ravaine, S. Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir-Blodgett Technique. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 598–605.

- (181) Yang, Z.; Gao, F.; Hou, Y. Tailoring Enhanced Chiroptical Effect with Fabry – Perot Cavity-Coupled Sandwich Chiral Metamaterials. *Chin. Opt. Lett.* **2016**, *14*, 1–5.
- (182) George, J.; Wang, S.; Chervy, T.; Canaguier-Durand, A.; Schaeffer, G.; Lehn, J.-M.; Hutchison, J. A.; Genet, C.; Ebbesen, T. W. Ultra-Strong Coupling of Molecular Materials: Spectroscopy and Dynamics. *Faraday Discuss.* **2015**, *178*, 281–294.
- (183) Ebbesen, T. W. Hybrid Light–Matter States in a Molecular and Material Science Perspective. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2403–2412.
- (184) Ghaffarzadeh, K.; Das, R. *Transparent Conductive Films (TCF) : 2017-2027 : Forecasts, Markets Technologies*; 2017.
- (185) Elschner, A.; Lövenich, W. Solution-Deposited PEDOT for Transparent Conductive Applications. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 794–798.
- (186) Bae, S.-Y.; Jeon, I.-Y.; Yang, J.; Park, N.; Shin, H. S.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Dai, L.; Baek, J.-B. Large-Area Graphene Films by Simple Solution Casting of Edge-Selectively Functionalized Graphite. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4974–4980.
- (187) Hecht, D. S.; Heintz, A. M.; Lee, R.; Hu, L.; Moore, B.; Cucksey, C.; Risser, S. High Conductivity Transparent Carbon Nanotube Films Deposited from Superacid. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 75201.
- (188) Ye, S.; Rathmell, A. R.; Stewart, I. E.; Ha, Y.-C.; Wilson, A. R.; Chen, Z.; Wiley, B. J.; Kim, D.-G.; Kim, J.-K.; Park, J.; *et al.* A Rapid Synthesis of High Aspect Ratio Copper Nanowires for High-Performance Transparent Conducting Films. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2562–2564.
- (189) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H.; Lee, D.; Lee, S. S.; Ko, S. H. Very Long Ag Nanowire Synthesis and Its Application in a Highly Transparent, Conductive and Flexible Metal Electrode Touch Panel. *Nanoscale* **2012**, *4*, 6408–6414.
- (190) José Andrés, L.; Fe Menéndez, M.; Gómez, D.; Luisa Martínez, A.; Bristow, N.; Paul Kettle, J.; Menéndez, A.; Ruiz, B. Rapid Synthesis of Ultra-Long Silver Nanowires for Tailor-Made Transparent Conductive Electrodes: Proof of Concept in Organic Solar Cells. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 265201.
- (191) Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165–168.
- (192) Madaria, A. R.; Kumar, A.; Ishikawa, F. N.; Zhou, C. Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique. *Nano Res.* **2010**, *3*, 564–573.
- (193) Xu, F.; Zhu, Y. Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5117–5122.
- (194) Lee, J.-G.; Kim, D.-Y.; Lee, J.-H.; Sinha-Ray, S.; Yarin, A. L.; Swihart, M. T.; Kim, D.; Yoon, S. S. Production of Flexible Transparent Conducting Films of Self-Fused Nanowires via One-Step Supersonic Spraying. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1602548.
- (195) He, W.; Ye, C. Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 581–588.
- (196) Langley, D.; Giusti, G.; Mayousse, C.; Celle, C.; Bellet, D.; Simonato, J.-P. Flexible Transparent Conductive Materials Based on Silver Nanowire Networks: A Review. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 452001.
- (197) dos Reis Benatto, G. A.; Roth, B.; Corazza, M.; Søndergaard, R. R.; Gevorgyan, S. A.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. Roll-to-Roll Printed Silver Nanowires for Increased Stability of Flexible ITO-Free Organic Solar Cell Modules. *Nanoscale* **2016**, *8*, 318–326.
- (198) Guo, F.; Azimi, H.; Hou, Y.; Przybilla, T.; Hu, M.; Bronnbauer, C.; Langner, S.; Spiecker, E.; Forberich, K.; Brabec, C. J. High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowires as Top Electrodes. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1642–1649.
- (199) Preston, C.; Xu, Y.; Han, X.; Munday, J. N.; Hu, L. Optical Haze of Transparent and Conductive Silver Nanowire Films. *Nano Res.* **2013**, *6*, 461–468.
- (200) Kim, T.; Kim, Y. W.; Lee, H. S.; Kim, H.; Yang, W. S.; Suh, K. S. Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1250–1255.
- (201) An, B. W.; Gwak, E.-J.; Kim, K.; Kim, Y.-C.; Jang, J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-U. Stretchable, Transparent Electrodes as Wearable Heaters Using Nanotrough Networks of Metallic Glasses with Superior Mechanical Properties and Thermal Stability. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 471–478.
- (202) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H. B.; Hong, S.; Lee, I.; Yeo, J.; Lee, S. S.; Kim, T. S.; Lee, D.; Ko, S. H.

- Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4171–4176.
- (203) Cho, S.; Kang, S.; Pandya, A.; Shanker, R.; Khan, Z.; Lee, Y.; Park, J.; Craig, S. L.; Ko, H. Large-Area Cross-Aligned Silver Nanowire Electrodes for Flexible, Transparent, and Force-Sensitive Mechanochromic Touch Screens. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4346–4357.
- (204) [Http://www.cambrios.com/touch-Sensors](http://www.cambrios.com/touch-Sensors).
- (205) Kim, D. J.; Shin, H. I.; Ko, E. H.; Kim, K. H.; Kim, T. W.; Kim, H. K. Roll-to-Roll Slot-Die Coating of 400 Mm Wide, Flexible, Transparent Ag Nanowire Films for Flexible Touch Screen Panels. *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
- (206) Mutiso, R. M.; Sherrott, M. C.; Rathmell, A. R.; Wiley, B. J.; Winey, K. I. Integrating Simulations and Experiments to Predict Sheet Resistance and Optical Transmittance in Nanowire Films for Transparent Conductors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7654–7663.
- (207) Song, T. Bin; Chen, Y.; Chung, C. H.; Yang, Y.; Bob, B.; Duan, H. S.; Li, G.; Tu, K. N.; Huang, Y. Nanoscale Joule Heating and Electromigration Enhanced Ripening of Silver Nanowire Contacts. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2804–2811.
- (208) Bellew, A. T.; Manning, H. G.; Gomes da Rocha, C.; Ferreira, M. S.; Boland, J. J. Resistance of Single Ag Nanowire Junctions and Their Role in the Conductivity of Nanowire Networks. *ACS Nano* **2015**, *9*, 11422–11429.
- (209) Lagrange, M.; Langley, D. P.; Giusti, G.; Jiménez, C.; Bréchet, Y.; Bellet, D. Optimization of Silver Nanowire-Based Transparent Electrodes: Effects of Density, Size and Thermal Annealing. *Nanoscale* **2015**, *7*, 17410–17423.
- (210) Garnett, E. C.; Cai, W.; Cha, J. J.; Mahmood, F.; Connor, S. T.; Greyson Christoforo, M.; Cui, Y.; McGehee, M. D.; Brongersma, M. L. Self-Limited Plasmonic Welding of Silver Nanowire Junctions. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 241–249.
- (211) Park, J. H.; Hwang, G.-T.; Kim, S.; Seo, J.; Park, H.-J.; Yu, K.; Kim, T.-S.; Lee, K. J. Flash-Induced Self-Limited Plasmonic Welding of Silver Nanowire Network for Transparent Flexible Energy Harvester. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603473.
- (212) Yoon, S.-S.; Khang, D.-Y. Room-Temperature Chemical Welding and Sintering of Metallic Nanostructures by Capillary Condensation. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3550–3556.
- (213) Tokuno, T.; Nogi, M.; Karakawa, M.; Jiu, J.; Nge, T. T.; Aso, Y.; Suganuma, K. Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature. *Nano Res.* **2011**, *4*, 1215–1222.
- (214) Hwang, B.; Shin, H.-A.-S.; Kim, T.; Joo, Y.-C.; Han, S. M. Highly Reliable Ag Nanowire Flexible Transparent Electrode with Mechanically Welded Junctions. *Small* **2014**, *10*, 3397–3404.
- (215) Sugawara, K.; Hayashi, Y.; Fukushima, J.; Takizawa, H. Facile Synthesis of Silver-Nanobeadwire Transparent Conductive Film by Organic-Precursor Paint Reduction. *Cryst. Res. Technol.* **2015**, *50*, 319–330.
- (216) Bergin, S. M.; Chen, Y.; Rathmell, A. R.; Charbonneau, P.; Li, Z.; Wiley, B. J. The Effect of Nanowire Length and Diameter on the Properties of Transparent, Conducting Nanowire Films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1996.
- (217) Zhang, Y.; Guo, J.; Xu, D.; Sun, Y.; Yan, F. One-Pot Synthesis and Purification of Ultralong Silver Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 25465–25473.
- (218) Online, V. A.; Jiu, J.; Araki, T.; Wang, J.; Nogi, M.; Sugahara, T.; Nagao, S.; Koga, H.; Suganuma, K.; Nakazawa, E.; *et al.* Facile Synthesis of Very-Long Silver Nanowires for Transparent Electrodes. **2014**, 6326–6330.
- (219) Ackermann, T.; Neuhaus, R.; Roth, S. The Effect of Rod Orientation on Electrical Anisotropy in Silver Nanowire Networks for Ultra-Transparent Electrodes. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34289.
- (220) Jagota, M.; Tansu, N. Conductivity of Nanowire Arrays under Random and Ordered Orientation Configurations. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10219.
- (221) Trotsenko, O.; Tokarev, A.; Gruzd, A.; Enright, T.; Minko, S. Magnetic Field Assisted Assembly of Highly Ordered Percolated Nanostructures and Their Application for Transparent Conductive Thin Films. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7155–7161.
- (222) Wu, F.; Li, Z.; Ye, F.; Zhao, X.; Zhang, T.; Yang, X.; Kumar, A.; Zhou, C.; Kim, Y.; Ryu, T. I.; *et al.* Aligned Silver Nanowires as Transparent Conductive Electrodes for Flexible Optoelectronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 11–14.

