



HAL
open science

Films nanocomposites plasmoniques auto-assemblés

Florian Aubrit

► **To cite this version:**

Florian Aubrit. Films nanocomposites plasmoniques auto-assemblés. Autre. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0727 . tel-01778007

HAL Id: tel-01778007

<https://theses.hal.science/tel-01778007>

Submitted on 25 Apr 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 Sciences Chimiques

Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et

Supramoléculaire, CEA-Saclay

Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS-Université Bordeaux

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

par

Florian AUBRIT

Films nanocomposites plasmoniques auto-assemblés

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Soutenue le 15 Novembre 2017 devant un jury composé de :

Rapportrice	Dr. Hynd REMITA	(LCP, CNRS)
Rapporteur	Pr. Christophe SINTUREL	(ICMN, CNRS)
Examineur	Pr. Olivier PLUCHERY	(INSP, CNRS)
Examinatrice	Pr. Mona TREGUER-DELAPIERRE	(ICMCB, CNRS)
Examinatrice	Pr. Cécile ZAKRI	(CRPP, CNRS)
Co-directeur de thèse	Dr. Patrick GUENOUN	(LIONS, CEA)
Directrice de thèse	Dr. Virginie PONSINET	(CRPP, CNRS)
Invitée	Dr. Fabienne TESTARD	(LIONS, CEA)

Thèse effectuée au sein des :



**Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et
Supramoléculaire (LIONS)**

du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA)

CEA-Saclay

Bâtiment 125

91191 Gif-sur-Yvette CEDEX

FRANCE

et



Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)

du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université de Bordeaux

Avenue A. Schweitzer

33600 Pessac CEDEX

FRANCE

Résumé

Les métamatériaux sont des matériaux artificiels qui sont formés par l'assemblage de nano-résonateurs qui leur confèrent des réponses aux ondes inaccessibles aux matériaux naturels. Afin de fabriquer de tels métamatériaux agissant dans le domaine du visible, un contrôle précis de l'organisation de résonateurs optiques à l'échelle nanométrique est requis. Dans ce projet nous avons élaboré des voies de fabrication de type *bottom-up*, en organisant des nanoparticules d'or (AuNPs), qui sont des résonateurs du fait de leurs propriétés plasmoniques, dans un film de copolymères à blocs poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP) nano-structuré en rangées de cylindres de PVP perpendiculaires au substrat. Au cours de ce projet, nous avons élaboré des routes de formulation permettant de produire des films de phase cylindrique hexagonale de copolymères alignés contenant des nanoparticules d'or. L'orientation des cylindres perpendiculaires au substrat a été obtenue en déposant le copolymère grâce à un solvant neutre dont la composition dépend de la fraction volumique en PVP du copolymère. La structure des films avec et sans nanoparticules a été caractérisée par microscopie et diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Plusieurs méthodes d'incorporation des nanoparticules d'or ont été étudiées, soit en synthétisant les nanoparticules au sein du copolymère, en solution avant dépôt ou directement dans le film organisé, soit en incorporant des nanoparticules pré-formées, en solution de copolymère ou dans le film déposé. Dans le cas de la synthèse *in situ*, nous avons formé les AuNPs par réduction chimique ou physico-chimique (sonication, radiolyse) d'un sel d'or dans le copolymère. L'incorporation des AuNPs pré-formées, elle, a été réalisée grâce à la fonctionnalisation des AuNPs ou par un traitement du film de copolymère afin de faciliter l'insertion des AuNPs.

Mots-clefs:

copolymère à blocs ; nanoparticules d'or ; auto-assemblage ; métamatériaux ; sonochimie

Self-Assembled Plasmonic Nanocomposite Films

Abstract

Metamaterials are artificial materials, made from the assembly of nano-resonators, which can interact with incoming waves and induce properties unknown for homogeneous materials. In order to fabricate metamaterials with an effect on visible light, a precise control over the organization at the nanoscale is required. The goal of this project was the use of bottom-up approaches to achieve the organization of gold nanoparticles (AuNPs), which are resonators due to their plasmonic properties, into a poly(styrene)-b-poly(vinylpyridine) block copolymer film, with a nanostructuration in arrays of PVP cylindrical domains perpendicular to the substrate. During this work, we investigated routes for the fabrication of copolymer films containing ordered gold nanoparticles in a hexagonal cylindrical phase. The orientation of the cylinders normal to the substrate was obtained by casting the copolymer with a neutral solvent whose composition was found dependent on the volumic fraction of PVP in the copolymer. The film structure with and without AuNPs was characterized by microscopy and Grazing-Incidence Small-Angle X-rays Scattering (GISAXS). Several incorporation methods for the insertion of AuNPs were studied, either by the *in situ* synthesis of the nanoparticles in solution before casting or directly into the ordered film, or by incorporating pre-formed AuNPs in the copolymer solution or in the film as-cast. In the case of the *in situ* synthesis, the AuNPs were formed by chemical or physico-chemical (sonication, radiolysis) reduction of a gold salt in the copolymer. The incorporation of pre-formed AuNPs was achieved after the functionalization of the AuNPs or by a treatment of the copolymer film in order to facilitate the insertion of the AuNPs.

Keywords:

block copolymer; gold nanoparticles; self-assembly; metamaterials; sonochemistry

*“All that is gold does not glitter
Not all those who wander are lost”*
(Tolkien, The Lord of the Rings, vol. I, I, 10)

Remerciements



Derrière le travail d'un homme se cache l'aide de tant d'autres... Il y a tellement de gens à remercier pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Tout d'abord, un grand merci à mes directeurs, Patrick et Virginie. En arrivant en thèse, j'ai découvert la fonction d'un directeur : "il/elle est là pour remonter le moral quand on a de mauvais résultats, et modérer les ardeurs quand il y en a des bons". C'est ce qu'ont fait Virginie et Patrick, en me permettant de garder toute l'autonomie sur mon projet et d'aller dans les directions qui m'intéressaient tout en m'aidant à retrouver mon chemin, parmi ces voies parfois trompeuses, vers la ligne principale de mon sujet et ainsi m'éviter des déconvenues. Merci à eux également pour les bons moments, notamment au synchrotron, et leur présence dans les passages difficiles de ces trois ans, que ce soit au niveau professionnel ou au niveau personnel.

Merci à Fabienne, mon encadrante officieuse, qui a pourtant été présente tout au cours du projet. Sa bonne humeur et son savoir-faire ont été un pilier dans mes manip au laboratoire. Merci aussi pour ces agréables moments en école d'été et au synchrotron avec elle, qui m'ont permis de la connaître aussi sur le plan humain.

Merci aux membres de mon jury (Hynd Remita, Christophe Sinturel, Olivier Pluchery, Mona Tréguer-Delapierre et Cécile Zakri) pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et d'écouter mon oral. Merci au rapporteurs pour avoir lu en détails ce bilan de 240 pages et d'avoir proposé des remarques pertinentes, et en particulier à Hynd pour être venue à ma soutenance malgré un emploi du temps très chargé. Merci à Mona, Olivier et Cécile, que j'ai eu la chance de rencontrer avant ce moment déterminant qu'est la soutenance, au cours de ce projet, et qui ont répondu présent quand je leur ai proposé d'être examinateurs.

Durant cette thèse, j'ai dû utiliser de nombreux instruments, souvent nouveaux pour moi et parfois particulièrement coûteux. Merci à tous ceux qui m'ont aidé sur l'utilisation de ces machines ou qui ont réalisé certaines mesures pour moi.

Pour l'AFM, merci à Baptiste Sarrazin qui m'a fait découvrir cet instrument au CEA. Son savoir sur cette méthode ne semble être dépassé que par ses connaissances de l'Histoire et de ses passions. Merci à lui pour nos longues conversations sur tant de sujets. Merci aussi à Hassan Saadaoui pour m'avoir aidé sur l'AFM au CRPP. Sa confiance et sa bonne humeur m'ont permis de vite refaire des mesures après mon changement de laboratoire.

Merci à tous ceux qui m'ont encadré sur la TEM : Pierre-Eugène Coulon à Polytechnique

qui m'a aidé et laissé de larges créneaux ; Isabelle Ly et Christine Picard, au CRPP, qui ont bravé les messages "TEM is broken" plus d'une fois ; et Frédéric Gobeaux, qui n'a fait de la TEM qu'une fois avec moi mais a apporté des images qui ont pesé beaucoup sur la suite du projet.

Merci à Julius Nouet qui a réalisé pour moi des images de SEM et à Jocelyne Leroy pour l'analyse XPS.

Merci à Ovidiu Ersen et Dris Ihiawakrim de Strasbourg pour la tomographie électronique. Merci à notre petit groupe de GISAXS que j'ai appris à connaître enfermé dans le microcosme de la ligne SIRIUS. Merci à Philippe Fontaine, toujours plein de ressources pour préparer nos manip. Merci aussi à Frédéric Nallet pour nos profondes conversations ponctuées d'humour dans les heures les plus tardives à SOLEIL. Merci aussi à Alberto Alvarez-Fernandez, d'avoir accepté de nous accompagner, et surtout à Xuan Wang qui est maintenant bien plus qu'une collègue.

Merci au groupe de radiolyse du LIONS, en particulier Jean-Philippe Renault et Aurélie Paquirissamy, qui m'ont aidé à irradier mes échantillons aux rayons γ .

Merci enfin à ceux qui m'ont aidé avec tous un tas d'autres instruments de la centrifugeuse au microspectrophotomètre : Xavier Brilland, Joanna Giermanska (toujours de bons conseils), Florent Malloggi et Serge Pin.

Merci à ceux qui partagent mon intérêt pour l'impression 3D que ce soit au LIONS, avec Olivier Taché et Valérie Geersten, ou au CRPP, avec Lionel Chevalier et Wilfrid Nerri.

Merci à la flamboyante Élodie Barruet toujours pleine d'énergie et à Frédéric Louerat, qui a été le seul à supporter mes goûts musicaux en salle de manips, pour leur aide dans la logistique des produits chimiques.

Merci aux services des deux laboratoires pour leur soutien administratif en toutes circonstances. Un merci tout particulier à Michelle Colin pour ne jamais m'avoir claqué la porte au nez malgré ma tendance à venir la voir dès que mon monde administratif s'effondrait. Merci aussi à Nathalie Touzé pour son aide dans la gestion de ma soutenance et son amour de l'Italie.

Merci au service informatique du CRPP, notamment Sandrine Maillet, pour m'avoir aidé à gérer ma double identité CEA/CNRS et les soucis informatiques qui en résultaient.

Merci à tous les permanents du LIONS, présences rassurantes dans les locaux lugubres du CEA. Leur proximité et échanges avec les non-permanents font de ce laboratoire un lieu de convivialité qui surpasse la poussière et les chutes de pierres. Merci aussi au group exilé au bâtiment de radiolyse qui m'ont toujours accueilli avec gentillesse dans leurs lo-

caux.

Merci aux membres du CRPP et particulièrement au groupe Métamatériaux pour des *group-meetings* animés et toujours assortis de délicieux gâteaux. Un merci particulier à Philippe Barois pour un concert Métamatériau mémorable dans sa villa d'Aquitaine.

Merci à tous mes co-bureaux et co-burettes, que cela soit d'un jour ou sur des mois. Merci particulièrement à Rémy Brossard, THE co-bureau qui a réussi à échapper aux bandelettes et transmis son énergie. Merci aussi à Pierre Datin, le co-bureau de trois jours qui connaissait chaque musique que j'écoutais au bureau. Merci à la douce Soumaya Ben Jabrallah et à Marine Protat qui ont également partagé notre bureau, au gré des travaux du bâtiment 125. Merci à Mélodie Auriol, toujours pleine de vie même en fin de rédaction, et à Pierre Fauché, mon mentor sur LaTeX, qui ont souffert du froid avec moi dans la cave du CRPP.

Merci à tous les non-permanents que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois ans et des moments merveilleux que nous avons pu vivre. La liste est longue et j'espère n'oublier personne dans cette énumération.

Ceux du LIONS qui savent relâcher la pression avec leurs retrouvailles hors du labo (et vers le Labo): Pierre Picot alias "Pico-Wan-Kenobit", Noémi Bodin (et sa passion de la chimie organique ... théorique), Alexy Freitas De Jesus Almeida (et son amour des gourdes et étagères), Laurent Marichal (optimiste dans son pessimisme), Hernan Garate (quien me ha enseñado como hablar español de nuevo), Fanny Buhler-Varenne (pour nos moments uniques à l'AFM), Andrea Kolb, Raj-Kumar Ramamoorthy et Kiarach Mesbah, ainsi que notre fêtard invétéré, Blaise Fleury.

Ceux du CRPP pour nos dîners et soirées jeux de société endiablés : Pierre-Étienne "le Bérichon" Rouet, Vincent Sénéchal (et ses surfaces poilues), Antoine Robert, Rafael Leite-Rubim (et sa force tranquille) et Nathassia (toujours pleine de joie et de rires), Thamires Moreira, Marie-Charlotte Tatry (!baila, baila flamenco!), Michael Ramin, Kévin "Kébo" Bougis, Mayada Selmi, Maxime Thivolles, l'élastique humain, et notre entité franco-russe composé de Hélène "la Normande" Parant et Artem Kovalenko, alias le GPS soviétique ; ainsi que pour ces moments où j'ai pu pratiquer toutes les langues que je connais (et que je ne connais pas) : Petra Ivanovic, amazing Raj Kumar, Romain Dézert "le surprenant", Marie Follmer, Fernando Torres-Canas, Laura Chacon (quien habla español cuando hablo francés), gli italiani del grupo (Marco Afonso ("electric plasma"), Franco Tardani e la meravigliosa Carlotta Pucci), Theodor Petkov, most graceful Magdalena Murawska, Sidharta De, Emmanuel Suraniti, Van Son Vo, Deniz Pekin, Anandi Srinivasan, Andrii Repula (for our long walks through Madrid), Katerina Kampioli, Mayte Gomez-Castaño (con quien puedo hablar tres idiomas lo mismo), et l'incroyable Armand Roucher.

Merci aux gens de l'ICMCB de m'avoir accueilli parmi eux : Véronique Many, Hervé Palis (qui écoute de la bonne musique), Maria-Letizia de Marco (la ragazza italiana che può tradurre dal francese all'italiano naturalmente) ainsi que Juan "el Mexicano".

Merci aussi à mon petit groupe du déjeuner à l'ISM : Yannick Hermans, Imane Barbara, Camille Bertrand, Juan Angel Moreno Balderrama, Yannick Mousli et la camarade de classe qui a initié notre rituel du lundi midi, Szu-Hsuan.

Merci aux stagiaires qui ont rythmé les saisons dans les deux laboratoires (et, pour certains, y sont restés), et plus particulièrement Suna Turk, Adrian Hereu (toujours motivé pour faire des nanoparticules) et Rajam Elanchliyan (once my pupil and now a wonderful PhD student!).

Merci aux doctorants que j'ai pu rencontrer au loin, durant les événements scientifiques : Léo Bossard-Giannesini (que le destin me permet de retrouver aux quatre coins de la France), Xavier Fenouillet (le verrier-scientifique) et Élie Nadal (qui n'a jamais coupé le contact malgré la distance géographique).

Merci à tous mes amis qui me supportent depuis déjà un moment et ont dû souffrir encore plus mon état de doctorant.

Merci au groupe de Disharmoniens : Pierre Cuvelier "le Grand", Captain Caroline Dauphin, Fanny Aubibert l'enquêtrice professionnelle, Julia Wang (amoureuse de Saint-Émilien), David Gontier (à chaque fois plus jeune qu'avant), Pauline Comini (la dessinatrice hors-pair) et tous les gens du club Disharmonies.

Merci à mes amis liés par le sang versé en prépa : Éloïse Fournier (l'Indienne-Canadienne), la mystérieuse Marie-Clémentine, Cornélia Landolt (la fêtarde sérieuse), Juliette Lion (la capoeiriste géante), l'excentrique Hélène Baudouin, la tranquille Louise Bonhummeau, la théâtrale Amélie Cant, Mary Sterb (demi-déesse de l'Art), ainsi que Max et Clém, les uniques, et les inséparables Sarah-Lou et Matthieu.

Obrigado aux capoeiristes de Paris et de Bordeaux avec qui j'ai pu évacuer la fatigue intellectuelle (ou ce qui s'en rapproche) en fatigue physique. Merci à Urucungo, mon berceau de capoeira, et à Arte Negra qui m'a adopté en Aquitaine, et merci à tous les autres groupes que j'ai pu rencontrer qui font vivre notre passion à travers le monde.

Merci à Svenja Jarmuchevsky, qui me retrouve toujours depuis l'époque du lycée.

Merci à la Viking, Estelle Blanchet, qui me supporte sans (trop) se plaindre depuis nos années à l'ENS.

Merci à ceux que j'ai rencontré au détour d'un canal, derrière une colonne romaine ou à l'autre bout du monde, qui me rassurent par leur amitié et leurs rires quand je désespère sur la nature humaine.

Un immense merci enfin à ma famille sans laquelle je ne serai pas grand-chose.

Merci à mes parents qui ont stabilisé chaque pavé sur lequel je marchais sur le long chemin de ma vie. Merci à Aurélien, le plus loyal des frères, qui croit toujours en moi, même quand je n'y crois plus. Merci à ma petite sœur, Emma, celle qui m'apporte l'inspiration. Merci enfin à Kaloo, sans qui notre famille ne serait pas ce qu'elle est.

Merci à mes grands-parents, les meilleurs qui soient, présents en toutes circonstances.

Merci à mes oncles et tantes, et à mes cousins qui me soutiennent tous de loin.

Que les étoiles éclairent leurs nuits à tous et les guident vers la félicité...

English summary of the thesis

Optical metamaterials are artificial composite materials whose inner structure generates new electromagnetic properties. Such materials are made from the assembly of resonating sub-units which allow the interaction with light waves. These sub-units must have a size smaller to the wavelength of the beam penetrating the material. In the case of an optical wave in the visible domain, the size must be smaller than a hundred nanometers. The optical metamaterials are of interest due to their exceptional properties, opening the way to a large range of applications such as cloaking device or superlenses (with no limitation in resolution). Among the interesting properties of the metamaterials, the negative refraction is the most studied. In theory, a negative refraction can be obtained only with the real dielectric permittivity and the real magnetic permeability both negative. A more complex development of this theory has shown that it can be reached in a specific case, without the magnetic contribution, with strongly anisotropic materials, named “hyperbolic materials”. Such materials have a particular permittivity with a negative value in one direction of space and positive in the others. The negative refraction is then achieved for an in-coming beam in a specific range of incidence angles.

The goal of this project has been the fabrication of nanocomposite materials made from a dielectric matrix in which nanoresonators are embedded into periodic arrays of cylinders perpendicular to the substrate. In opposition to the lithography techniques, which aim to fabricate structured materials from a raw material by “carving” it, we tried a bottom-up approach by forming a nanocomposite material *via* self-assembly and nanochemistry. The lateral periodic structure of the matrix has been made from the self-assembly of block copolymer, in our case the poly(styrene)-block-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP). This copolymer can be cast as a film made from arrays of cylinders, with nanometric sizes, perpendicular to the substrate, in order to create anisotropy. Gold nanoparticles (AuNPs) has been used as resonators, due to their plasmonic properties that can be tuned with the size and shape of the nanoparticles. The affinity between gold and PVP helps with the incorporation of the AuNPs into the copolymer structure in order to fabricate structured nanocomposite films.

First, we studied the alignment of the copolymer cylindrical domains normal to the substrate, for films without gold. Various parameters define the structure that is adopted by the copolymer film. The surface energy has an impact over the copolymer domains localization: poly(styrene) is hydrophobic when poly(vinylpyridine) is slightly hydrophilic. By treating the substrate surface, it is possible to tune the final structure of the deposited

film, which adopt an equilibrium state after thermal annealing. In our project, such an annealing is not possible due to the nanoparticles that will be inserted into the film and will be modified by the thermal stimulus. Thus, we tried another approach for the film orientation. It is explained in literature that a non-selective solvent can orient the cylinder perpendicular to the substrate. Through the knowledge of the solubility parameters for the blocks PS and PVP with various solvents, we were able to determine a mixture of solvent (toluene/tetrahydrofuran (THF)) with a neutral affinity for both blocks. The ratio between the solvents required for the perpendicular orientation was found dependent on the volume fraction of PVP in the block copolymer.

Various post-deposition treatments were also studied. The solvent annealing allows a better phase separation between the block domains, by operating the annealing in vapors of a mixture of chloroform/ethanol (10:1 in volume). It is worth noticing that, by casting and annealing the film in chloroform, the cylinders align parallel to the substrate.

Another treatment is the film surface reconstruction, *i.e.* the formation of porous membranes from these copolymer films. This can be achieved, after UV cross-linking of the PS matrix, by immersion of the film into ethanoic or aqueous solution which leads to the collapsing of the PVP chains onto the pores walls. This treatment permitted to confirm the fact that the perpendicular cylinders cross the entire film thickness. It was also used over films containing cylinders parallel to the substrate in order to form parallel channels. All the characterization of the perpendicular cylinders was performed by Grazing-Incidence Small-Angle X-rays Scattering (GISAXS), which confirmed the perpendicular orientation of the cylinders through the whole film thickness, as well as the effects of the various post-deposition treatments (solvent annealing, surface reconstruction).

The incorporation of gold nanoparticles within these structures was achieved, first by forming the nanoparticles inside the copolymer solution before casting the film. Gold salt was mixed with the PS-*b*-PVP organic solution, then reduced *via* a sonicating process. Under the ultrasound treatment, gold nanoparticles were formed and coated with PVP trends. After casting the film, the AuNPs were found embedded inside the perpendicular cylinders. The nanoparticle size was tuned (from diameter 2 to 4 nm) by increasing the initial amount of gold in solution. To increase the diameter even more, a seeded-growth method was performed. Gold salt was added to the mixture of AuNPs formed by sonication and copolymer, before operating again the sonication process. These “reducing cycles” of addition/reduction were repeated in order to tune the nanoparticle diameter from 4 to 8 nm.

The influence of the AuNPs presence over the film structure was studied by GISAXS analysis. Small nanoparticles (with a diameter 2 nm) have neither impact over the organization, nor over the orientation of the cylinders, while bigger ones (with diameter 4 nm) are found to swell the PVP cylinders without modification of the perpendicular orientation. Elec-

tron tomography imaging of a 4 nm-AuNP-containing film shows a specific location of the nanoparticles on the upper part of the film thickness, close to the air/film interface. It is our belief that the segregation of the nanoparticles is due to the solvent evaporation during the film casting.

The gold salt reduction in the copolymer solution was also achieved with a γ -rays irradiation. In this case, AuNPs are formed over the irradiation time, until obtaining a plasmon signal. After casting the film, the cylinders organize themselves perpendicular to the substrate without visible effect of the irradiation over the structure.

In order to get a better control over the nanoparticles size (and then over their plasmonic properties), we developed several other insertion methods. Nanoparticles were synthesized with various shapes (spheres, rods, bipyramids) and sizes, following nanochemistry protocols. These protocols were optimized to get a better monodispersity in shape and size. A ligand-exchange was effected to functionalize the AuNPs with PVP-thiol chains and transfer them into organic solutions. The functionalized nanoparticles were then mixed with the copolymer solution before casting the film. The PVP chains allow a better binding between the AuNPs and the copolymer and facilitate, in theory, the incorporation of gold nanoparticles within the cylinders. In this work, we found that only spherical nanoparticles, with small size (diameter 15 nm), could be successfully inserted within the cylinders. Nanorods were also incorporated within the copolymer matrix but, due to their larger size (30 nm x 12 nm), they disrupt locally the phase separation by re-organizing the PVP domains surrounding them. Bipyramids, with even larger size (90 nm x 30 nm), cannot be incorporated and just remain on the film surface after casting the film.

Besides the insertion in solution, we also tried the incorporation of the gold nanoparticles directly within the films after casting, in order to avoid too important structural modifications. Copolymer films presenting perpendicular cylinders were treated with surface reconstruction in order to form perpendicular pores. These films were then immersed into aqueous solution of gold nanorods (without functionalization). We found that the incorporation is successful only in the case of very thin films (with a thickness of same size as the nanorod length, around 30 nm). For thicker films, the nanorods were not inserted inside the pores. In the case of parallel channels, this process led to the alignment of the nanorods within the channels. This parallel alignment was also observed with spherical nanoparticles.

The last incorporation method within films containing perpendicular cylinders was performed *via* the *in situ* formation of the nanoparticles inside the copolymer matrix. PS-b-PVP films were irradiated with UV in order to cross-link the PS, and freeze the cylinder organization, before immersion into a gold salt-containing aqueous solution. A second immersion in a reducing agent solution leads to the formation of nanoparticles. Several reducing cycles (gold salt/reducing agent) result in the growth of the nanoparticles. The

nature of the reducing agent was found to influence the nanoparticle size and shape. In the case of a strong reducing agent, such as the sodium borohydride (NaBH_4), numerous spherical nanoparticles (with a diameter 7 nm) are formed selectively inside the cylinders. In the case of milder reducing agents, such as ascorbic acid or hydroquinone, non-spherical nanoparticles (with a star-like shape) are formed. Their size (diameter around 50 nm) are larger than the cylinder diameter, which result in their location on the film surface. Their hexagonal organization, following the cylinder lattice, confirm their location on the top of the cylinders with a possible penetration within the cylinders.

This *in situ* synthesis process inside the film was also performed by reducing the gold salt with γ -rays instead of the chemical reduction. In this case, the very fast reduction leads to the formation of numerous small nanoparticles within the cylinders. The ionising beam wasn't found to have an impact over the copolymer film structure.

The films we fabricated with these various processes were studied by spectroscopic ellipsometry. Preliminary results showed a possible effect of the nanoparticle organization over the electromagnetic properties of the hybrid material, more particularly for the films containing the nanoparticles formed with *in situ* chemical reduction. A deeper optical characterization is yet to be achieved to check if these properties tend to those of an hyperbolic metamaterial. All these processes for fabricating plasmonic hybrid materials constitute a progress towards the study of the optical properties of copolymer/metallic nanoparticles nanocomposites and their numerous applications.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte et état de l'art	5
1.1 Introduction	6
1.2 Métamatériaux	6
1.2.1 Théorie des métamatériaux	6
1.2.2 Réalisation expérimentales	10
1.2.3 Domaines d'application	10
1.2.4 Stratégie	11
1.3 Nanoparticules d'or	13
1.3.1 Synthèse	14
1.3.2 Propriétés physico-chimiques de l'or	15
1.3.3 Propriétés optiques de l'or	16
1.4 Copolymères à blocs	27
1.4.1 Définitions	27
1.4.2 Thermodynamique des copolymères diblocs	29
1.5 Etat de l'art sur l'insertion de nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs	36
1.5.1 Post-incorporation	36
1.5.2 Incorporation directe	37
1.5.3 Synthèse <i>in situ</i>	39
1.6 Approche du sujet	41
2 Instrumentation et techniques	43
2.1 Introduction	44

2.2	Microscopie électronique	44
2.2.1	Microscopie Électronique à Balayage (SEM)	44
2.2.2	Microscopie Électronique en Transmission (TEM)	44
2.2.3	Tomographie électronique	45
2.3	Microscopie à Force Atomique (AFM)	46
2.4	Mesures Spectroscopiques	47
2.4.1	Spectrométrie d'absorption UV-visible	47
2.4.2	Microspectrophotométrie	48
2.4.3	Ellipsométrie spectroscopique	49
2.4.4	Spectroscopie de fluorescence	52
2.5	Diffusion des rayons X en incidence rasante	52
2.6	Traitement par ultrasons	57
2.7	Fabrication de films par <i>spin-coating</i>	58
2.8	Mesure d'angle de contact	59
2.9	Nettoyages chimiques	60
2.9.1	Nettoyage RCA1	60
2.9.2	Nettoyage à l'eau régale	60
2.10	Conclusion	61
3	Préparation et caractérisation de films de copolymères auto-assemblés	63
3.1	Introduction	64
3.2	Orientation des cylindres de copolymère	64
3.2.1	Effet du traitement de surface	64
3.2.2	Effet du solvant	67
3.3	Traitements post-dépôt	75
3.3.1	Effet de l'alignement par solvant	75
3.3.2	Formation de pores	77
3.4	Caractérisation GISAXS	82
3.4.1	Caractérisation des cylindres perpendiculaires	82
3.4.2	Effet des traitements post-dépôt	89
3.5	Conclusion	91
4	Synthèse et organisation de AuNPs par voies physiques au sein de films	

de copolymères à blocs	93
4.1 Introduction	94
4.2 Formation de nanoparticules d'or par traitement aux ultrasons	94
4.2.1 Synthèse	94
4.2.2 Caractérisation de l'organisation du film de copolymère à blocs post-insertion	98
4.3 Croissance de nanoparticules d'or par traitement aux ultrasons	103
4.3.1 Protocole	103
4.3.2 Effet sur l'organisation des cylindres	106
4.4 Caractérisation optique de films composites à base de nanoparticules formées par sonication	110
4.4.1 Introduction à l'extinction topologique	110
4.4.2 Démonstration expérimentale	111
4.5 Formation de nanoparticules d'or par radiolyse	113
4.5.1 Radiolyse d'une solution de copolymère à blocs	114
4.5.2 Radiolyse d'un film organisé de copolymères à blocs	116
4.6 Conclusion	119
5 Réduction chimique et incorporation de nanoparticules d'or dans le PS-b-PVP	121
5.1 Introduction	122
5.2 Synthèse de nanoparticules d'or en milieu aqueux	122
5.2.1 Synthèse de nanosphères d'or	122
5.2.2 Synthèse de nanoparticules anisotropes	124
5.3 Incorporation dans des films poreux organisés	128
5.3.1 Insertion dans des canaux parallèles au substrat	130
5.3.2 Insertion dans des pores perpendiculaires au substrat	132
5.4 Incorporation de nanoparticules fonctionnalisées	134
5.4.1 Fonctionnalisation de nanoparticules d'or et transfert en phase organique	134
5.4.2 Mélange et insertion en solution de copolymère	135
5.5 Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or par réduction chimique	142
5.5.1 Cas d'un réducteur fort sur un film non-réticulé	143

5.5.2	Effet du réducteur sur un film réticulé	144
5.5.3	Propriétés résonantes des films	149
5.6	Conclusion	151
Conclusion et perspectives		153
A Protocoles expérimentaux		159
A.1	Synthèses de nanoparticules d'or	160
A.1.1	Nanoparticules sphériques de type <i>Turkevitch</i>	160
A.1.2	Nanoparticules sphériques de type <i>Reverse Turkevitch</i>	161
A.1.3	Nano-bâtonnets d'or	162
A.1.4	Bipyramides d'or	164
A.1.5	Bipyramides de type <i>Kaloo</i>	166
A.2	Fonctionnalisation de nanoparticules d'or	167
B Publication soumise		169
Bibliographie		206

Liste des figures

1	Contexte et état de l'art	5
1.1	Spectre électromagnétique	7
1.2	Schéma classant les matériaux en fonction de leur permittivité diélectrique ϵ_r et leur perméabilité magnétique μ_r réelles	8
1.3	Illustration de la loi de Snell-Descartes pour des matériaux présentant les deux types de réfraction	9
1.4	Tracés des composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique selon les deux directions du plan (gauche) et la direction perpendiculaire au plan (droite) d'un film nanoplasmonique constitué de lamelles contenant des nanoparticules d'or en quantité croissante avec N. On constate la différence d'amplitude en fonction de la direction de l'espace étudiée, et notamment la valeur négative de $\text{Re}(\epsilon_{bot})$ selon le plan des lamelles pour la gamme de longueurs d'onde 510-570 nm.	12
1.5	Schéma d'une structure hybride, matrice de copolymère contenant des nanoparticules métalliques organisées périodiquement	12
1.6	Schéma représentant les transitions intra- et interbandes	16
1.7	Permittivités électriques réelles et imaginaires de l'or massif en fonction de λ , selon les données de Johnson et Christy (JC) (croix) et avec l'ajustement par le modèle de Drude (lignes continues)	17
1.8	Schéma représentant le libre parcours moyen l des électrons	19
1.9	Composantes réelle et imaginaire des permittivités électriques de l'or en fonction de la longueur d'onde. Les croix correspondent aux données expérimentales de Johnson et Christy (JC) ; les lignes pleines, correspondent aux valeurs théoriques pour l'or massif selon le modèle de Drude; et les lignes pointillées correspondent aux données théoriques pour l'or sous forme de nanoparticules avec $l_c = 4$ nm	20

1.10	Schéma représentant l'oscillation collective des électrons à la surface d'une nanoparticule d'or sphérique, sous l'effet d'un champ électromagnétique . . .	21
1.11	Densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques ($R = 6$ nm) dans l'eau	23
1.12	Clichés de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanoparticules d'or de diverses formes, synthétisées au cours de notre projet	25
1.13	Effet de la forme sur la réponse optique des nanoparticules d'or : a/position de la résonance plasmonique pour diverses formes de nanoparticules d'or et b/photographie de solutions contenant des nanoparticules d'or de forme correspondant aux schémas présentés au-dessus, synthétisées au cours de notre projet	26
1.14	Schéma des architectures de polymères les plus courantes (les unités monomères sont représentées sous la forme de segments constituant le polymère)	28
1.15	Exemple de séquences pour des copolymères linéaires statistique et séquencé	28
1.16	Schéma de différentes architectures possibles de copolymères à blocs, où chaque boule représente un segment	29
1.17	Schéma de différentes géométries de configuration pour un copolymère dibloc	30
1.18	Schéma de la microséparation de phases d'un copolymère dibloc pour une géométrie lamellaire, avec le passage d'un état désordonné à un état ordonné	32
1.19	Diagramme de phases théorique simplifié d'un copolymère dibloc	33
1.20	Schéma de la morphologie d'un copolymère dibloc, en fonction de la configuration adoptée par les chaînes à l'interface entre les deux blocs.	34
1.21	Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc avec les morphologies correspondant aux diverses zones du diagramme	34
1.22	Schémas représentant l'alignement de cylindres en fonction de l'état de surface avec a/ une surface préférentielle pour le bloc constituant la matrice, et b/ une surface neutre	35
1.23	Schéma représentant les différentes phase de la méthode de post-incorporation de nanoparticules dans des lamelles de PS-b-PAA	37
1.24	Schéma représentant les différentes phases de la méthode d'incorporation directe de nanoparticules d'or dans un copolymère de morphologie cylindrique	38
1.25	Schéma représentant les différentes phases de la méthode de réduction <i>in situ</i> d'un précurseur d'or en nanoparticules dans un film de copolymère dibloc PS-b-PVP lamellaire	40

1.26	Clichés de microscopie électronique à balayage montrant la coupe d'un film de PS-b-PVP organisé en lamelles parallèles, contenant les nanoparticules d'or (domaines clairs) formées par réduction <i>in situ</i>	40
2	Instrumentation et techniques	43
2.1	Illustration du procédé de tomographie électronique. La combinaison des coupes à toute profondeur et à tout angle permet la reconstruction de l'objet en 3D	45
2.2	Schéma de fonctionnement général de la microscopie à force atomique . . .	47
2.3	Principe de la spectroscopie d'absorption	48
2.4	Schéma représentant le principe de l'ellipsométrie : le faisceau incident polarisé linéairement est réfléchi avec une polarisation elliptique	49
2.5	Paramètres caractéristiques d'une ellipse de polarisation	50
2.6	Schéma représentant le montage de la GISAXS	54
2.7	Forme des cylindres	56
2.8	Modèle <i>Paracrystal 2D-hex</i> pour un arrangement hexagonal	56
2.9	Schémas représentant les quatre étapes du dépôt par <i>spin-coating</i>	59
2.10	Illustrations des différents angles de contact : les angles d'avancée et de recul (dynamique), et l'angle de contact à l'équilibre	60
3	Auto-assemblage et caractérisation de copolymères auto-assemblés	63
3.1	Formule du trichloro(octadécyl)silane (OTS)	64
3.2	Images AFM en topographie pour des films de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ déposés dans le THF sur des substrats hydrophile et hydrophobe. L'épaisseur des films est de 100 nm environ	66
3.3	Images AFM en topographie pour des films de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ déposés dans le chloroforme sur des substrats hydrophile et hydrophobe. L'épaisseur des films est de 250 nm environ	66
3.4	Images AFM en topographie (gauche) et en phase (droite) pour des films de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ déposés dans différents solvants. L'épaisseur de ces films est 150 nm environ	70
3.5	Images AFM en topographie pour des films de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ d'épaisseur de 110 nm, déposés dans des mélange toluène/THF dans un ratio volumique x:y	71

3.6	Images AFM en phase pour des films de PS-b-PVP de différentes natures et d'épaisseur de 70 nm environ, dissous dans le mélange toluène/THF adapté à l'orientation perpendiculaire, et histogrammes du nombre de voisins par cylindre correspondants	72
3.7	Diagramme de phases théorique des morphologies (représentées par des schémas) adoptées par un copolymère dibloc PS-b-PVP, et position des différents copolymères étudiés (suivant la notation vue dans le tableau 3.4)	73
3.8	Images AFM en topographie pour un film de PS ₉₃ -b-P4VP ₃₅ organisé en cylindres perpendiculaires avant et après alignement dans des vapeurs d'un mélange CHCl ₃ /EtOH (10:1 en volume). L'épaisseur du film est de 50 nm .	75
3.9	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ d'une épaisseur de 65 nm présentant une structure a/ désorganisée avant exposition aux vapeurs de CHCl ₃ et b/ organisée en cylindres parallèles au substrat après ce traitement par solvant	76
3.10	Schéma du mécanisme de reconstruction de surface : les chaînes de PVP se gonflent durant l'immersion dans l'éthanol et vont se plaquer sur les parois des pores lors de son évaporation	77
3.11	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ d'une épaisseur de 45 nm organisé en cylindres perpendiculaires avant et après immersion dans l'éthanol	78
3.12	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ d'une épaisseur de 90 nm,organisé en cylindres perpendiculaires, a/ après réticulation de la matrice de PS et b/ après immersion dans l'éthanol	79
3.13	Illustration du procédé mis en place permettant de retourner le film de PS-b-P4VP constitué de pores perpendiculaires	79
3.14	Images AFM en topographie des faces supérieure et inférieure d'un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ de 50 nm d'épaisseur, avant et après application du procédé de retournement décrit dans la figure 3.13	80
3.15	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ de 65 nm d'épaisseur organisé en cylindres parallèles a/ après réticulation de la matrice de PS et b/ après immersion dans l'éthanol, avec schémas représentatifs . .	81
3.16	Données brutes de GISAXS pour un film de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 2 mrad : a/ Motif de l'intensité en fonction des angles α_f et $2.\theta_f$ et b/ Courbe d'intensité en fonction du vecteur d'onde Q_y intégré à partir du motif (pour $\alpha_f \in [0,15 ; 0,45]$)	82

- 3.17 Courbes d'intensité en fonction de Q_y avant et après soustraction d'une modélisation du bruit de fond de type gaussienne, pour un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad. La position des pics de structure est indiquée par les flèches noires 83
- 3.18 Courbes d'intensité en fonction de Q_y intégré à partir du motif (pour $\alpha_f \in [0,15 ; 0,45]$) avant et après soustraction du signal d'un film de poly(styrène) de 100 nm d'épaisseur à la même incidence, représentant le bruit de fond, pour un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad. La position des pics de structure est indiquée par les flèches noires 84
- 3.19 Courbes d'intensité en fonction de Q_y avant approximation du bruit de fond et après soustraction du bruit de fond modélisé par une fonction gaussienne ou par le signal d'un film de PS, pour un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad 84
- 3.20 Courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS₄₈-b-P2VP₂₅ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires à l'incidence 3,5 mrad et modélisée pour un réseau hexagonal de cylindres (présentant les mêmes paramètres structuraux que ceux du film) 85
- 3.21 Courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS₄₈-b-P2VP₂₅ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, pour toutes les incidences étudiées (de 2 mrad à 4 mrad). Les flèches noires indiquent la position des pics de structure, correspondant à ceux d'un réseau hexagonal . 86
- 3.22 Comparaison entre les courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS₄₈-b-P4VP₂₅ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, obtenues par GISAXS pour un faisceau d'angle d'incidence de 3 mrad et par transformée de Fourier d'une image AFM en topographie de la surface ($1 \mu\text{m}^2$) du même film 86
- 3.23 Données sur la composition d'un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ de 70 nm d'épaisseur déposé sur un wafer de silicium et recuit dans des vapeurs de chloroforme/éthanol (10:1 en volume) : a/ spectre de GIXF à l'incidence de 3 mrad superposé aux pics caractéristiques de diverses espèces ; et b/ graphique en secteurs résumant la composition chimique mesurée 88
- 3.24 Comparaison entre les courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, avant et après recuit dans des vapeurs de CHCl₃/EtOH (10:1 en volume) pour un faisceau d'angle d'incidence 4 mrad 89