- (223) Duan, S.; Niu, Q.; Wei, J.; He, J.; Yin, Y.; Zhang, Y. Water-Bath Assisted Convective Assembly of Aligned Silver Nanowire Films for Transparent Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8106–8112.
- (224) Park, B.; Bae, I. G.; Huh, Y. H. Aligned Silver Nanowire-Based Transparent Electrodes for Engineering Polarisation-Selective Optoelectronics. *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
- (225) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H. B.; Hong, S.; Lee, I.; Yeo, J.; Lee, S. S.; Kim, T. S.; Lee, D.; Ko, S. H. Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4171–4176.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'élaboration de films de nanofils d'argent orientés à l'aide de la technique de pulvérisation à incidence rasante. Couplée à la technique de dépôt couche-par-couche, il est possible de réaliser des films composés de plusieurs couches de nanofils d'argent orientées dans des directions différentes. Les films ainsi formés sont étudiés pour réaliser d'une part des supports conducteurs et transparents ordonnés et d'autre part pour réaliser des structures chirales aux propriétés optiques particulières.

Une première étude est menée sur l'influence des différents paramètres de pulvérisation. Ils seront optimisés pour réaliser, dans un premier temps les échantillons transparents et conducteurs, puis dans un second, des structures chirales. Une seconde partie consiste à l'étude de structures hélicoïdales composées de plusieurs couches orientées de nanofils d'argent. Le dichroïsme circulaire de ces échantillons est étudié en fonction de différents paramètres de structure. Enfin une étude consistera à comparer les performances en tant que surface transparente et conductrice, de films orientés et d'argent sans ordre de nanofils.

Mots clés : Film, alignement, dichroïsme circulaire, conducteur, nanofils d'argent

Résumé en anglais

This study consist in the elaboration of aligned films of silver nanowires by the Grazing Incidence Spraying (GIS) technique. Combined with the Layer-by-Layer (LbL) technique, it is possible to generate films composed of several aligned layers of silver nanowires with different directions of orientation. Optical and conductive properties of these films will be investigated to highlight the impact of these 3D ordered structures.

The influence of different parameters of the GIS will be studied. These parameters will be optimized in order to design samples for conductive and transparent films and to elaborate chiral structures. Chiral structures will be realized and their circular dichroism will be investigated in function of structural parameters. A last study will be realized about the influence of order for transparent and conductive electrodes by measuring performances of films with aligned and randomly deposited silver nanowires.

Keywords : Film, Alignment, circular dirchoism, conductive, silver nanowires