3.25	Comparaison de courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, avant et après immersion dans l'éthanol à des angles d'incidence de 2,5 et 4 mrad	90
4	Synthèse de AuNPs par voies physiques et organisation au sein de films de copolymères à blocs	93
4.1	Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de sonication	95
4.2	Spectre UV-visible montrant l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du sel d'or AuCl ₃ au cours de la sonication dans le cas d'une solution de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ avec une quantité d'or déterminée pour $\Upsilon = 0,2$	96
4.3	Clichés de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanoparticules d'or formées par traitement aux ultrasons pour divers ratios or/pyridine	97
4.4	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ de 65 nm d'épaisseur après dépôt et recuit, sans et avec les AuNPs formées par sonication ($\Upsilon = 0,5$)	98
4.5	Cliché TEM d'un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ contenant des AuNPs formées par sonication	98
4.6	Images AFM en phase d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ de 80 nm d'épaisseur avec et sans AuNPs (diamètre 4 nm) formées par sonication ($\Upsilon = 3,5$)	99
4.7	Courbes Intensité vs Q_y d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ de 80 nm d'épaisseur contenant des AuNPs (diamètre 4 nm) à différentes incidences (gauche) et ajustement de la courbe à 4 mrad d'incidence par un ajustement de Fit-GISAXS (droite)	99
4.8	Spectres de fluorescence X établi pour un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 80 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 4 nm) formées par sonication	101
4.9	Cliché de microscopie électronique en coupe d'un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant des AuNPs (haut), et schéma représentant les différents domaines (bas)	101
4.10	Distribution de taille élaborée à partir de clichés TEM obtenus par tomographie électronique pour un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant des AuNPs	102

4.11	Illustration du protocole de formation des germes d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de sonication et de leur croissance suivant les cycles de réduction	103
4.12	Clichés TEM de AuNPs avant (germes de 2 nm) et après 2 cycles de réduction par sonication, et distributions de taille correspondantes (pour 300 nanoparticules)	104
4.13	Clichés TEM de AuNPs avant (germes de 4 nm) et après 2 cycles de réduction par sonication, et distributions de taille correspondantes (pour 300 nanoparticules)	104
4.14	Clichés de TEM de AuNPs d'or avant (germes) et après croissance par traitement aux ultrasons pour divers nombres de cycles de réduction (ajout d'or pour avoir $\Upsilon_{ajout} = 0,2$ à chaque cycle), et distribution du diamètre des AuNPs pour chaque cas (sur 100 AuNPs)	105
4.15	Images AFM en phase ayant permis la mesure des dimensions caractéristiques des cylindres pour des film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ d'une épaisseur d'environ 40 nm a/ seul, b/ contenant des germes (diamètre 5 nm) , et c, d, e, f/ contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 8 nm) formées par sonication et grossies avec un nombre de cycles de réduction défini	107
4.16	Évolution du diamètre des cylindres (d) et de la distance centre-à-centre inter-cylindres (Λ) obtenus à partir d'images AFM en topographie, et évolution du diamètre des AuNPs (\emptyset) obtenu à partir de clichés TEM pour des films de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ contenant des AuNPs formées au cours de divers nombres de cycles de réduction	107
4.17	Spectres de fluorescence obtenus pour un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 40 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 8 nm) formées par sonication et grossies avec 3 cycles de réduction	108
4.18	Clichés de TEM de AuNPs d'or avant et après croissance (3 cycles) par traitement aux ultrasons : on peut apercevoir les petites nanoparticules entourant les particules plus grosses au sein des domaines de PVP après la croissance	109
4.19	Représentation schématique de la réflexion du faisceau sur le système composé d'un film mince sur un substrat de silicium	110
4.20	Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 80 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules de 4 nm de diamètre formées par sonication ($\Upsilon = 3,5$)	112

4.21	Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 40 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules après 2 cycles de croissance de germes par sonication (6 nm de diamètre)	113
4.22	Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ de 45 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules après 4 cycles de croissance de germes par sonication (10 nm de diamètre)	113
4.23	Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de radiolyse en solution	114
4.24	Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ avec AuCl ₃ dans un mélange toluène/tétrahydrofurane pour différents temps d'irradiation	115
4.25	Cliché TEM d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ contenant des AuNPs formées après 24 heures de radiolyse en solution et distribution de taille du diamètre de ces AuNPs	115
4.26	Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un film organisé de copolymère à blocs par méthode de radiolyse	116
4.27	Spectres d'absorption UV-visible d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ de 55 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant le précurseur AuCl ₃ pour différents temps d'irradiation (après soustraction du signal du substrat en verre)	117
4.28	Images AFM en phase d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ de 55 nm d'épaisseur avant et après formation des nanoparticules d'or par radiolyse	118
4.29	Distribution de tailles des différents paramètres caractérisant les cylindres perpendiculaires d'un film de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ avant et après formation des nanoparticules d'or par radiolyse, mesurés sur les images AFM	118
5	Réduction chimique et incorporation de nanoparticules d'or dans le PS-b-PVP	121
5.1	Spectre d'absorption UV-visible et cliché de TEM d'une solution de nanoparticules formées selon le protocole <i>Turkevitch</i>	123
5.2	Spectre d'absorption UV-visible et cliché de TEM d'une solution de nanoparticules formées selon le protocole <i>Reverse Turkevitch</i>	124
5.3	CTAB	125

5.4	Spectres d'absorption pour des solutions de nano-bâtonnets formés avec différentes quantités de nitrate d'argent dans le milieu réactionnel, et clichés TEM pour des nano-bâtonnets préparés avec 45 et 90 μL de nitrate d'argent (0,1 M), avec les distributions de tailles correspondantes (pour 300 AuNRs)	126
5.5	Spectre d'absorption UV-visible et clichés de TEM d'une solution de bipyramides d'or formées en suivant le même protocole que pour les nano-bâtonnets en changeant la nature des germes	127
5.6	Spectre d'absorption UV-visible et clichés de TEM d'une solution de bipyramides d'or de type <i>Kaloo</i> , formées suivant le protocole optimisé	128
5.7	Illustration du schéma envisagé d'insertion de nanoparticules dans un film de PS-b-PVP organisé en pores perpendiculaires après reconstruction de surface	129
5.8	Illustration de l'insertion des nanoparticules d'or au sein de la matrice poreuse de PS réticulée grâce au gonflement des brins de PVP	129
5.9	Clichés de microscopie électronique en transmission des canaux parallèles avant et après immersion dans une suspension de nanoparticules <i>Turkevitch</i> (points noirs et blancs)	130
5.10	Images AFM en topographie pour un film de PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈ de 65 nm d'épaisseur organisé en canaux parallèles avant et après immersion dans une solution de nano-bâtonnets, et après destruction du film au plasma (avec schéma représentant l'alignement des nano-bâtonnets)	131
5.11	Images AFM en topographie pour un film mince (25 nm) de PS ₉₃ -b-P4VP ₃₅ organisé en pores perpendiculaires a/ après immersion dans l'eau et b/ après immersion dans une suspension aqueuse de nano-bâtonnets d'or	132
5.12	Schéma présentant les différentes positions pouvant être adoptées par les nano-bâtonnets incorporés dans les pores	133
5.13	Images TEM et AFM pour un film épais (200 nm) de PS ₉₃ -b-P2VP ₃₅ organisé en pores perpendiculaires avant et après immersion dans une solution de nano-bâtonnets	133
5.14	Illustration du protocole de fonctionnalisation de nanoparticules d'or et du mélange avec le PS-b-PVP en solution avant le dépôt en film organisé en cylindres perpendiculaires	134
5.15	P2VP-thiol	134
5.16	Spectres d'absorption des AuNRs avant et après la fonctionnalisation par le PVP-thiol	135

- 5.17 Clichés TEM de nano-bâtonnets a/avant et b/après la fonctionnalisation par le PVP-thiol. Une couronne (gris clair) de PVP-thiol entoure les nano-bâtonnets fonctionnalisés 135
- 5.18 a/ Spectres UV-visible pour une solution de nanoparticules de type *Reverse Turkevitch* avant et après fonctionnalisation, et après mélange avec le copolymère ; b/ cliché TEM de nanoparticules de type *Reverse Turkevitch* fonctionnalisées, avant le mélange avec le copolymère 136
- 5.19 Clichés de TEM pour un film de PS₉₃-b-P4VP₃₅ contenant des nanoparticules de type *Reverse Turkevitch* fonctionnalisées au PVP-thiol, avant et après un recuit par solvant 137
- 5.20 Distribution du diamètre des nanoparticules avant et après incorporation dans le film de copolymère soumis au recuit par solvant, mesuré sur les clichés de TEM pour 200 nanoparticules 137
- 5.21 Cliché TEM pour des suspensions de nano-bâtonnets après fonctionnalisation et mélange avec le copolymère PS₂₅₂-b-P4VP₄₃, avec et sans agitation . 138
- 5.22 Cliché TEM pour des suspensions de nano-bâtonnets fonctionnalisés par le PVP-thiol, avec et sans agitation 139
- 5.23 Clichés TEM d'un film de PS₂₅₂-b-P4VP₄₃ organisé en cylindres, contenant des nano-bâtonnets d'or fonctionnalisés au PVP-thiol, après traitement par solvant 140
- 5.24 a/ Spectres UV-visible pour une suspension de nanoparticules de type *Kaloo* avant fonctionnalisation, et après fonctionnalisation et mélange avec le copolymère ; b/ cliché TEM de nanoparticules de type *Kaloo* fonctionnalisées, avant le mélange avec le copolymère 141
- 5.25 Clichés TEM d'un film de PS₉₃-b-P4VP₃₅ organisé en cylindres perpendiculaires, contenant des bipyramides de type *Kaloo* fonctionnalisées au PVP-thiol 142
- 5.26 Illustration du protocole de synthèse *in situ* des nanoparticules d'or par réduction chimique au sein d'un film de copolymère organisé en cylindres perpendiculaires 143
- 5.27 Cliché de microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire par EDX (espèces silicium (Si), or (Au) et carbone (C)) des objets à la surface d'un film de PS₂₇-b-P4VP₇ organisé en cylindres perpendiculaires dans lequel a été effectuée la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or (10 cycles de réduction avec l'acide ascorbique) 144

5.28	a/ Cliché TEM et b/ image AFM en topographie pour un film de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ de 55 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires avant et après formation <i>in situ</i> de nanoparticules en utilisant NaBH ₄ comme réducteur ; c/ comparaison du diamètre des cylindres (d) et de la distance inter-cylindres (Λ) mesurés par AFM pour un film sans et un avec les nanoparticules formées par réduction chimique en utilisant NaBH ₄ comme réducteur	146
5.29	Cliché TEM et image AFM d'un film de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ de 150 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur pour la croissance sur des germes formés avec du borohydrure de sodium. la partie en noir et blanc sur l'image AFM correspond à un contraste plus fort pour la même image, permettant de voir le réseau des cylindres sous les particules	147
5.30	Comparaisons du diamètre des nanoparticules avec celui des cylindres (mesuré avant la synthèse des AuNPs) et de la distance inter-particules avec la distance inter-cylindres pour un film de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ de 150 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur	147
5.31	Hydroquinone	148
5.32	Cliché TEM et image AFM d'un film de PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃ de 190 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or en utilisant l'hydroquinone comme réducteur	149
5.33	Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS ₁₃₅ -b-P4VP ₅₃ de 55 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules formées par réduction avec le borohydrure de sodium (7 nm de diamètre)	149
5.34	Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS ₁₃₅ -b-P4VP ₅₃ de 150 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules formées par réduction avec l'acide ascorbique (50 nm de diamètre)	150
5.35	Schéma résumant les divers procédés de fabrication de films hybrides plasmoniques, à partir de l'auto-assemblage de copolymères à blocs et l'insertion de nanoparticules d'or, élaborés durant ce projet	157
A	Protocoles expérimentaux	159
A.1	Photographie d'une solution de AuNPs de type <i>Turkevitch</i>	160
A.2	Clichés TEM de nanoparticules sphériques de type <i>Turkevitch</i>	160

A.3	Photographie d'une solution de AuNPs de type <i>Reverse Turkevitch</i>	161
A.4	Clichés TEM de nanoparticules sphériques de type <i>Reverse Turkevitch</i>	161
A.5	Photographie d'une solution de nano-bâtonnets d'or	162
A.6	Clichés TEM de nano-bâtonnets d'or	162
A.7	Photographie d'une solution de bipyramides d'or	164
A.8	Clichés TEM de bipyramides d'or	164
A.9	Photographie d'une solution de nanoparticules <i>Kaloo</i>	166
A.10	Clichés TEM de bipyramides de type <i>Kaloo</i>	166

B Publication soumise**169**

Liste des tableaux

1	Contexte et état de l'art	5
1.1	Propriétés physico-chimiques de l'or	15
1.2	Valeurs des paramètres, pour opérer l'ajustement des données de JC par le modèle de Drude	18
2	Instrumentation et techniques	43
2.1	Valeurs de l'angle critique pour le silicium et le poly(styrène)	56
3	Auto-assemblage et caractérisation de copolymères auto-assemblés	63
3.1	Angle de contact pour les wafers hydrophiles et hydrophobes	65
3.2	Paramètre de solubilité pour chacun des solvants et polymères considérés . .	68
3.3	Paramètre d'interaction solvant-polymère pour chacun des couples	69
3.4	Corrélations entre la proportion en PVP et les proportions du mélange de solvants utilisé pour obtenir l'orientation perpendiculaire	72
3.5	Copolymères utilisés, conditions de préparation et morphologie obtenue . . .	74
3.6	Tableau résumant les dimensions caractéristiques des films de PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅ organisés en cylindres perpendiculaires obtenues par ajustement de la courbe expérimentale de GISAXS (angle d'incidence 3 mrad), et comparaison avec les valeurs obtenues en AFM	87
3.7	Dimensions caractéristiques des cylindres selon la nature du copolymère . .	91
4	Synthèse de AuNPs par voies physiques et organisation au sein de films de copolymères à blocs	93

4.1	Tableau résumant les dimensions caractéristiques des films de PS ₂₇ -b-P4VP ₇ organisés en cylindres perpendiculaires et contenant des AuNPs formées par ultrasons ($\Upsilon = 0,5$) obtenues par approche de la courbe expérimentale, et comparaison avec les valeurs obtenues en AFM	100
5	Réduction chimique et incorporation de nanoparticules d'or dans le PS-b-PVP	121
5.1	Tableau résumant les propriétés caractéristiques des nano-bâtonnets en fonction de la quantité de nitrate d'argent introduite dans la solution de croissance	126
A	Protocoles expérimentaux	159
B	Publication soumise	169

Nomenclature

Abréviations

MT	Métamatériaux
CP	Copolymère à blocs
AuNPs	Nanoparticules d'or
AuNRs	Nano-bâtonnets d'or (<i>Nanorods</i>)
SPR	Résonance plasmonique de surface (<i>Surface Plasmon Resonance</i>)
PS	Poly(styrène)
PVP	Poly(vinylpyridine)
PAA	Poly(acide acrylique)
EtOH	Ethanol
THF	Tétrahydrofurane
OTS	Trichloro(octadécyl)silane
pyr	Pyridine
CTAB	Bromure d'hexadecyltriméthylammonium
AA	Acide ascorbique
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
SEM, MEB	Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
EDX	Spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
AFM	Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
GIXF	Spectroscopie de fluorescence en incidence rasante (<i>Grazing-Incidence X-ray Fluorescence</i>)
GISAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (<i>Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering</i>)
GIWAXS, GIXD	Diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante (<i>Grazing-Incidence Wide Angle X-ray Scattering; Grazing Incidence X-ray Diffraction</i>)

Constantes

ϵ_0	Permittivité électrique du vide	$\approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
e	Charge élémentaire	$\approx 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

v_f	Vitesse de Fermi (dans l'or)	$1,40.10^8 \text{ cm.s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38.10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$
\mathcal{N}_A	Constante d'Avogadro	$6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Grandeurs physiques

n	Indice de réfraction
k	Coefficient d'absorption
λ	Longueur d'onde (nm)
ε	Permittivité diélectrique
μ	Perméabilité magnétique
γ_0	Amortissement des électrons (eV)
ω	Fréquence (eV)
m_{eff}	Masse effective d'un électron (eV)
l	Libre parcours moyen des électrons (nm)
D.O	Densité optique
I	Intensité de faisceau
α	Polarisabilité
N	Degré de polymérisation
M_n	Masse molaire en nombre d'un polymère (g.mol^{-1})
M_w	Masse molaire en masse d'un polymère (g.mol^{-1})
f_m	Fraction massique
f_v	Fraction volumique
ρ	Masse volumique (g.cm^{-3})
ΔG	Energie libre (J)
ΔH	Enthalpie (J)
ΔS	Entropie (J.K^{-1})
T	Température (K ou °C)
V	Volume (m^{-3} ou L)
c	Concentration molaire (g.mol^{-1})
χ	Paramètre de Flory-Huggins
δ	Coefficient de solubilité ($\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$)
Q	Transfert de vecteur d'onde
θ_c	Angle critique (mrad)
D	Diamètre des cylindres (nm)
Λ	Distance centre-à-centre entre deux cylindres (ou inter-cylindres) (nm)
σ	Déviatoin standard de la distance inter-cylindres (nm)

H	Epaisseur des films (nm)
S	Facteur de structure
Υ	Rapport des quantités d'or et de pyridine (défini au chapitre 4)

Formules chimiques

HAuCl_4	Acide chloraurique
AuCl_3	Trichlorure d'or
NaBH_4	Borohydrure de sodium
SiO_2	Oxyde de silicium (silice)
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
NH_3	Ammoniaque
HCl	Acide chlorhydrique
HNO_3	Acide nitrique
NOCl	Oxychlorure d'azote
Cl_2	Dichlore
CHCl_3	Chloroforme

Introduction

Aujourd'hui, les matériaux nanocomposites sont très prometteurs pour de nombreux dispositifs, du fait de leurs applications optiques, mécaniques, ou électroniques. Ces assemblages sont constitués d'au moins deux nanomatériaux de natures différentes qui leur confèrent des propriétés dépassant la somme de leurs propriétés individuelles. Les métamatériaux sont un exemple de tels matériaux et constituent un domaine d'étude important du fait des possibilités d'applications prédites par Pendry au début des années 2000. En effet, du fait de leur structure interne, ces matériaux composites artificiels possèdent des propriétés électromagnétiques inédites dans les matériaux naturels. Ces propriétés sont notamment obtenues par l'organisation de nanorésonateurs, afin d'interagir avec le rayonnement lumineux. Dans la gamme de longueurs d'onde du visible, l'organisation doit se faire sur des distances nanométriques pour être inférieure aux longueurs d'onde. Les procédés classiques de lithographie, jusqu'alors utilisés dans la réalisation de métamatériaux, atteignent donc leurs limites de résolution. Afin de pallier cette limitation, une nouvelle voie se développe afin de fabriquer des métamatériaux, une approche de construction "brique-par-brique" à l'échelle nanométrique (*bottom-up*, en anglais) faisant appel à l'auto-assemblage et aux procédés de nanochimie.

Ce projet de thèse a été réalisé dans le cadre d'un projet de fabrication de métamatériaux, avec le soutien du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), un organisme d'innovation et de valorisation de la recherche scientifique, et de la région Aquitaine. Dans ce cadre, des procédés de synthèse d'objets nanométriques résonants, tout autant que des mécanismes d'auto-assemblage des colloïdes et des polymères, ont été utilisés pour produire et structurer des films à l'échelle nanométrique. En particulier, l'objectif de notre projet est l'organisation de nanoparticules d'or plasmoniques dans une matrice polymère composée de rangées de cylindres de diamètre nanométrique perpendiculaires à un substrat afin d'obtenir un matériau nanocomposite anisotrope. En effet, en combinant nanostructuration et anisotropie, il est possible de jouer sur la nature des relations de dispersion des ondes lumineuses, et donc sur les modes pouvant se propager dans le matériau. C'est ce qui est réalisé dans les métamatériaux dits "hyperboliques", qui suscitent actuellement un intérêt croissant. Les nanoparticules d'or présentent une résonance plasmonique pour une longueur d'onde contenue entre 300 et 900 nm, ce qui comprend la gamme du visible, et il est possible, par divers procédés de nanochimie, de contrôler leur taille et leur forme (qui influencent la position de cette résonance plasmonique). La matrice polymère servant à organiser ces résonateurs plasmoniques est formée par auto-assemblage de copolymères à blocs, connus pour former des structures définies avec des dimensions de 10 à 100 nm. Nos travaux consistent à formuler et étudier des procédés de fabrication de matériaux hybrides par l'incorporation des nanoparticules d'or sélectivement dans les nanostructures polymères. La formulation de nanocomposites à base de particules solides et de copolymères à blocs a été décrite dans de nombreuses études en mettant en œuvre des méthodes différentes. Nous avons exploré plusieurs d'entre elles afin de déterminer

les voies les plus adaptées à l'obtention de matériaux en films bien définis et bien alignés, contenant des nanoparticules d'or en quantité élevée et organisées de manière anisotrope.

Dans le premier chapitre, nous présenterons tout d'abord les concepts relatifs à la structure des métamatériaux ainsi que les limitations dans leur fabrication. La synthèse et les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or, et la thermodynamique régissant l'auto-assemblage des copolymères à blocs seront également présentées. Ainsi, nous pourrions discuter des méthodes de fabrication de matériaux hybrides et des diverses approches pour insérer les nanoparticules au sein des domaines cylindriques formés par le copolymère.

Le deuxième chapitre définira les principaux instruments et techniques de laboratoire qui nous ont permis de fabriquer et caractériser les matériaux de notre étude. Un descriptif du principe de fonctionnement et des capacités de chaque instrument sera fait afin de comprendre chaque caractérisation et résultat présenté dans ce manuscrit. La structure des films nanocomposites sera étudiée par les techniques de microscopies (microscopies électroniques, microscopie à force atomique), mais également par des techniques plus avancées de tomographie électronique et de diffusion des rayons X afin de caractériser la structure des films en profondeur. Les techniques de spectroscopie permettront d'étudier les propriétés plasmoniques des nanoparticules autant que des films nanocomposites, en particulier les propriétés optiques des matériaux nanocomposites seront analysées par ellipsométrie spectroscopique.

Dans le troisième chapitre, on s'intéressera aux films de copolymères en l'absence de nanoparticules d'or. Le point de ce chapitre sera d'étudier les facteurs influençant le dépôt et l'organisation des copolymères en rangées de cylindres perpendiculaires au substrat. Des techniques post-dépôt permettant d'améliorer la qualité des échantillons ou d'opérer des modifications structurelles (formation de pores, ré-orientation des cylindres parallèles au substrat) seront également discutées. Enfin, les structures obtenues seront étudiées par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) afin de vérifier l'organisation des films dans leur profondeur.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse de nanoparticules directement dans des solutions de copolymère par des procédés de réduction physico-chimiques. Ces méthodes de synthèse présentent l'intérêt de limiter le nombre d'espèces chimiques en présence, durant la formation des nanoparticules, le bornant au seul précurseur d'or et au copolymère. Une technique de sonication inédite permettant la formation de nanoparticules d'or au sein d'une solution de copolymère, qui confine ces nanoparticules au sein des cylindres après dépôt du film, sera développée. En particulier, on verra qu'il est possible de contrôler la taille des nanoparticules formées selon ce protocole. L'impact des nanoparticules sur l'organisation du copolymère, de même que leur positionnement au sein du film, sera également discuté. Enfin, un procédé similaire de synthèse de nanoparticules d'or par irradiation aux rayons γ sera présenté. Ce dernier procédé présente l'intérêt de former les

nanoparticules d'or en solution de copolymère ou directement au sein du film déposé.

Le cinquième et dernier chapitre présentera d'autres procédés d'incorporation, en se basant sur la synthèse des nanoparticules en solution. Des procédés de nanochimie, optimisés par nos soins, seront développés afin d'obtenir des nanoparticules de taille et de formes diverses. L'incorporation de ces nanoparticules pré-formées sera discutée, directement dans des films poreux ou en solution de copolymère après une fonctionnalisation. Enfin, des procédés de synthèse *in situ* de nanoparticules directement dans les films de copolymères organisés seront expliqués, notamment le rôle du réducteur chimique utilisé.

Chapitre 1

Contexte et état de l'art

1.1 Introduction

Ce projet de thèse vise à fabriquer et étudier les propriétés de films de nanocomposites nanostructurés à partir de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or. Dans ce premier chapitre, nous présenterons les concepts-clefs de cette étude, à savoir les connaissances scientifiques relatives aux matériaux nanostructurés et plasmoniques et aux métamatériaux dont les propriétés optiques sont le contexte général de ce projet. La formation de tels matériaux sera réalisée par l'insertion de nanoparticules plasmoniques, faisant office de nano-résonateurs pour la gamme de longueurs d'onde du visible, dans des films organisés à l'échelle nanométrique de copolymères à blocs. Nous présenterons dans ce chapitre l'état de l'art à propos des propriétés optiques des nanoparticules d'or, selon leur taille et forme, ainsi que les techniques de synthèse relatives à ces nanoparticules. L'organisation de ces nano-résonateurs se fait grâce aux structures obtenues par l'auto-assemblage des copolymères à blocs dont les dimensions nanométriques sont bien inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible. Dans un dernier temps, nous présenterons les procédés permettant la formation des nanocomposites nanoparticules/copolymères à travers diverses techniques d'insertion.

1.2 Métamatériaux

1.2.1 Théorie des métamatériaux

La théorie des métamatériaux a été initiée dès 1968 par Veselago [1] qui calcule le comportement de la lumière dans un matériau théorique de permittivité et de perméabilité négatives toutes deux. En appliquant les équations de Maxwell pour un tel matériau, il démontre la possibilité d'avoir un indice de réfraction négatif et d'atteindre une réfraction négative (cf. Figure 1.3 du paragraphe 1.2.1). Aucun matériau naturel ne possédant une permittivité diélectrique et une perméabilité magnétique simultanément négatives, il est impossible de démontrer expérimentalement ce phénomène alors.

L'intérêt pour les métamatériaux renaît avec les travaux de Pendry et al. [2] en 1996, qui montrent, d'une part qu'une permittivité diélectrique négative est atteinte pour un arrangement périodique de fils métalliques et, d'autre part, qu'une perméabilité magnétique négative peut-être observée en construisant des micro-circuits composés d'un réseau périodique de boucles ouvertes (*split ring resonators* en anglais). La combinaison de ces deux réseaux dans une structure périodique composite permettrait d'obtenir un milieu ayant une permittivité diélectrique et une perméabilité magnétique toutes deux négatives pour les mêmes longueurs d'onde[3]. En se basant sur ces travaux théoriques, Smith and Kroll [4] réalisent en 2000 le premier métamatériau, possédant un indice de réfraction négatif dans le domaine des micro-ondes[5, 6].

On définit un métamatériau (du grec $\mu\epsilon\tau\alpha$ (*meta*), “au-delà de”) comme un matériau composite artificiel dont la structure interne confère des propriétés électromagnétiques inaccessibles aux matériaux homogènes. Un tel matériau, inhomogène, est constitué de sous-unités artificielles (résonateurs) de dimensions inférieures à la longueur d’onde des ondes avec lesquelles il interfère. Ces sous-unités sont organisées et souvent métalliques ou métallico-diélectriques dans le matériau qui est caractérisé par un indice de réfraction complexe \tilde{n} [7–9]. Cet indice de réfraction complexe est défini selon l’équation 1.1, déterminée à partir des équations de Maxwell dans le matériau[10], et dépend de la longueur d’onde λ de l’onde électromagnétique qui s’y propage (cf. Figure 2.1).

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i.k(\lambda) \quad (1.1)$$

La partie réelle de l’indice de réfraction complexe \tilde{n} est l’indice optique n , aussi appelé indice de réfraction. La partie imaginaire est le coefficient d’absorption k , représentant la perte d’énergie d’un rayonnement électromagnétique qui traverse le milieu[11]. Dans le cas d’un milieu transparent pour une longueur d’onde, *i.e* quand l’onde électromagnétique traverse le milieu sans être absorbée, le coefficient k est nul et l’indice \tilde{n} est donc réel.

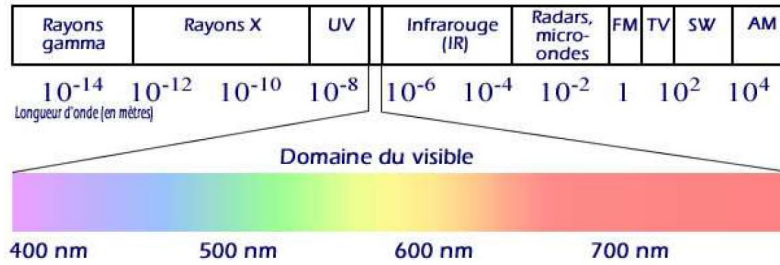


Figure 1.1: Spectre électromagnétique

L’indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\lambda)$ d’un milieu dépend de la permittivité diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(\lambda)$ et de la perméabilité magnétique $\tilde{\mu}(\lambda)$, qui représentent respectivement la réponse du milieu à une excitation électrique et magnétique (cf. Équation 1.2).

$$\tilde{n}(\lambda) = \pm \sqrt{\tilde{\epsilon}(\lambda) \cdot \tilde{\mu}(\lambda)} \quad (1.2)$$

où la racine est à prendre au sens complexe.

La figure 1.2 représente une classification de tous les matériaux selon le signe de leur permittivité diélectrique réelle ϵ_r et leur perméabilité magnétique réelle μ_r . Les métaux et les diélectriques sont caractérisés respectivement par une permittivité diélectrique négative et positive.

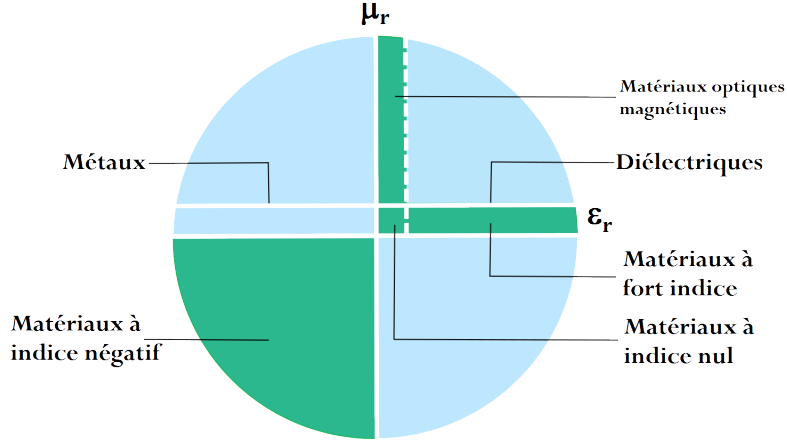


Figure 1.2: Schéma classant les matériaux en fonction de leur permittivité diélectrique ϵ_r et leur perméabilité magnétique μ_r réelles

Dans le domaine du visible, les matériaux naturels ont une perméabilité magnétique égale à 1. Sur la figure 1.2, les domaines en vert, inaccessibles aux matériaux homogènes, correspondent aux métamatériaux (MT).

Parmi les types de métamatériaux, ceux présentant une réfraction négative sont les plus recherchés[12–14]. Il est aisé de se convaincre que la réfraction négative peut être atteinte[15]. En développant l'équation 1.2, avec des permittivité et perméabilité adaptées, on arrive à une valeur de $n < 0$, comme décrit ci-après :

En prenant $\tilde{\epsilon} = (-1) + i.\epsilon''$ et $\tilde{\mu} = (-1) + i.\mu''$, avec $0 < \epsilon''; \mu'' \ll 1$,

$$\tilde{n} = \pm \sqrt{\tilde{\epsilon} \cdot \tilde{\mu}} = \pm \sqrt{(-1 + i.\epsilon'').(-1 + i.\mu'')} \quad (1.3)$$

$$\tilde{n} = \pm \sqrt{(1 - \epsilon'' \cdot \mu'') - i.(\epsilon'' + \mu'')} \quad (1.4)$$

Avec le développement limité $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$, quand $x \ll 1$,

$$\tilde{n} = n + i.k = \pm \left(1 - i. \frac{\epsilon'' - \mu''}{2}\right) \quad (1.5)$$

Pour des raisons de causalité[15], la partie imaginaire k doit être supérieure à 0. La solution pour \tilde{n} est donc :

$$\tilde{n} = n + i.k = -1 + i. \frac{\epsilon'' - \mu''}{2} \quad (1.6)$$

L'indice de réfraction n est donc négatif.

Dans le cas de matériaux isotropes et homogénéisables, la réfraction négative implique un

indice de réfraction négatif, donc une permittivité diélectrique et une perméabilité magnétique négatives toutes les deux, contrairement aux matériaux anisotropes, dont l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\lambda)$ dépend de la polarisation de la lumière et de l'angle d'incidence. D'après la loi de Snell-Descartes, lorsqu'un rayon lumineux traverse l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents, il est dévié selon un angle θ_2 en respectant l'équation 1.7. Ce phénomène constitue la réfraction classique.

$$\text{Loi de Snell-Descartes : } n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2) \quad (1.7)$$

avec n_1 et n_2 , les indices de réfraction des deux milieux traversés par le rayon lumineux et θ_1 l'angle entre le rayon lumineux incident et la normale au plan de l'interface, comme décrit dans la figure 1.3a.

La réfraction négative est caractérisée par une déviation du rayon transmis du même côté de la normale au plan de l'interface que le rayon incident (1.3b)[7].

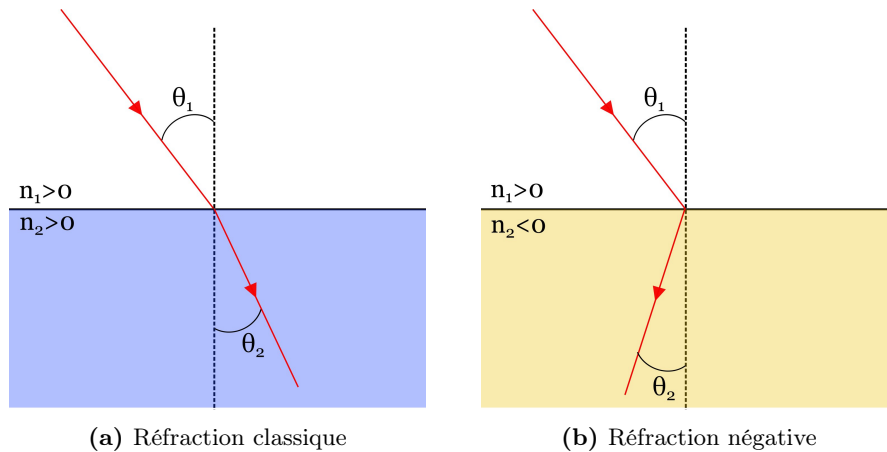


Figure 1.3: Illustration de la loi de Snell-Descartes pour des matériaux présentant les deux types de réfraction

La réfraction négative peut aussi être atteinte pour des matériaux anisotropes, sans contribution magnétique. Une anisotropie très faible peut être suffisante pour obtenir une réfraction négative à certains angles d'incidence[16, 17] et une forte anisotropie peut même générer une réfraction négative à tout angle d'incidence. Les travaux de Belov[18, 19] ont montré que les matériaux anisotropes présentant une composante réelle de la permittivité diélectrique négative selon un axe de l'espace, et des composantes positives selon les autres axes, peuvent atteindre la réfraction négative[20–22], sans participation de la perméabilité magnétique. De tels matériaux sont appelés “métamatériaux hyperboliques”[23–25]

Afin d'obtenir des propriétés optiques dans le domaine du visible, la structuration du

matériau doit être à une échelle inférieure à la gamme de longueurs d'onde du visible, soit entre 400 et 750 nm.

1.2.2 Réalisation expérimentales

Après la prédiction théorique d'applications[26] dans le domaine de l'optique, et notamment à travers l'idée de la superlentille, le domaine des métamatériaux optiques est devenu plus attrayant. De nouveaux systèmes émergent chaque année avec un indice de réfraction négatif dans des gammes de longueurs d'onde de plus en plus proches du domaine visible, des micro-ondes en 2000 jusqu'au domaine infrarouge en 2005 avec les réseaux de plots d'or (d'une longueur de 700 nm) développés par Shalaev et al. [27] et ayant un indice négatif dans la gamme 1500-2000 nm. Pour un matériau similaire, Grigorenko et al. [28] mesurent une permittivité diélectrique et une perméabilité magnétique négatives à la longueur d'onde de 700 nm, sans pouvoir mesurer l'indice de réfraction du fait de l'opacité du matériau[9, 29].

La théorie des métamatériaux hyperboliques permettant l'obtention de la réfraction négative grâce à l'anisotropie du matériau[18] a aussi conduit à de nombreux travaux de recherche. Noginov et al. [30] ont caractérisé des permittivités négatives selon un axe de l'espace sur la gamme de longueurs d'onde 800-1000 nm, permettant la réfraction négative pour certains angles d'incidence.

Plus récemment, les travaux de Vignolini et al. [31] et Salvatore et al. [32] ont réalisé la construction d'un métamatériau optique en 3D fait à partir d'une structure gyroïde qui interagit avec la lumière visible polarisée, en faisant le premier métamatériau présentant une réponse optique chirale.

1.2.3 Domaines d'application

Les propriétés électromagnétiques uniques des métamatériaux ouvrent la voie à de nombreuses applications. Celles dans le domaine optique sont les plus recherchées, afin de diriger la lumière selon la direction souhaitée. Du fait de cette simple propriété, les métamatériaux pourraient révolutionner le monde de l'optique à travers la fabrication de dispositifs optiques inédits[8]. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer quelques exemples :

- ❖ la superlentille (*superlens* en anglais) est un système très prometteur permettant, en théorie, de s'affranchir des limites traditionnelles en optique et obtenir une résolution infinie et sans astigmatisme[33]. Grâce à une forme plane, la superlentille permet d'éliminer totalement les aberrations dues à la courbure des lentilles ordinaires.
- ❖ la "cape d'invisibilité" et autres dispositifs de camouflage (*cloaking devices* en anglais) ont été proposés par Pendry et al. [34] en 2006. Cette application des métamatériaux

ne requiert ni la permittivité, ni la perméabilité négatives, mais un contrôle précis de leur valeur, *i.e* un contrôle de l'indice de réfraction en tout point de l'espace, afin de diriger la trajectoire de la lumière dans le matériau. Plusieurs montages expérimentaux ont été mis en place et confirmés depuis, pour la gamme des micro-ondes[35].

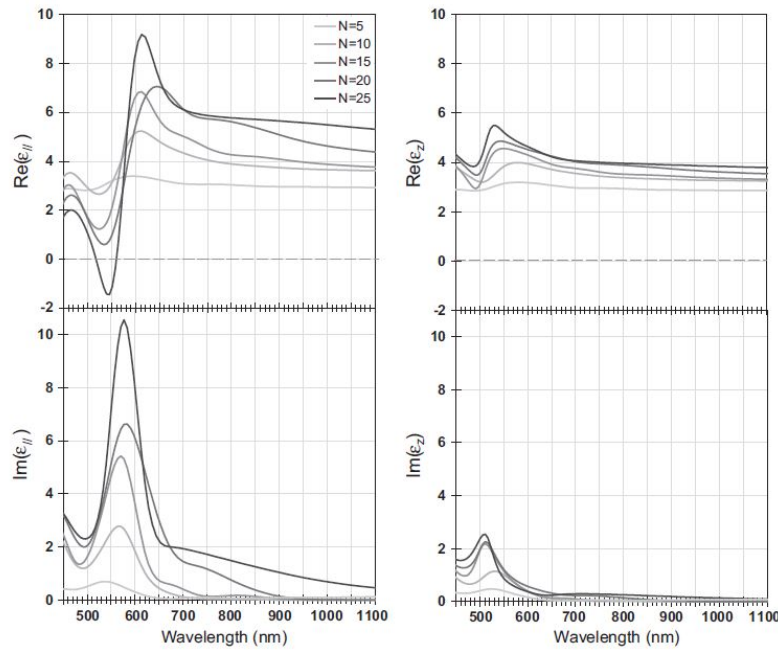
1.2.4 Stratégie

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au sein de deux laboratoires : le Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LI-ONS) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Saclay et le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), dans l'équipe "Matériaux Fonctionnels par Ingénierie Colloïdale" (MaFIC). Ces groupes s'intéressent particulièrement à l'organisation de nanorésonateurs au sein d'une matrice de diélectrique structurée. L'objectif de ce projet de thèse est la réalisation de films composites structurés, présentant des propriétés optiques dans le domaine du visible. Afin d'obtenir les propriétés optiques dans le domaine du visible, la structuration du matériau doit se faire à une échelle inférieure à la gamme de longueur d'onde du visible, soit entre 400 et 750 nm. Les approches *top-down*, qui consistent à partir d'un matériau massif et de le "sculpter" par des voies lithographiques, sont très répandues pour la fabrication de matériaux nanostructurés[36–38]. Cependant de telles méthodes, généralement chères, sont limitées à la formation de matériaux en 2D, avec une surface assez petite, et sont limitées en résolution.

C'est pourquoi notre projet se place dans une approche *bottom-up* par l'utilisation de copolymères à blocs (CP), formant spontanément des structures nanométriques périodiques de taille caractéristique d'environ 10-100 nm au sein d'une matrice nanostructurée. Pour générer la permittivité négative dans une direction de l'espace, le système doit être dense en résonateurs (environ 10^{12} - 10^{15} objets résonants dans 1 mm^3) avec une longueur d'onde de résonance dans la gamme du visible. La synthèse de nanoparticules d'or par voie chimique permet d'obtenir de tels résonateurs du fait de leur résonance plasmonique qui se situe dans la gamme de longueurs d'onde du visible et peut être modifiée en contrôlant la taille et la forme des particules. L'équipe du CRPP a déjà étudié l'insertion de nanoparticules d'or dans des films de copolymères organisés en lamelles parallèles au substrat[39, 40]. Dans ce cas, il a été montré que l'assemblée dense de nano-résonateurs provoque une résonance privilégiée du matériau selon les deux directions de l'espace parallèles au plan du film, se traduisant par une permittivité diélectrique négative selon ces deux directions près de la longueur d'onde de résonance plasmon(cf. Figure 1.4). Ceci confère aux nanocomposites un caractère hyperbolique.

L'objectif de nos travaux est de poursuivre ces études en nous intéressant plus particulièrement à l'organisation de nanoparticules d'or dans des structures de cylindres perpendicu-

lares au substrat (cf. Figure 1.5). Cette géométrie permettrait, avec une densité suffisante en nanoparticules résonantes, d'orienter la résonance selon la direction perpendiculaire au plan du film et d'obtenir la permittivité diélectrique négative selon cet axe.



Images tirées de Wang et al. [39]

Figure 1.4: Tracés des composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique selon les deux directions du plan (gauche) et la direction perpendiculaire au plan (droite) d'un film nanoplasmonique constitué de lamelles contenant des nanoparticules d'or en quantité croissante avec N . On constate la différence d'amplitude en fonction de la direction de l'espace étudiée, et notamment la valeur négative de $Re(\epsilon_{bot})$ selon le plan des lamelles pour la gamme de longueurs d'onde 510-570 nm.

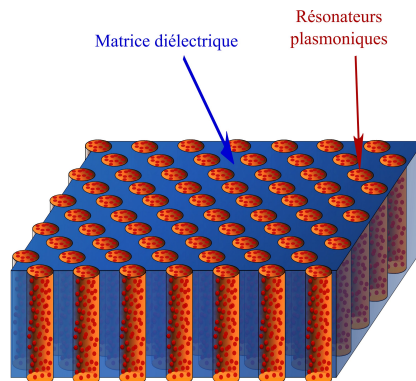


Figure 1.5: Schéma d'une structure hybride, matrice de copolymère contenant des nanoparticules métalliques organisées périodiquement

1.3 Nanoparticules d'or

Une nanoparticule est un assemblage solide d'atomes (d'une cinquantaine d'atomes, pour une particule de 1 nm de diamètre, à plusieurs millions d'atomes, pour une particule de 100 nm de diamètre) dont les dimensions globales sont inférieures à 100 nanomètres (norme ISO TS 80004-1). Bien que le terme s'applique très souvent au cas de sphères, d'autres formes de particules (bâtonnets, cubes, bipyramides, ...) sont également comprises dans cette définition. L'échelle nanométrique influence les propriétés physico-chimiques et électroniques de ces objets, les différenciant des propriétés classiques du matériau volumique macroscopique.

Il est intéressant de noter que les nanoparticules peuvent être synthétisées de manière totalement naturelle (notamment lors des phénomènes géologiques tels que l'activité volcanique) ou encore accidentelle (par exemple lors des procédés comme la soudure électrique), aussi bien qu'artificielle à travers les procédés de nanochimie. Ce sont ces synthèses nanochimiques que nous étudierons par la suite.

Dans le cadre de notre projet, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des nanoparticules d'or (AuNPs).

Bien que l'existence d'objets à l'échelle nanométrique n'ait été découverte que récemment, la présence de nanoparticules d'or est avérée assez tôt dans l'Histoire dans bon nombre d'objets d'art[41]. La plus ancienne trace de telles particules d'or dans des objets de conception humaine, connue à ce jour, est la coupe dites "de Lycurgue" datant du IV^{ème} siècle après J.C. Cet artefact en verre de l'époque romaine contient des nanoparticules d'or et d'argent dont les propriétés optiques confèrent à l'objet même la possibilité d'interagir avec la lumière, en prenant une couleur verte quand il est éclairé de l'extérieur, et une couleur rouge quand il est traversé par la lumière. La présence de nanoparticules a également été constatée dans plusieurs mosaïques romaines de couleur rouge des débuts de la chrétienté. Au Moyen-Âge, les nanoparticules sont présentes dans les vitraux de plusieurs cathédrales (Bourges, Troyes, ...). Toujours associées à l'art, les nanoparticules se retrouvent avec l'arrivée de porcelaines et verres colorés en Europe durant la Renaissance et les siècles qui suivent, notamment avec l'usage de la pourpre de Cassius utilisée pour colorer les verres[42]. Les "recettes" pour arriver à cette teinte rouge font référence à l'utilisation de trichlorure d'or mélangé à de l'étain et sont les premiers écrits mentionnant, sans le savoir à ce moment, une réaction de synthèse de nanoparticules d'or.

De nos jours, si l'or massif reste d'utilité dans l'art, la bijouterie et l'électronique, l'or sous forme de nanoparticules se développe dans des domaines comme la catalyse en industrie chimique, la médecine ou encore les matériaux liés aux énergies renouvelables.

1.3.1 Synthèse

L'or a toujours été un sujet d'étude au cours de l'Histoire, du fait de son caractère noble et de la symbolique qui lui est associée. Son utilisation sous forme massive, avec les dorures utilisées dans l'art et architecture, a laissé place à un intérêt scientifique, tout d'abord avec les traités alchimiques du Moyen-Âge puis au XIX^{ème} siècle dans une démarche plus proche de celles de la science actuelle. C'est à cette époque que Faraday [43] réalise une première expérience permettant de former mais surtout de caractériser l'or colloïdal. Depuis, de nombreux protocoles de synthèses ont vu le jour, afin d'obtenir des nanoparticules d'or de diverses tailles et formes à l'aide de procédés aussi variés que la synthèse chimique, la radiolyse ou encore l'irradiation laser. Les suspensions de nanoparticules sont caractérisées par une vive couleur, dépendant de la taille et la morphologie des particules, due aux propriétés optiques des nanoparticules. Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux synthèses par voie chimique en solution aqueuse, faisant intervenir un réducteur chimique, et aux synthèses physico-chimiques, sollicitant un apport d'énergie extérieur pour opérer la réduction. Les propriétés électromagnétiques inhérentes à l'or nanométrique seront également présentées.

1.3.1.1 Synthèse chimique

La synthèse de nanoparticules d'or par voie chimique se fait en présence d'un sel d'or, d'un agent réducteur et d'un agent stabilisant (*capping agent*, en anglais). Le sel d'or le plus utilisé pour les synthèses en milieu aqueux est l'acide chloraurique (HAuCl_4), mais le trichlorure d'or (AuCl_3) peut aussi être utilisé pour des synthèses en milieu organique. Dans ces deux cas, l'or est au degré d'oxydation +III. L'agent réducteur est ajouté pour changer le degré d'oxydation et obtenir l'or métallique (degré 0). Avec un réducteur fort tel que le borohydrure de sodium (NaBH_4), l'or passe au degré d'oxydation 0 sans apport d'énergie extérieur. La solution devient alors sursaturée en atomes d'or et ceux-ci commencent à s'agréger et à précipiter. L'agent stabilisant (ou ligand) est présent pour contrôler cette croissance et limiter la précipitation. Il existe de nombreux ligands, ayant plus ou moins d'affinité avec la surface de l'or, dont l'utilisation dépend du but recherché. Il est à noter qu'un échange de ligand peut être opéré pour remplacer le ligand principal d'une synthèse par un autre. Ce procédé permet notamment de fonctionnaliser les nanoparticules pour leur utilisation ultérieure ou de les rendre solubles dans un solvant autre que l'eau.

Un réducteur faible (tel que l'acide ascorbique ou l'hydroquinone) en faible concentration ne peut réduire l'or qu'au degré +I, caractérisé par une décoloration de la solution[44]. Dans ce cas, la réduction au degré 0 n'est possible qu'après l'ajout de sites de nucléation, tels que de petites nanoparticules d'or (appelées "germes", ou *seeds* en anglais). Une telle réaction permet la croissance de particules de morphologie très contrôlée et entre dans le groupe des réactions de croissance de germes (*seeded-growth*, en anglais). Cette synthèse

se fait donc en deux temps : une première préparation des germes, puis la croissance de ceux-ci dans un second milieu réactionnel.

Dans la majorité des synthèses à base de réducteur chimique, la forme et la taille des nanoparticules dépend d'un grand nombre de paramètres : nature et concentration des différents réactifs, ordre d'ajout, vitesse d'agitation, pH, température[45, 46].

1.3.1.2 Synthèses physico-chimiques

La synthèse de nanoparticules d'or peut également se faire par une opération physique telle que la sonication ou l'irradiation de la solution. Tout comme pour les synthèses par réduction chimique, la solution de départ contient un sel d'or et un agent stabilisant. La réduction est alors provoquée par un apport d'énergie extérieure, sous forme d'élévation de la température ou du rayonnement ionisant d'un faisceau lumineux[47, 48]. Le temps d'exposition et l'intensité du procédé permettent le contrôle de la taille, la forme et la polydispersité des nanoparticules d'or formées[49, 50]. Ces méthodes ont l'avantage de provoquer la réduction sans ajout d'un réactif supplémentaire ou encore au sein d'un environnement qui ne permettrait pas l'ajout d'un tel réactif.

1.3.2 Propriétés physico-chimiques de l'or

L'or fait partie des métaux dits "nobles" avec l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru) l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Ces métaux se distinguent par leur haute résistance à l'oxydation et l'impossibilité de les dissoudre avec un acide unique. L'or est un métal de transition très ductile, malléable et ayant un grand pouvoir réflecteur. L'ensemble de ses propriétés est répertorié dans le tableau 1.1[49].

Tableau 1.1: Propriétés physico-chimiques de l'or

Dureté	2,5
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Numéro atomique	79
Rayon atomique (nm)	0,174
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	196,97
Densité (à 20 °C)	19,3

1.3.3 Propriétés optiques de l'or

1.3.3.1 Permittivité de l'or massif

L'atome d'or comprend 79 électrons, répartis sur plusieurs niveaux d'énergie successifs. Sa configuration électronique est la suivante : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. La réponse optique de l'or est dominée par deux contributions électroniques : les transitions interbandes et intrabandes (cf. Figure 1.6).

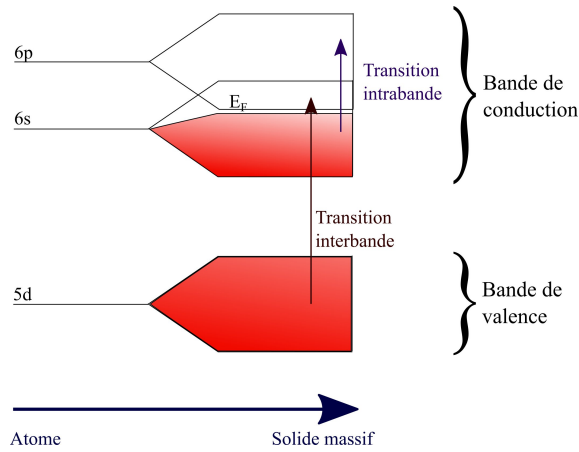


Figure 1.6: Schéma représentant les transitions intra- et interbandes

Une transition électronique correspond à un changement de population en électrons entre une orbitale fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée. Dans le cas de l'or massif, la transition interbande est une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction qui s'effectue à haute énergie. La transition intrabande est une transition des électrons de la bande de conduction vers un niveau d'énergie supérieur de la même bande d'énergie, et s'effectue à basse énergie (domaine des hautes longueurs d'onde). La permittivité électrique complexe de l'or $\tilde{\epsilon}_{Au}$ s'écrit comme la somme des contributions interbande et intrabande d'après l'équation 1.8.

$$\tilde{\epsilon}_{Au}^{massif} = \tilde{\epsilon}_{Au,interbande}^{massif} + \tilde{\epsilon}_{Au,intrabande}^{massif} \quad (1.8)$$

Les valeurs des permittivités électriques réelle $\tilde{\epsilon}_{r,Au}$ et imaginaire $\tilde{\epsilon}_{i,Au}$ de l'or ont été déterminées expérimentalement pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 2000 nm par plusieurs groupes [51, 52]. Par la suite, on choisira de travailler avec les données de Johnson and Christy [51] (JC), présentées dans la figure 1.7 sous la forme des croix rouges et bleues, pour la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité électrique de l'or respectivement.

Il n'existe pas de fonction analytique simple permettant de modéliser la permittivité élec-

trique de l'or massif, en particulier de modéliser la contribution interbande. En revanche, la contribution intrabande de la permittivité électrique complexe de l'or massif suit le modèle de Drude et s'écrit selon l'équation 1.9[53, 54].

$$\tilde{\epsilon}_{Au,intrabande}^{massif} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \quad (1.9)$$

avec ω , la fréquence des photons du faisceau incident ; ϵ_{∞} , une constante donnant la permittivité électrique de l'or pour les hautes fréquences, et γ_0 , la fréquence de relaxation de l'or massif, qui sera discutée plus tard.

La fréquence plasma ω_p des électrons de conduction de l'or est définie par la relation :

$$\omega_p^2 = \frac{N_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_{eff}} \quad (1.10)$$

avec N_e est la densité en électrons ; e , la charge élémentaire ; ϵ_0 , la permittivité électrique du vide, et m_{eff} , la masse effective d'un électron.

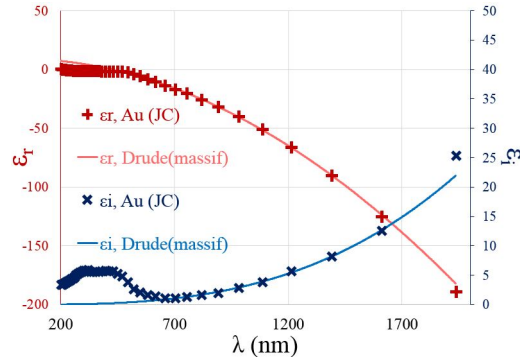


Figure 1.7: Permittivités électriques réelles et imaginaires de l'or massif en fonction de λ , selon les données de Johnson et Christy (JC) (croix) et avec l'ajustement par le modèle de Drude (lignes continues)

Les lignes continues de la figure 1.7 représentent l'ajustement des données de JC par le modèle de Drude (cf. équation 1.9) en prenant pour valeurs des paramètres ϵ_{∞} , ω_p^2 et γ_0 , les données du tableau 1.2.

On peut constater sur la figure 1.7 que l'ajustement par le modèle de Drude recouvre bien les données expérimentales de JC sur la gamme de longueurs d'onde comprise entre 600 et 2000 nm, où la permittivité électrique est dominée par la réponse intrabande (pour cette gamme de longueurs d'onde, le premier terme de l'équation 1.8 est négligeable). Pour des longueurs d'ondes plus faibles, cependant, la contribution interbande ne peut plus être négligée et domine même : le modèle de Drude ne correspond alors plus aux données expérimentales.

La relaxation (amortissement) des électrons dans l'or massif, γ_0 , dépend des collisions avec

le réseau cristallin et des imperfections du matériau. γ_0 est donc liée au libre parcours moyen des électrons de conduction l , c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron de conduction entre deux collisions, en suivant l'équation 1.11.

$$\gamma_0 = \frac{v_F}{l} \quad (1.11)$$

avec v_F , la vitesse de Fermi égale à $1,4 \cdot 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$.

Dans le cas de l'or massif ($\gamma_0 = 0,073 \text{ eV}$), on obtient une valeur de $l = 12,5 \text{ nm}$.

Tableau 1.2: Valeurs des paramètres, pour opérer l'ajustement des données de JC par le modèle de Drude

Paramètre	ε_∞	$\omega_p^2(\text{eV})$	$\gamma_0(\text{eV})$	$l \text{ (nm)}$
Valeur	9,4	8,92	0,073	12,5

On constate que la réponse en absorption dans le domaine du visible (cf. Figure 1.7) est dominée par une bosse à 400 nm correspondant à la contribution interbande. Cette absorption dans le bleu est responsable de la couleur jaune-doré de l'or massif.

1.3.3.2 Absorption des nanoparticules d'or

Après avoir étudié les propriétés de l'or sous forme massive, nous nous penchons maintenant sur le cas de l'or sous forme de nanoparticules. La théorie de Mie, en 1908, a permis d'expliquer théoriquement l'influence de la taille des petites particules métalliques incluses dans un verre sur la couleur de ce dernier. Suivant ces découvertes, l'étude des propriétés inédites de l'or nanométrique est devenue un domaine de recherche très développé[55]. Le confinement de l'or à l'échelle nanométrique a pour effet de faire ressortir des phénomènes qui sont considérés négligeables à l'échelle macroscopique, du fait que le nombre d'atomes en surface du matériau n'est plus négligeable par rapport au nombre total d'atomes dans le volume du matériau. À l'échelle du nanomètre, les propriétés optiques de l'or sont donc soumises à une association de phénomènes de surface et de confinement[49, 56].

Le confinement à l'échelle nanométrique de l'or modifie le libre parcours moyen des électrons au sein de la particule. En effet, les électrons peuvent maintenant entrer en collision avec la surface de la nanoparticule, en plus des collision avec le réseau cristallin (cf. Figure 1.8).

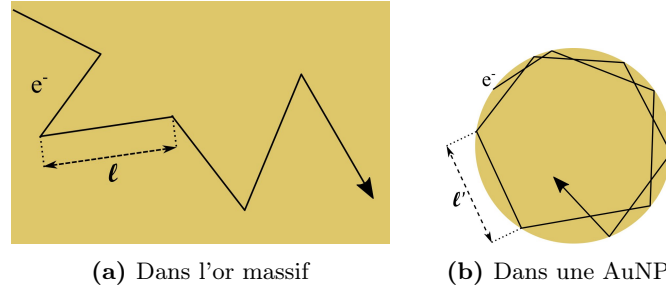


Figure 1.8: Schéma représentant le libre parcours moyen l des électrons

Au terme de collision des électrons de l'or massif γ_0 s'ajoute donc un terme de collision avec les surfaces, noté γ_{conf} . L'expression du terme de collision total suit donc l'équation 1.12.

$$\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{conf} = \frac{v_F}{l} + A \cdot \frac{v_F}{l_c} \quad (1.12)$$

avec A représentant le coefficient de diffusion de surface (et égal à 1[57]) et l_c , la correction du libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule d'or (en prenant en compte les collisions avec la surface).

La contribution intrabande de la permittivité électrique complexe (modèle de Drude) pour une nanoparticule d'or dépend alors de l_c et prend la forme de l'équation 1.13 :

$$\tilde{\epsilon}_{Au, intrabande}^{NP} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \omega \cdot (\gamma_0 + \gamma_{conf})} \quad (1.13)$$

avec $\gamma_{conf} = A \cdot \frac{v_F}{l_c}$

On peut aussi définir le libre parcours moyen effectif l' dans une nanoparticule d'or (cf. Figure 1.8b) par une combinaison du libre parcours moyen des électrons dans l'or massif avec la correction du libre parcours moyen l_c défini par l'équation 1.14.

$$l' = \frac{l \times l_c}{l_c + A \times l} \quad (1.14)$$

La contribution interbande de l'or n'est pas affectée par les dimensions de la nanoparticule. Il est donc possible d'obtenir sa valeur à partir des données de l'or brut en ôtant aux valeurs des permittivités réelle et imaginaire la contribution intrabande modélisée par le modèle de Drude. Les valeurs obtenues donnent l'évolution de la contribution interbande pour l'or sous toute forme et permet de reconstituer les composantes réelle et imaginaire de la permittivité électrique dans le cas de l'or nanométrique (addition de cette contribution interbande, aux basses longueurs d'ondes, avec le modèle de Drude adapté aux dimensions nanométriques tel que déterminé plus haut).

On peut maintenant comparer les composantes réelle et imaginaire des permittivités diélectriques complexes de l'or sous forme massive et nanométrique. La figure 1.9 représente ces valeurs avec :

- sous forme de croix, les valeurs expérimentales déterminées par Johnson and Christy [51] (JC) pour l'or massif ;
- sous forme de ligne pleine, l'ajustement de ces valeurs pour l'or massif, par le modèle de Drude, prenant en compte la contribution intrabande pour les plus hautes longueurs d'onde ;
- en pointillés, les valeurs pour l'or nanométrique déterminée à partir de la contribution interbande de l'or et du modèle de Drude modifié pour tenir compte des dimensions nanométriques (ici, $l_c = 4$ nm) des nanoparticules

Comme il a été dit, les dimensions nanométriques influencent la valeur des composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique seulement pour les hautes longueurs d'onde (contribution intrabande). La valeur de l_c est dépendante de la taille des nanoparticules et influence directement le terme de collision γ_{conf} . Ce dernier a un impact direct sur la permittivité complexe, telle que définie dans l'équation 1.13, qui variera donc en fonction des dimensions des nanoparticules d'or. On peut également noter que c'est principalement la composante imaginaire qui sera influencée par ce changement de dimensions (comparaison des courbes pleine et pointillée bleues).

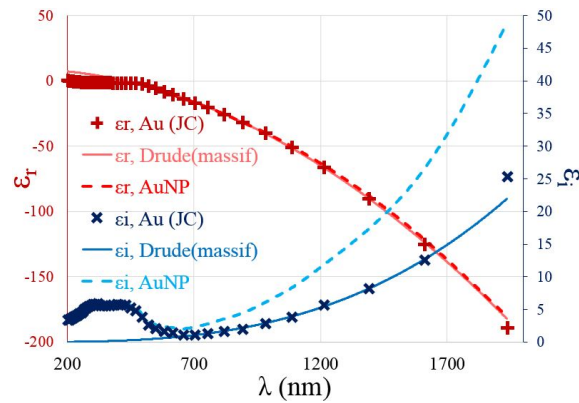


Figure 1.9: Composantes réelle et imaginaire des permittivités électriques de l'or en fonction de la longueur d'onde. Les croix correspondent aux données expérimentales de Johnson et Christy (JC) ; les lignes pleines, correspondent aux valeurs théoriques pour l'or massif selon le modèle de Drude; et les lignes pointillées correspondent aux données théoriques pour l'or sous forme de nanoparticules avec $l_c = 4$ nm

1.3.3.3 Densité optique des solutions colloïdales d'or

Pour une nanoparticule d'or soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est bien plus grande que la dimension caractéristique de la particule, les électrons de conduction (considérés comme un plasma, *i.e* un gaz d'espèces ionisées de haute densité) oscillent sous l'effet du champ, de manière collective et en phase à la surface de la nanoparticule. Ce phénomène est déjà présent dans le cas d'une surface d'or en contact avec un diélectrique, et se présente sous la forme d'une onde propagative à l'interface or/diélectrique. Il s'appelle dans ce cas "polariton de plasmon de surface" (*Surface Plasmon Polariton (SPP)*, en anglais). Dans le cas d'une nanoparticule d'or, les dimensions inférieures à la longueur d'onde confinent ce phénomène de plasmon de surface. Il prend alors l'appellation de "plasmon de surface localisé" (*Localized Surface Plasmon (LSP)*, en anglais).

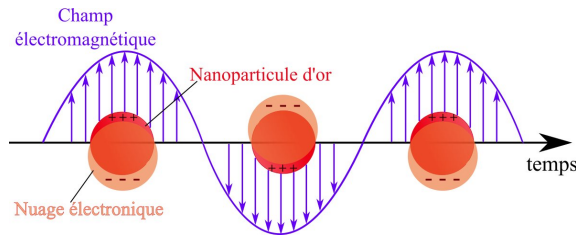


Figure 1.10: Schéma représentant l'oscillation collective des électrons à la surface d'une nanoparticule d'or sphérique, sous l'effet d'un champ électromagnétique

La réponse d'une nanoparticule d'or soumise à un champ électrique est caractérisée par une polarisabilité, notée α . Dans le cas d'une particule sphérique, la polarisabilité s'écrit selon l'équation 1.15.

$$\alpha = 4.\pi.\varepsilon_0.r^3.\frac{\varepsilon_{AuNP} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{AuNP} + 2.\varepsilon_m} \quad (1.15)$$

avec r , le rayon de la nanoparticule ; ε_0 , la permittivité diélectrique du vide ; ε_{Au} , la permittivité diélectrique complexe de la nanoparticule ; ε_m , la permittivité diélectrique du milieu.

Le phénomène de résonance plasmon correspond à la situation où α atteint son maximum, pour $\varepsilon_{r,Au} = -2.\varepsilon_m$.

Pour les nanoparticules d'or, cette résonance se situe dans le domaine du visible et induit une forte absorption. Dans le cas des nanoparticules d'or sphériques (pour une taille d'une dizaine de nm), cette absorption a lieu vers une longueur d'onde de 550 nm (domaine du vert), ce qui confère aux suspensions de ces nanoparticules une couleur rouge-rubis très caractéristique[49, 58].

La forte absorption caractérisant la résonance plasmonique d'une nanoparticule d'or, autour d'une longueur d'onde précise, peut être détectée en mesurant la densité optique

(D.O.) d'une suspension colloïdale d'or.

La densité optique est définie par la loi de Beer-Lambert (cf. Équation 2.1).

$$D.O.(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = N_v \cdot t \cdot \sigma_{ext}(\lambda) \quad (1.16)$$

où I et I_0 correspondent respectivement aux intensités du faisceau incident et transmis à travers la suspension diluée de nanoparticules d'or.

L'équation 2.1 montre que la densité optique d'une solution colloïdale d'or dépend du nombre de nanoparticules par unité de volume N_v , du trajet optique t parcouru par le faisceau lumineux à travers la solution et de la section efficace d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda)$ d'une particule.

L'extinction correspond à la somme de l'absorption et de la diffusion de la particule (cf. Équation 1.17).

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.17)$$

Dans le cas de nanoparticules d'or de dimensions très inférieures à la longueur d'onde du faisceau lumineux, le phénomène de diffusion devient négligeable et l'extinction correspond alors au terme d'absorption de la particule : $\sigma_{ext} = \sigma_{abs}$. L'absorption correspond à la perte d'énergie du rayonnement lors de l'interaction avec la particule et est définie par l'équation 1.18, dans le cas d'une particule sphérique.

$$\sigma_{abs} = k \times \text{Im}(\alpha) \quad (1.18)$$

avec $k = n \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$. Dans cette équation, k est le nombre d'onde et dépend de l'indice de réfraction n du milieu environnant (en conditions diluées en nanoparticules pour éviter l'influence de l'or sur l'indice de réfraction) ainsi que de λ , la longueur d'onde du faisceau lumineux. α est la polarisabilité de la particule (cf. Équation 1.15), *i.e* son aptitude à se polariser suivant un champ électrique en créant des dipôles orientés (ou en réorganisant des dipôles existants). Son expression est définie dans l'équation 1.18[59] et dépend du volume V de la particule sphérique et de ε_m , la permittivité du milieu.

Par combinaison des équations précédentes, on obtient une nouvelle expression de la densité optique selon l'équation 1.19.

$$D.O.(\lambda) = N_v \cdot t \cdot \frac{24 \cdot \pi^2}{\lambda} \cdot R^3 \cdot n \cdot \frac{\varepsilon_m \cdot \varepsilon_{i,Au}}{(\varepsilon_{r,Au} + 2 \cdot \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{i,Au}^2} \quad (1.19)$$

De l'équation 1.19, on peut déduire que l'intensité, la forme et la position du pic plasmonique dépendent :

- ◆ de l'indice de réfraction n et de la permittivité électrique du milieu environnant ε_m ;

- ◆ des permittivités réelle $\varepsilon_{r,Au}$ et imaginaire $\varepsilon_{i,Au}$ de l'or ;
- ◆ du rayon moyen R des nanoparticules sphériques ;
- ◆ du nombre de nanoparticules par unité de volume N_v

La densité optique présente une augmentation forte pour la valeur $\varepsilon_{r,Au} = -2.\varepsilon_m$, correspondant à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or sphériques. Cette résonance est caractérisée par un fort pic d'absorption dans le vert, proche de $\lambda = 520$ nm, donnant la couleur rouge à la solution (cf. Figure 1.11). La transition interbande est également visible sur les mesures de densités optique et se caractérise par un signal situé entre 400 et 450 nm. Sa position n'est pas influencée par la taille des nanoparticules. Le pic plasmonique, lui, est dépendant de la taille des nanoparticules (cf. Paragraphe 1.3.3.3)

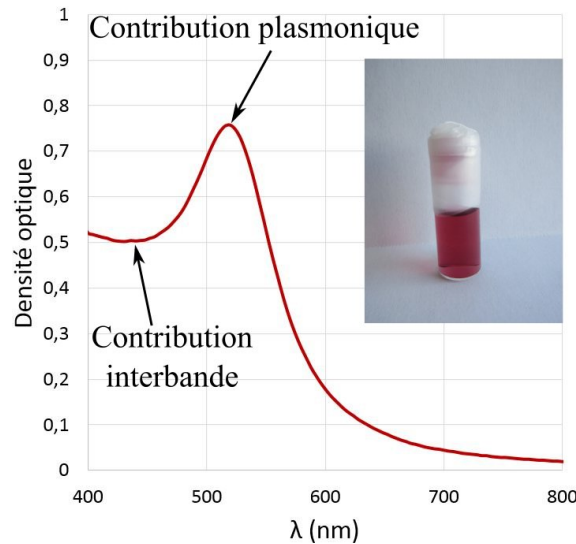


Figure 1.11: Densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques ($R = 6$ nm) dans l'eau

Par la suite, nous allons étudier l'influence du milieu environnant, de la taille et du nombre de particules sur leurs propriétés optiques, dans le cas simple des nanoparticules d'or sphériques.

1.3.3.3.a Effet du milieu environnant D'après l'équation 1.19, la densité optique dépend de l'indice de réfraction n et de la permittivité électrique ε_m du milieu dans lequel les nanoparticules sont dispersées. Pour des milieux ayant un indice de réfraction plus élevés, l'absorption, et plus particulièrement l'amplitude du pic plasmonique, augmente. De plus, le pic plasmonique se décale vers les grandes longueurs d'onde. En effet, le pic de résonance correspond à la valeur maximale de la polarisabilité α de la nanoparticule qui a

lieu quand : $\varepsilon_{Au} = -2.\varepsilon_m$.

On peut expliquer le déplacement du pic plasmonique par le fait que la polarisabilité α est affectée par celle du milieu environnant. Quand l'indice de réfraction augmente, la charge nette à la surface de la particule est atténuée. La constante de rappel de l'oscillateur est donc réduite, ce qui a pour effet de déplacer la longueur d'onde de résonance vers les plus hautes longueurs d'onde (domaine du rouge)[60].

1.3.3.3.b Effet de la taille des nanoparticules L'équation 1.19 montre l'influence du paramètre R , *i.e* le rayon des particules d'or sphériques, sur la densité optique d'une solution de ces nanoparticules. Pour des nanoparticules de 10 à 50 nm de diamètre ($5 < R < 25$), la position du pic plasmonique est proche de 520 nm en milieux aqueux et ne varie que très peu, ce qui limite l'influence de la polydispersité de taille sur la réponse plasmonique. Lorsque le diamètre des particules augmente, le pic devient plus fin et plus intense. Pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm, le volume accessible aux électrons est très limité et leur libre parcours moyen diminue donc fortement. Les collisions avec les parois de la particule engendrent un fort amortissement de l'oscillation électronique qui résulte en un élargissement de la résonance plasmonique et une diminution de l'intensité du pic. Ce phénomène s'amplifie avec la diminution de la taille des particules, de sorte que le pic plasmonique n'est plus visible pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 4 nm du fait du fort confinement[61–64].

On peut aussi noter que, puisque la densité optique donne un signal moyen sur un grand nombre de nanoparticules, la polydispersité en taille provoque un élargissement du pic plasmonique[65, 66].

Dans le cadre de nos recherches, des nanoparticules d'or de dimensions comprises entre 2 et 90 nm ont été étudiées.

1.3.3.3.c Effet du nombre de nanoparticules Le nombre de nanoparticules par unité de volume, noté N_v est un des paramètres dont dépend la densité optique (cf. Équation 1.19). On peut déterminer une variation linéaire de l'intensité du pic plasmonique en fonction de la fraction volumique en nanoparticules d'or, pour des suspensions diluées en nanoparticules. Pour des suspensions plus concentrées, le pic plasmonique se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde, du fait du couplage entre les nanoparticules et la formation d'agrégats de particules.

1.3.3.3.d Effet de la forme des nanoparticules Outre les nanoparticules sphériques, la synthèse de nanoparticules d'or de formes variées (cf. Figure 1.12) est possible, en choisissant des agents stabilisants spécifiques pour favoriser une croissance anisotrope. Parmi les formes les plus étudiées, on peut citer de manière non exhaustive les cubes, les bâtonnets, les triangles, les bipyramides ou encore les étoiles[67].

La forme des nanoparticules d'or a une grande influence sur la densité optique des solutions. Comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre (cf. Paragraphe 1.3.3.3), il n'existe qu'un mode de résonance pour les nanoparticules d'or sphériques, à environ 520 nm en milieu aqueux.

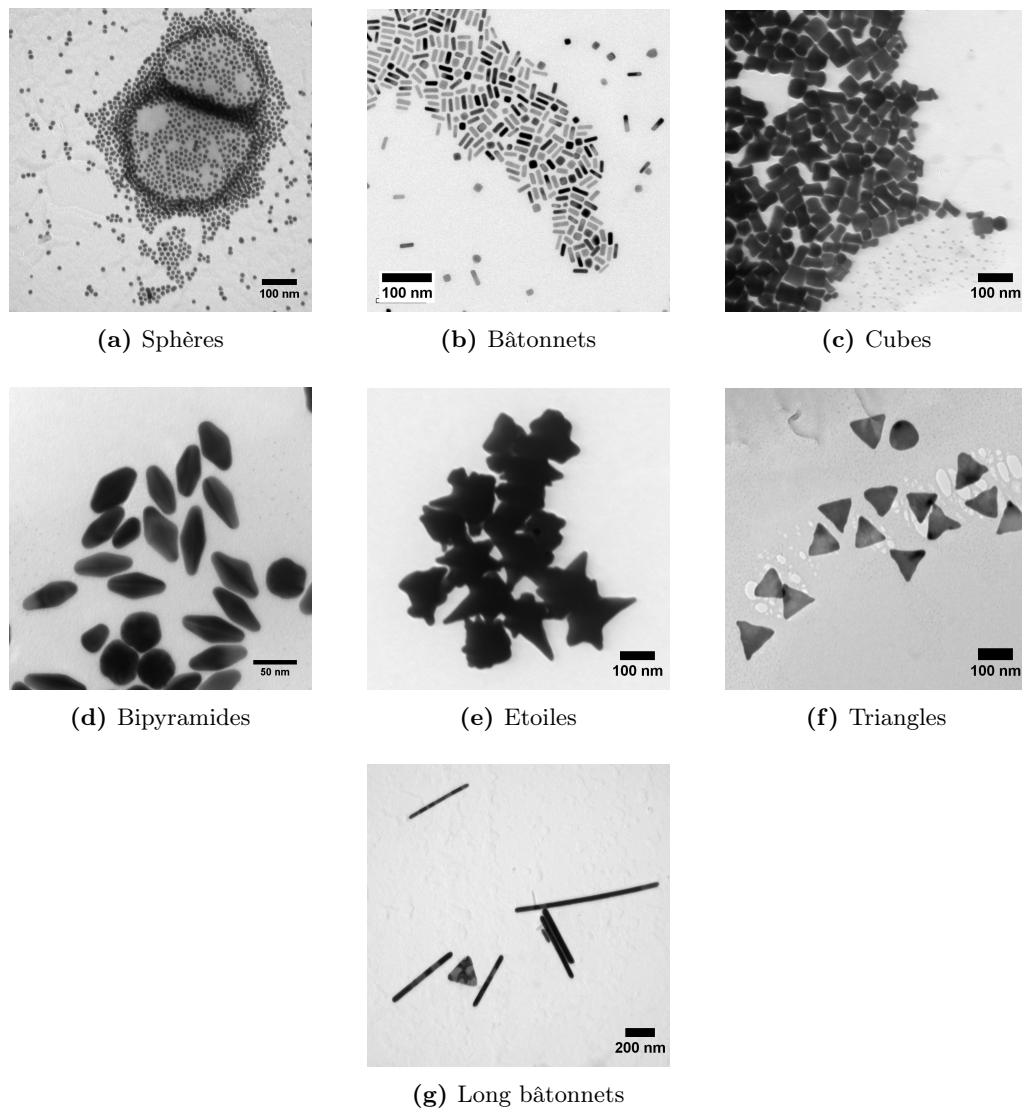


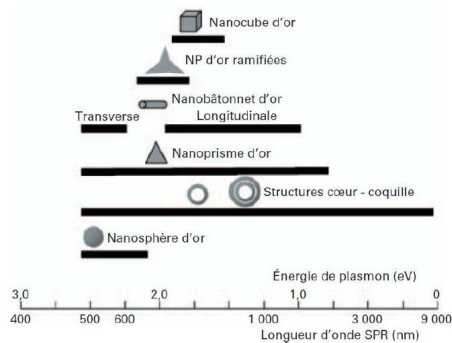
Figure 1.12: Clichés de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanoparticules d'or de diverses formes, synthétisées au cours de notre projet

Toute modification de la forme a une influence sur la résonance plasmonique, avec notamment l'apparition de deux maxima de résonance distincts quand la forme de la particule devient anisotrope (par exemple pour une particule ellipsoïdale de révolution)[44, 68, 69]. Pour des particules plus allongées, telles que les bâtonnets, la longueur d'onde du premier pic de résonance est située au voisinage de celle d'une particule sphérique et correspond

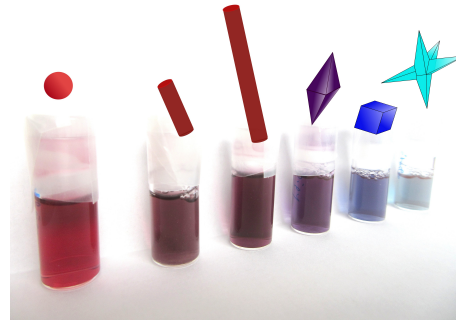
au mode oscillant de l'axe le plus court (résonance transverse). Le second pic est, lui, fortement décalé vers les plus grandes longueurs d'onde et correspond au mode oscillant le plus long (résonance longitudinale)[70].

Pour des nanoparticules de géométrie plus complexe, le nombre d'axes de polarisabilité de la particule augmente encore, résultant en une réponse optique plus complexe (cf. Figure 1.13)[71–73].

Tout comme pour les nanoparticules d'or sphériques, la mesure d'absorption donne un signal moyenné sur l'ensemble des particules en solution. Le pic plasmonique sera donc d'autant plus élargi que la solution est polydisperse en forme comme en taille.



(a) Image tirée de Pluchery and Carrière [49]



(b) Nanoparticules synthétisées au cours de ce projet

Figure 1.13: Effet de la forme sur la réponse optique des nanoparticules d'or : a/position de la résonance plasmonique pour diverses formes de nanoparticules d'or et b/photographie de solutions contenant des nanoparticules d'or de forme correspondant aux schémas présentés au-dessus, synthétisées au cours de notre projet

1.3.3.4 Indice optique de composites à base de nanoparticules d'or

Notre projet concerne les matériaux composites contenant des nanoparticules, aussi devons-nous maintenant étudier la réponse de nanoparticules d'or dispersées dans un film de polymère[74]. Les indices optiques peuvent être déterminés par ellipsométrie spectroscopique[75] (dont le principe est expliqué à la section 2.4.3 du chapitre 2).

1.4 Copolymères à blocs

1.4.1 Définitions

1.4.1.1 Polymère

Un polymère (du grec $\pi\omicron\lambda\upsilon\varsigma$ (*polus*), “plusieurs” et $\mu\epsilon\rho\omicron\varsigma$ (*meros*), “partie”) est une macromolécule formée par un enchaînement répété d’un grand nombre d’une même unité appelée “segment” ou “unité monomère”, liée à chacun de ses voisins par des interactions de nature variable. L’assemblage de ces unités monomères en un polymère est appelé “polymérisation”. Bien que la notion de polymère s’applique à de nombreuses catégories de molécules, nous traiterons ici du cas plus particulier des polymères organiques dont les monomères sont liés par une liaison covalente.

Les paramètres caractéristiques d’un polymère sont les suivants[76] :

- ◆ son degré de polymérisation N , correspondant au nombre d’unités monomères constituant la chaîne polymère ;
- ◆ sa masse molaire M qui correspond à : $M = N \cdot M_{segment}$. La synthèse de polymère conduit généralement à un grand nombre de macromolécules de longueurs de chaînes inégales entre elles, suivant une distribution de taille. On définit la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et la masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w suivant les formules 1.20, où N_{ci} est le nombre de chaînes monomères i de masse molaire M_i ;

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_{ci} \cdot M_i}{\sum_i N_{ci}} \text{ et } \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_{ci} \cdot M_i^2}{\sum_i N_{ci} \cdot M_i} \quad (1.20)$$

- ◆ son indice de polymolécularité I_p , défini par : $I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Cet indice décrit la distribution des masses molaires des différentes chaînes au sein du milieu. Dans le cas théorique d’un polymère idéal, $I_p = 1$ car toutes les chaînes sont de longueurs strictement identiques. Dans la réalité, I_p est toujours supérieur à 1 ;
- ◆ son architecture (cf. Figure 1.14) qui correspond à la structure obtenue par l’assemblage des segments monomères (linéairement, en branches, ...)

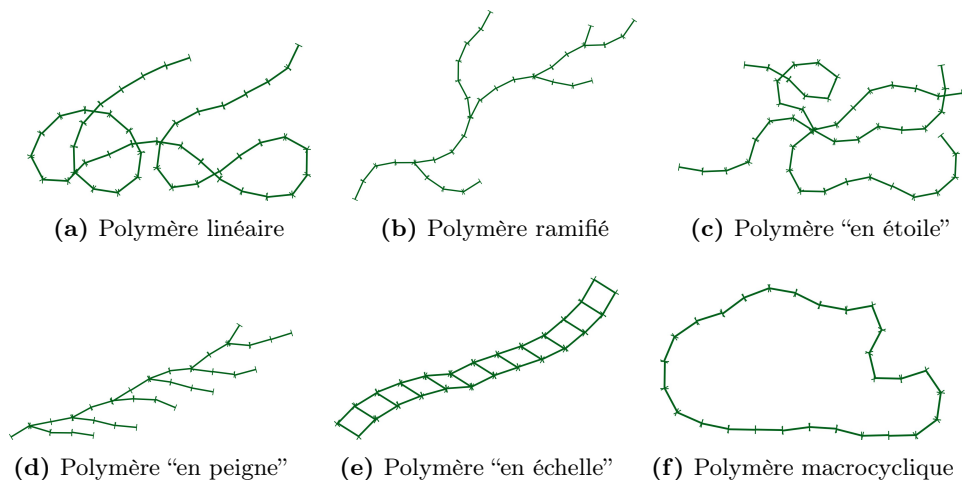


Figure 1.14: Schéma des architectures de polymères les plus courantes (les unités monomères sont représentées sous la forme de segments constituant le polymère)

1.4.1.2 Copolymère

Un polymère composé de monomères porteurs de fonctions chimiques différentes est appelé un copolymère (par opposition aux homopolymères, composé d'un seul type de segment). Plus précisément, nous allons parler des copolymères formés à partir de deux types de monomères de natures chimiques différentes, notés A et B. On peut décrire les différents types de copolymères selon l'organisation des segments qui les constituent. Ainsi, on peut former un copolymère "alterné", c'est-à-dire que les segments A et B sont alternés tout au long de la chaîne. Lorsque cette alternance est aléatoire, la copolymère est dit "statistique". On peut aussi avoir des blocs composés d'un même type de segment et avoir une alternance de blocs et non plus de segments. Dans ce cas, le copolymère est dit "séquencé" ou "à blocs" (anglicisme de *block copolymer*) (cf. Figure 1.15).

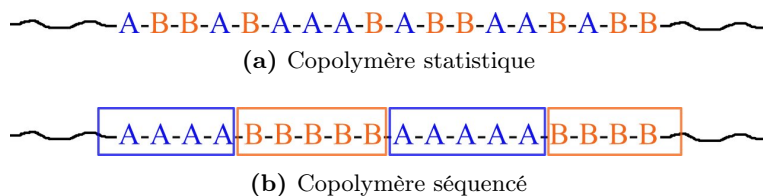


Figure 1.15: Exemple de séquences pour des copolymères linéaires statistique et séquencé

Ce sont ces derniers types de copolymères qui vont nous intéresser par la suite. Leur arrangement peut être plus ou moins complexe, qu'ils soient linéaires (diblocs, triblocs, multiblocs) ou ramifiés (dendrimères, en étoile) comme présenté dans la figure 1.16. Nous nous pencherons uniquement sur le cas des copolymères diblocs.

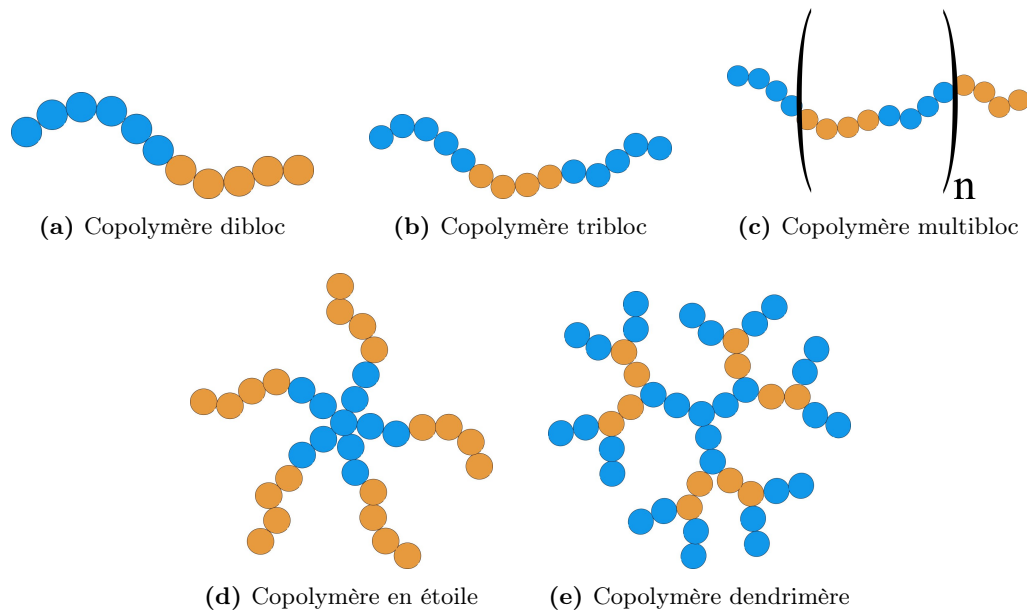


Figure 1.16: Schéma de différentes architectures possibles de copolymères à blocs, où chaque boule représente un segment

Un copolymère dibloc noté A-B est défini par son degré de polymérisation total N , et la fraction massique $f_m(i)$ ou volumique $f_v(i)$ de chaque bloc ($i = A$ ou B). Ces fractions massique et volumique sont définies par les relations 1.21, où ρ correspond à la masse volumique, et $M_n(A)$ et $M_n(B)$ sont les masses molaires des blocs A et B, respectivement.

$$f_m(A) = \frac{M_n(A)}{M_n(A) + M_n(B)} \quad \text{et} \quad f_v(A) = \frac{\frac{M_n(A)}{\rho(A)}}{\frac{M_n(A)}{\rho(A)} + \frac{M_n(B)}{\rho(B)}} \quad (1.21)$$

Les copolymères diblocs sont le plus souvent synthétisés par polymérisation anionique ou radicalaire contrôlée[77, 78], à partir de deux types de monomères chimiquement différents. Ces procédés de synthèse se sont nettement développés ces dernières décennies et il est maintenant possible d'obtenir des copolymères à blocs très précis parmi une vaste gamme de structures et fonctions chimiques.

1.4.2 Thermodynamique des copolymères diblocs

1.4.2.1 Microséparation de phases des copolymères diblocs

Les copolymères diblocs sont constitués de deux blocs d'espèces chimiques différentes A et B, liés par une liaison covalente en une molécule unique. Généralement, les deux blocs sont non-miscibles du fait de leurs natures chimiques différentes. L'entropie de mélange

des deux blocs, dominante à haute température, se heurte à une forte enthalpie due à cette non-miscibilité, coût énergétique que le système cherche à minimiser par une séparation de phases du copolymère en domaines. Contrairement à deux homopolymères libres l'un par rapport à l'autre, qui peuvent réaliser cette séparation de phase à l'échelle macroscopique, les blocs A et B d'un copolymère dibloc sont liés entre eux par une liaison covalente. Les dimensions des domaines ségrégués sont donc spatialement limitées par la taille des blocs, à savoir entre 10 et 100 nm : c'est la microséparation de phases. Ce phénomène de ségrégation, dû à l'équilibre entre l'entropie, cherchant à mélanger les deux blocs, et l'enthalpie, qui tient en compte leurs natures différentes, peut être faible, avec des blocs partiellement mélangés et des domaines contenant plus de l'une ou de l'autre des espèces, ou bien fort, avec des domaines parfaitement définis et distincts. Les chaînes se déploient perpendiculairement par rapport à une interface réduite sur laquelle se localisent les points de jonction. Ce phénomène de microséparation de phases [76, 79–81] permet aux copolymères à blocs de s'auto-assembler à l'échelle nanométrique. Selon la taille de chacune des chaînes polymères, la configuration des phases permet d'obtenir différents types de géométries (sphères, cylindres, lamelles, gyroïdes, ...). La figure 1.17 présente plusieurs exemples de géométries d'organisation, pour un copolymère dibloc.

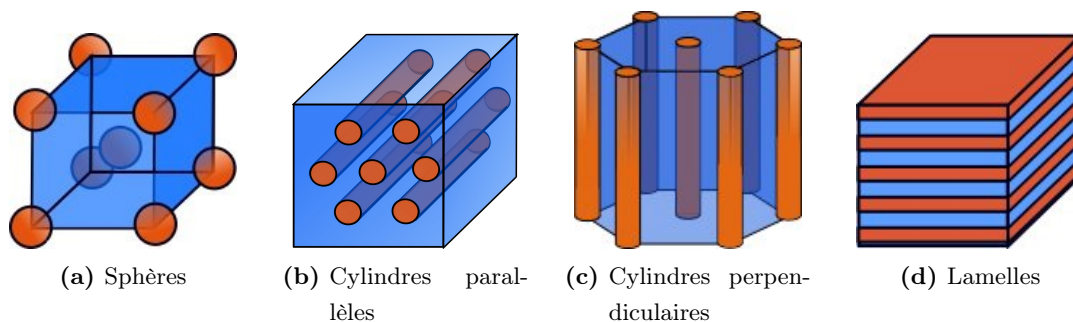


Figure 1.17: Schéma de différentes géométries de configuration pour un copolymère dibloc

Cette microséparation de phases est contrôlée par la variation d'énergie libre du système $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, qui peut être déterminée en suivant le modèle de Flory et Huggins [82]. Les contributions à cette énergie libre sont les suivantes :

- ◆ la contribution entropique ΔS , qui traduit le gain entropique configurationnel lors du mélange pour former chacun des blocs de la macromolécule. Pour déterminer l'expression de cette contribution, on considère le mélange des deux blocs du copolymère comme un réseau constitué de cellules, chacune d'entre elles correspondant à une unité monomère de l'un ou l'autre des blocs. Ce modèle permet de déterminer le dénombrement des possibilités de déplacer une unité monomère d'un des blocs vers une autre cellule du réseau. Ce dénombrement est noté P et permet de définir

l'entropie du système, en suivant l'équation de Boltzmann 1.22.

$$\Delta S = k_B \cdot \ln(P) \quad (1.22)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

À partir de cette expression et du développement du dénombrement P , on peut obtenir la contribution entropique en volume, en faisant intervenir les fractions volumiques de chacun des blocs (cf. Équation 1.23) ;

$$\Delta S = -k \cdot \left(\frac{\Phi_A}{V_A} \cdot \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{V_B} \cdot \ln \Phi_B \right) \quad (1.23)$$

avec $R = k_B \cdot \mathcal{N}_A$, où \mathcal{N}_A est la constante d'Avogadro ; V_i , le volume molaire de la chaîne polymère du bloc i , et Φ_i , la fraction volumique du bloc i .

- ◆ la contribution enthalpique ΔH , qui traduit le coût énergétique d'un contact entre les deux blocs A et B. Toujours en suivant le modèle du réseau, on définit les diverses interactions entre les unités monomères par les énergies d'interactions notées ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et ϵ_{AB} . L'expression de l'enthalpie fait intervenir ces énergies d'interaction en fonction du nombre de voisins z de chaque unité monomère et du volume molaire du solvant utilisé V_m (cf. Équation 1.24)[82].

$$\Delta H = z \cdot \Delta \epsilon_{AB} \cdot \frac{\Phi_A \cdot \Phi_B}{V_m} \quad (1.24)$$

À partir de cette expression, on définit le paramètre de Flory-Huggins χ , selon l'équation :

$$\chi_{AB} = \frac{z \cdot \Delta \epsilon_{AB}}{\mathcal{N}_A \cdot k_B \cdot T} \quad (1.25)$$

avec T , la température ; z , le nombre de coordination du réseau, *i.e* le nombre de premiers voisins des unités monomères et $\Delta \epsilon_{AB} = \epsilon_{AB} - \left(\frac{\epsilon_{AA}}{2} + \frac{\epsilon_{BB}}{2} \right)$, avec ϵ_{ij} , l'énergie d'interaction entre i et j . χ_{AB} dépend de la température et de la nature chimique des deux blocs. Il peut également être rattaché aux coefficients de solubilité des polymères constituant les blocs, δ_A et δ_B , avec l'équation :

$$\chi_{AB} = \frac{V_{seg} \cdot (\delta_A - \delta_B)^2}{\mathcal{N}_A \cdot k_B \cdot T} \quad (1.26)$$

avec \mathcal{N}_A , la constante d'Avogadro ; δ_A et δ_B les coefficients de solubilité des blocs A et B, et V_{seg} , le volume occupé par un segment du polymère.

Le coefficient de solubilité d'un polymère i , noté δ_i , dépend de l'énergie nécessaire pour séparer les molécules d'un liquide pur E^{COH} par unité de volume[83] selon la relation suivante :

$$\delta_i = \left(\frac{E^{COH}}{V}\right)^2 \quad (1.27)$$

En combinant les relations 1.23, 1.24 et 1.25, on obtient l'expression générale de l'énergie libre suivante :

$$\Delta G = k_B \cdot T \cdot \left(\frac{\chi_{AB} \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B}{V_m} + \frac{\Phi_A \cdot \ln \Phi_A}{V_A} + \frac{\Phi_B \cdot \ln \Phi_B}{V_B} \right) \quad (1.28)$$

La microséparation de phases est d'autant plus favorable que le produit $\chi \cdot N$, définissant le pouvoir de ségrégation du système, est élevé. Quand le paramètre d'interaction χ augmente, l'incompatibilité entre les blocs évolue de la même manière et la séparation de phases est favorisée. De manière similaire, l'augmentation de la taille des chaînes polymères résulte en la diminution du gain énergétique d'origine entropique et favorise donc également la microséparation de phases. Celle-ci apparaît quand $\chi \cdot N$ dépasse une valeur critique notée $(\chi \cdot N)_{OD}$. Cette valeur caractérise la transition ordre-désordre : pour les valeurs de $\chi \cdot N$ inférieures à $(\chi \cdot N)_{OD}$, le système est dans un état désordonné, les chaînes se mélangeant comme si elles possédaient toutes la même nature chimique. Passée cette valeur, le système s'organise alors en suivant la microséparation de phases (cf. Figure 1.18).

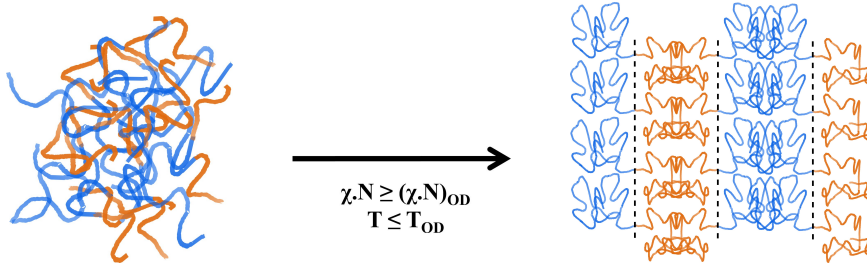


Figure 1.18: Schéma de la microséparation de phases d'un copolymère dibloc pour une géométrie lamellaire, avec le passage d'un état désordonné à un état ordonné

La température influence également la microséparation de phases, puisque χ_{AB} est proportionnel à $\frac{1}{T}$. Pour des températures élevées, la forte agitation thermique domine les interactions répulsives entre les blocs A et B, et la séparation de phase ne se fait plus. Au-dessus d'une valeur critique de la température, notée T_{ODT} (température de transition ordre-désordre), le système est dans un état désordonné, alors qu'en passant en-dessous de cette valeur-seuil le système se sépare en micro-domaines (cf. Figure 1.18). La température de transition ordre-désordre T_{OD} peut être mesurée en rhéologie (chute brusque du module G' , lors des mesures rhéologiques en cisaillement)[84, 85] ou par diffusion des rayons X (passage d'un état structuré à un état désordonné en fonction de la température)[85, 86].

1.4.2.2 Diagramme de phases des copolymères diblocs

Les paramètres $(\chi.N)_{OD}$ et T_{OD} caractérisant la transition entre les états ordonnés et désordonnés sont liés entre eux par l'équation 1.29, où a et b correspondent à des constantes réelles.

$$\chi_{OD} = a + \frac{b}{T_{OD}} \quad (1.29)$$

La transition ordre-désordre peut être modifiée en jouant sur le degré de polymérisation N du copolymère ou encore sur les interactions entre les blocs A et B, par modification de leur nature chimique. Dans un cas comme dans l'autre, cela nécessite la synthèse d'un nouveau copolymère. Faire varier la température du système constitue donc un moyen plus pratique pour réaliser la transition ordre-désordre.

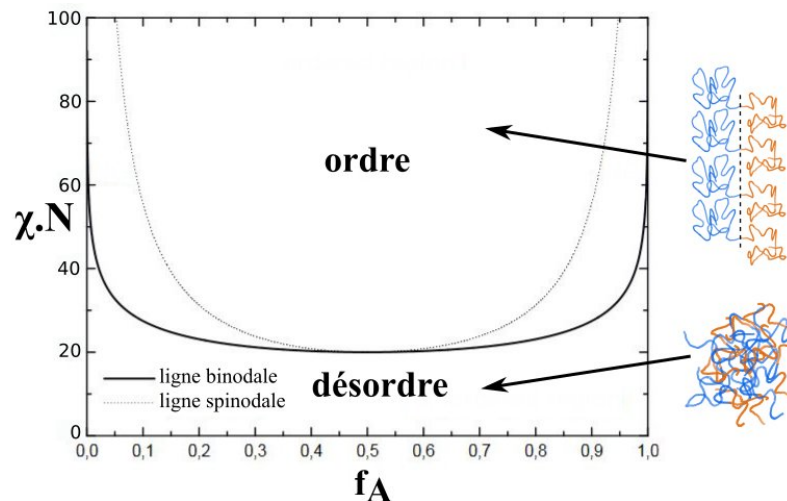


Figure 1.19: Diagramme de phases théorique simplifié d'un copolymère dibloc

La transition ordre-désordre dépend de la fraction volumique f_i d'un bloc i par rapport à l'autre. On représente la diagramme de phases théorique simplifié d'un copolymère dibloc A-B tel que présenté sur la figure 1.19[87]. Une frontière délimite les états ordonnés et désordonnés en fonction de f_i et de $\chi.N$.

La morphologie d'un copolymère dibloc dans un état ordonné dépend de trois facteurs :

- ◆ le paramètre de Flory-Huggins χ ;
- ◆ le degré de polymérisation N ;
- ◆ le rapport entre les volumes respectifs de chacun des blocs.

Ces différents paramètres influencent la conformation des chaînes et la courbure spontanée

adoptée par l'interface entre les deux blocs. Ainsi, pour un copolymère dibloc symétrique ($f_A \approx f_B \approx 0,5$), le minimum d'énergie libre est obtenu pour un étirement identique des deux espèces et conduit à la formation d'une interface plane entre les deux blocs. La structure est alors celle de lamelles alternées (1.20a). Dans le cas d'un copolymère dibloc asymétrique ($f_A > 0,5$ ou $f_A < 0,5$), une interface plane induirait une contrainte entropique trop élevée au niveau du bloc majoritaire. Le système abaisse alors cette énergie par une courbure de l'interface, ce qui conduit à des morphologies cylindrique ou sphérique (1.20b).

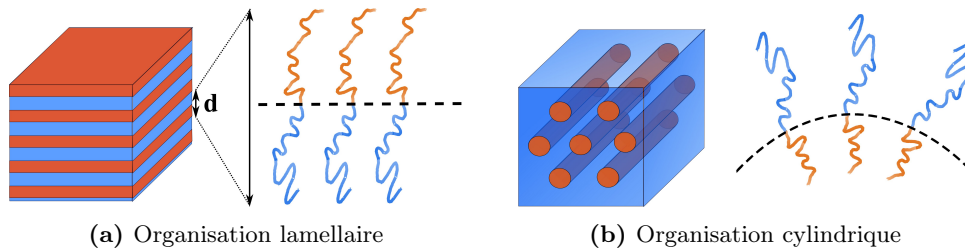


Figure 1.20: Schéma de la morphologie d'un copolymère dibloc, en fonction de la configuration adoptée par les chaînes à l'interface entre les deux blocs.

La figure 1.21[87] représente la distribution des différentes morphologies adoptées par un copolymère dibloc en fonction de $\chi \cdot N$ et de la fraction volumique f .

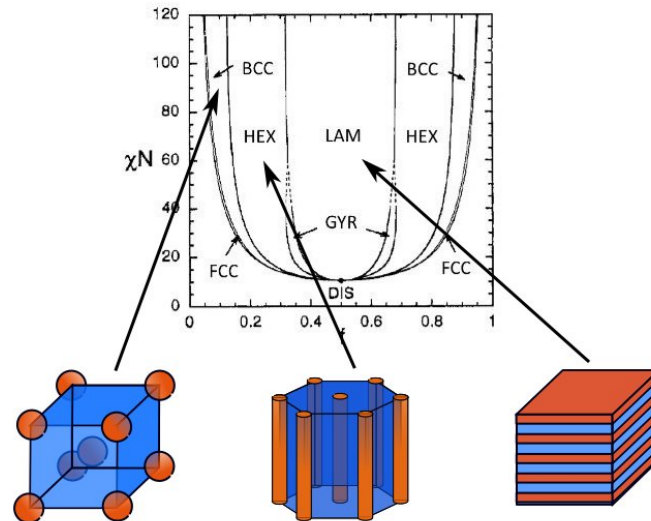


Figure 1.21: Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc avec les morphologies correspondant aux diverses zones du diagramme

Ces morphologies peuvent être caractérisées à l'aide de différentes techniques, telles que la

microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique (TEM, SEM) ou encore la diffusion des rayons X (en incidence rasante ou non) ((GI)SAXS), détaillées dans le chapitre 2.

Notre étude porte sur les systèmes cylindriques, c'est pourquoi nous étudierons par la suite le cas particulier des copolymères diblocs asymétriques, c'est-à-dire avec $1 > f_A > 0,5 > f_B > 0$.

1.4.2.3 Dépôt de films minces

Le dépôt d'un copolymère à blocs produit un film avec une morphologie déterminée dont l'organisation est régie par la thermodynamique. Cependant, cette organisation est également soumise à la forme et aux conditions-limites propres à la surface de dépôt, qui conduisent à la formation de "grains" d'orientation donnée, comme ce serait le cas pour un matériau polycristallin. La taille de ces grains peut être étendue en suivant des procédés favorisant l'alignement selon une orientation jusqu'à n'avoir plus qu'une organisation homogène sur l'ensemble du film (l'équivalent d'un matériau monocristallin)[88]. Les effets de surface influencent cet état thermodynamique, en suivant l'affinité des blocs pour la surface. Dans le cas d'une surface préférentielle pour l'un des blocs, *i.e* qui a plus d'affinité pour un des blocs du copolymère que l'autre, l'orientation des domaines se fera plutôt parallèle à la surface, avec le bloc privilégié en contact avec la surface (cf. Figure 1.22a). Dans le cas d'une surface neutre, sans affinité privilégiée vis-à-vis des blocs du copolymères, on aura une répartition équilibrée des deux blocs à la surface, favorisant une orientation perpendiculaire à la surface (cf. Figure 1.22b). Il est à noter que ces effets sont forts au voisinage de la surface et s'atténuent quand l'épaisseur du film augmente.

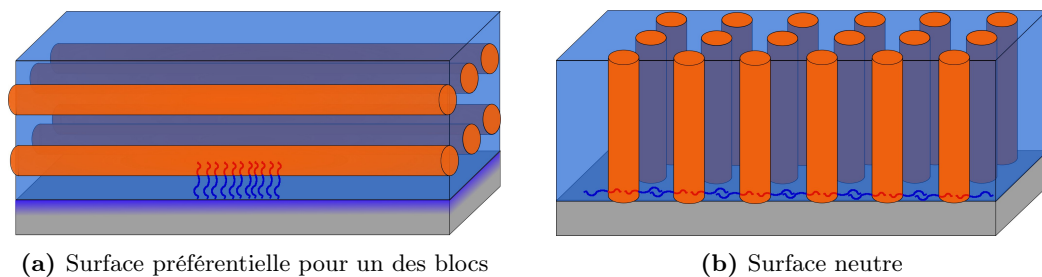


Figure 1.22: Schémas représentant l'alignement de cylindres en fonction de l'état de surface avec a/ une surface préférentielle pour le bloc constituant la matrice, et b/ une surface neutre

Dans le cas particulier des films minces (d'épaisseur inférieure à 100 nm), les procédés permettant l'alignement font donc très souvent intervenir le traitement de surface, puisque les effets de surface dominent l'organisation au voisinage de l'interface avec le substrat du

fait de la faible épaisseur[89]. Les traitements les plus courants font intervenir le contrôle de la rugosité, la fonctionnalisation du substrat[90, 91], ou encore la décoration du substrat avec un motif[92] afin de contrôler l'orientation à l'équilibre. À ces traitements de surface s'ajoutent bien souvent des procédés de recuit effectués par apport d'énergie thermique (recuit thermique) ou saturation dans des vapeurs de solvant (recuit par solvant)[93], qui permettent d'ajouter de la mobilité au polymère et ainsi atteindre l'état d'équilibre. Quand l'épaisseur des films produits augmente, les effets de surface sont moins dominants et de nouvelles stratégies peuvent être développées. Des procédés permettant de figer une orientation privilégiée dans un état métastable ont été reportés[94, 95] en utilisant un solvant non-sélectif, *i.e* sans affinité privilégiée pour l'un ou l'autre des blocs du copolymère, pour la dissolution et le dépôt du copolymère.

Au cours de nos travaux, plusieurs traitements (à l'équilibre ou hors-équilibre) ont été utilisés afin d'orienter la morphologie cylindrique perpendiculairement ou parallèlement au substrat. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 3.

1.5 Etat de l'art sur l'insertion de nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs

Notre projet implique la formation de nanocomposites constitué d'une matrice organisée de copolymère dibloc asymétrique dans laquelle sont incorporées des nanoparticules d'or. Le comportement de phases de tels matériaux est régi principalement par deux paramètres, à savoir, l'interaction enthalpique due à la chimie de surface des nanoparticules et de la matrice de copolymère, et l'entropie associée au changement de conformation des chaînes polymères sous l'effet de l'incorporation des nanoparticules. L'interaction entre les nanoparticules et le polymère doit donc être favorable pour que l'incorporation sélective des nanoparticules au sein de la matrice de copolymère se fasse sans générer de macroséparation de phases. Plusieurs stratégies peuvent être suivies afin d'insérer les nanoparticules sélectivement dans un des blocs d'un copolymère dibloc[96, 97]. Trois stratégies principales ont été suivies au cours de notre étude et nous en détaillerons le principe et les avancées pour chacune d'entre elles dans cette partie. Il s'agit de la post-incorporation, de l'incorporation directe et, finalement, de la synthèse *in situ* des particules.

1.5.1 Post-incorporation

La post-incorporation consiste à incorporer sélectivement des nanoparticules pré-synthétisées dans des phases pré-ordonnées d'un copolymère dibloc. Cette stratégie a été développée par Maxit et al. [98][99] avec le poly(styrène)-b-poly(acide acrylique) (PS-b-PAA), composé d'un bloc très hydrophobe (PS), qui forme des phases vitreuses immobiles, et d'un bloc très hydrophile (PAA), qui gonfle fortement en présence d'eau.

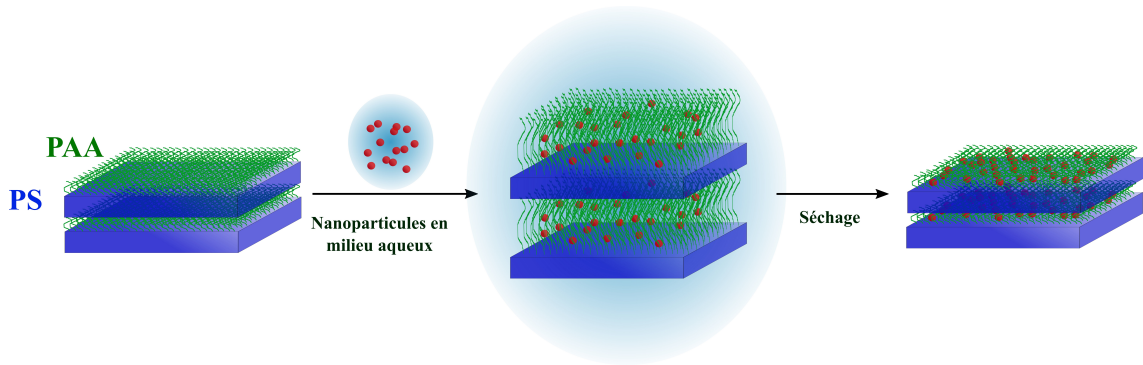


Figure 1.23: Schéma représentant les différentes phases de la méthode de post-incorporation de nanoparticules dans des lamelles de PS-b-PAA

Un film préparé à base de PS-b-PAA symétrique conduit à des lamelles dont la période peut être modifiée *via* le gonflement du bloc PAA en milieu aqueux. C'est ce gonflement des brosses de PAA qui permet l'incorporation de nanoparticules (pré-synthétisées en milieu aqueux) dans les domaines PAA. L'évaporation de l'eau permet alors de piéger les nanoparticules dans ces domaines PAA du copolymère sans en modifier la structure (cf. Figure 1.23). Afin d'optimiser la méthode, le diamètre moyen des nanoparticules doit être très inférieur à l'ordre de grandeur de la période du copolymère dibloc et les nanoparticules doivent avoir une affinité chimique particulière pour l'acide acrylique.

Au cours de notre étude, cette méthode a été adaptée pour l'incorporation de nanoparticules de diverses morphologies dans des films de copolymères diblocs asymétriques organisés en cylindres (parallèles ou perpendiculaires au substrat). Le copolymère utilisé, poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP), possède également des propriétés amphiphiles, avec le bloc PVP assez hydrophile et possédant une grande affinité chimique avec l'or[100]. Une technique pour faire gonfler les cylindres PVP par de l'éthanol avant l'immersion dans une solution aqueuse de nanoparticules d'or permet l'insertion de ces particules dans les pores formées. Ces résultats sont présentés au chapitre 5.

1.5.2 Incorporation directe

L'incorporation directe consiste à mélanger des nanoparticules pré-synthétisées avec une solution de copolymère dibloc dans un solvant commun[101]. Le dépôt est alors fait et, durant l'évaporation, les nanoparticules se positionnent dans un des blocs du polymère en même temps que le copolymère s'organise (cf. Figure 1.24). Cette technique est la plus courante dans la littérature pour insérer des nanoparticules dans des phases de copolymères diblocs[102–104].

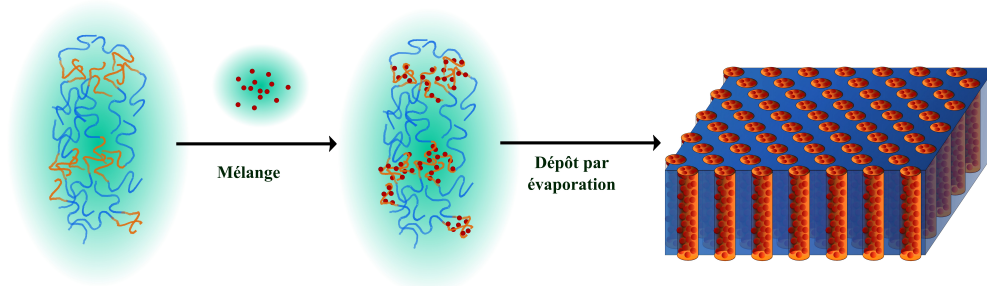


Figure 1.24: Schéma représentant les différentes phases de la méthode d'incorporation directe de nanoparticules d'or dans un copolymère de morphologie cylindrique

La chimie de surface des nanoparticules est un paramètre-clé qui détermine leur positionnement dans l'un ou l'autre des blocs du copolymère. Bien souvent, les nanoparticules sont fonctionnalisées avec des chaînes de polymère ou des ligands (alcane, oléylamines...) de nature chimique compatible avec le bloc visé pour l'insertion. La distribution spatiale des nanoparticules au sein du bloc et la thermodynamique des nanocomposites copolymère dibloc/nanoparticules dépendent de plusieurs paramètres : la masse molaire du copolymère[105], la forme, la taille et la fraction volumique des nanoparticules, la taille et la fonctionnalité chimique des ligands, ainsi que les interactions interfaciales entre les différents composants.

- * L'influence de la taille des nanoparticules sur leur position a été étudiée théoriquement par Thompson et al. [106][107] et Balazs et al. [108][109, 110]. Dans ces études, il a été montré que les particules de petites dimensions (diamètre inférieur à $0,2 \times l_0$ avec l_0 , la période des lamelles de copolymère) s'organisent à l'interface entre les deux blocs du copolymère tandis que les plus grandes nanoparticules (diamètre d'environ $0,4 \times l_0$) se concentrent au centre du bloc préférentiel de manière à conserver un état énergétique plus favorable pour le système.
- * La chimie de surface a également une influence sur la distribution spatiale des nanoparticules. Lorsque les nanoparticules sont fonctionnalisées par un groupe ayant une forte affinité avec le bloc dans lequel elles sont insérées, elles préfèrent se concentrer au sein de ce bloc. La ségrégation des nanoparticules est d'autant plus prononcée que leur affinité pour ce bloc est forte. Dans le cas de nanoparticules compatibles avec les deux blocs (particules non-sélectives), celles-ci ont tendance à se placer à l'interface entre les deux blocs[111–113].
- * L'influence de la concentration en nanoparticules d'or au sein d'un des blocs d'un copolymère dibloc sur la microséparation de phases a aussi été étudiée. Ainsi, dans le cas d'un copolymère dibloc symétrique poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP) contenant des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des chaînes de

poly(styrène), l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules dans les blocs PS provoque un gonflement de ces domaines[114]. À forte concentration en nanoparticules, la courbure à l'interface entre les deux blocs augmente, ce qui provoque une transition morphologique. Au-dessus d'une concentration-seuil, les particules en excès ne peuvent plus s'assembler dans les domaines préférentiels et créent une macroséparation de phases qui coexiste avec une phase ordonnée[115].

- ★ La morphologie des particules peut avoir un impact sur leur organisation dans des domaines organisés de copolymères à blocs. L'arrangement de nano-bâtonnets de sélénure de cadmium (CdSe) et les transitions de morphologies induites pour des films de copolymères après leur insertion ont été étudiés par Thorkelsson et al. [116]. Leurs travaux ont montré comment la quantité et les dimensions des nano-bâtonnets influencent leur position au sein du film, tout autant que la morphologie adoptée par le copolymère. Plus récemment, des études de Composto et al. sur l'organisation de nano-bâtonnets d'or dans des lamelles[117] et des cylindres de copolymères dibloc[118] ont montré une forte influence des dimensions des périodes ou du diamètre des cylindres sur l'insertion des nanoparticules anisotropes. L'utilisation d'un recuit par solvant afin de relaxer le réseau polymère permet de favoriser l'insertion des nano-bâtonnets, qui se placent préférentiellement à l'interface avec le substrat. Ce positionnement privilégié, vérifié par modélisation, est supposé diminuer la tension imposée par les nano-bâtonnets sur les chaînes de polymère, et dépend fortement des propriétés de mouillage du substrat.

Au cours de notre projet, nous avons réalisé la fonctionnalisation de nanoparticules d'or pré-synthétisées par un poly(vinylpyridine)-thiol afin de les insérer par incorporation directe dans un film de copolymère PS-b-PVP organisé en cylindres (perpendiculaires au substrat). Des nanoparticules formées *in situ* en solution de copolymère par une méthode de sonication ont également été préparées, avant dépôt du film. Ces résultats sont présentés aux chapitres 4 et 5.

1.5.3 Synthèse *in situ*

La synthèse *in situ* consiste à former les nanoparticules directement au sein d'un des deux blocs du copolymère dibloc. Tout d'abord, un précurseur métallique (un sel d'or, dans notre cas) est mélangé avec le copolymère. Son affinité chimique favorise la complexation des ions métalliques par l'un des deux blocs. Puis la réduction est effectuée, par méthode chimique (réducteur chimique) ou physico-chimique (irradiation, sonication) formant les nanoparticules dans ce même bloc (cf. Chapitre 4). Les nanoparticules sont stabilisées par le copolymère qui joue le rôle du stabilisant. La synthèse *in situ* peut être effectuée au sein du copolymère en solution ou bien dans le film de copolymère organisé. Dans ce dernier

cas, la synthèse des nanoparticules est effectuée par imprégnation du film de copolymère dans la solution de précurseur métallique, puis par réduction chimique ou physico-chimique opérée dans le film.

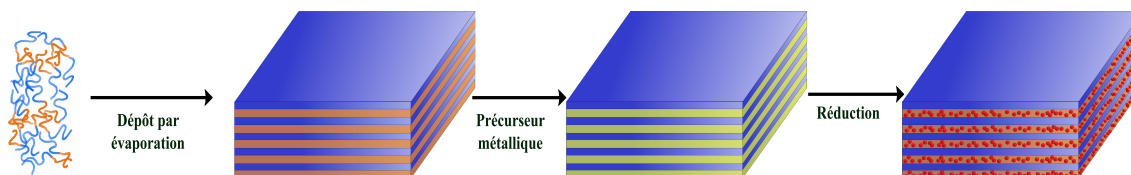
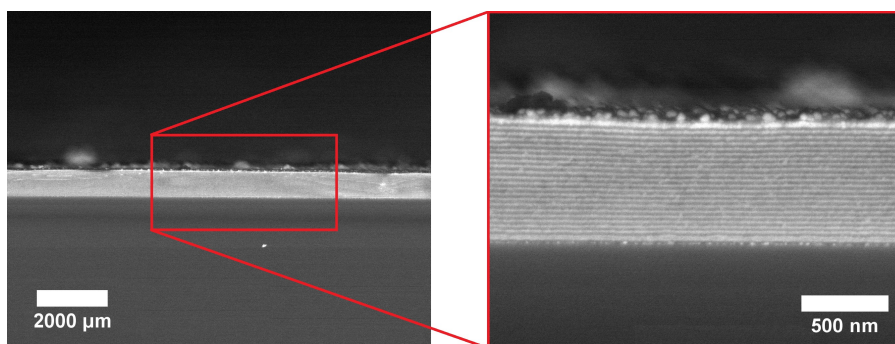


Figure 1.25: Schéma représentant les différentes phases de la méthode de réduction *in situ* d'un précurseur d'or en nanoparticules dans un film de copolymère dibloc PS-b-PVP lamellaire



Images tirées de Wang [40]

Figure 1.26: Clichés de microscopie électronique à balayage montrant la coupe d'un film de PS-b-PVP organisé en lamelles parallèles, contenant les nanoparticules d'or (domaines clairs) formées par réduction *in situ*

Le copolymère dibloc poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP) est fréquemment utilisé dans le cas de synthèse *in situ* de nanoparticules d'or[119–121], du fait de la forte affinité chimique entre les groupements pyridine du bloc PVP avec les précurseurs d'or. Les nanoparticules d'or se forment et se positionnent exclusivement dans les domaines PVP du copolymère dibloc. La synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans des films lamellaires de PS-b-PVP a déjà été étudiée par Wang et al. [39]. Dans cette étude, la synthèse *in situ* se fait par imprégnation dans un film déjà déposé, par immersions successives dans une solution de précurseur puis dans une solution de réducteur (cf. Figure 1.25). D'autres études[122] ont démontré qu'il est possible d'appliquer cette méthode à diverses morphologies (cylindrique, sphérique, gyroïde) en jouant sur le degré de polymérisation des blocs du copolymère.

L'influence de la concentration en sel d'or sur la microséparation de phase du nanocomposite final a été étudiée, notamment dans les travaux de Mendoza et al. [123]. Lors de

l'introduction d'un excès de précurseur d'or dans les domaines PVP d'un copolymère PS-b-PVP, ces mêmes domaines gonflent ce qui entraîne une augmentation de la courbure à l'interface entre les blocs et un changement de morphologie. Des transition d'une morphologie sphérique à une morphologie cylindrique ou d'une morphologie cylindrique à une morphologie lamellaire ont ainsi pu être observées[123, 124]. Au-delà d'une valeur de concentration critique en précurseur, la contrainte de remplissage exclut l'excès de particules des domaines PVP, entraînant une macroséparation et un passage à un état désordonné.

Durant nos travaux, la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or a été réalisée dans des copolymères PS-b-PVP en solution et par imprégnation d'un film de ces mêmes copolymères. La réduction a été opérée par voie chimique, *via* l'usage de réducteurs chimiques (borohydrure de sodium, acide ascorbique, hydroquinone), ou par voie physique (irradiation). Ces résultats sont présentés aux chapitres 4 et 5.

1.6 Approche du sujet

Le but de ces travaux de thèse est de formuler des nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de nanoparticules d'or et de copolymères à blocs. Des matériaux composites présentant des propriétés optiques inédites dans le domaine du visible peuvent être obtenus en organisant périodiquement des résonateurs dans une matrice de diélectrique[39, 125]. Pour ce faire, notre démarche expérimentale se base sur les stratégies d'incorporation décrites précédemment. Chaque méthode d'incorporation diffère du point de vue de la mise en forme des nanocomposites et repose sur des propriétés différentes. La stratégie post-incorporation, par exemple, n'est possible qu'avec des nanoparticules synthétisées en milieu aqueux, tandis que la stratégie d'incorporation directe nécessite un solvant commun aux nanoparticules et au copolymère. La stratégie par synthèse *in situ* quant à elle nécessite un solvant aqueux dans le cas d'une imprégnation ou un solvant commun dans le cas d'un mélange du précurseur avec le copolymère en solution, ce qui influe sur le choix du précurseur d'or ou encore la technique de réduction opérée.

Les techniques instrumentales nécessaires à la préparation et à la caractérisation de nos échantillons sont présentées dans le chapitre 2, en particulier le principe de puissants instruments permettant une caractérisation en profondeur des films de nanocomposites. Le chapitre 3 décrit la préparation de films de copolymères à blocs et l'effet des divers paramètres gouvernant l'organisation en cylindres perpendiculaires ou parallèles à un substrat. Le résumé des procédés déterminés par cette étude est présenté dans le tableau 3.5, avec les conditions de préparation et la morphologie obtenue pour les copolymères qui ont été traités dans ce projet.

L'incorporation de nanoparticules d'or dans de tels films est ensuite traitée dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, nous présentons dans le chapitre 4 la formation de nanoparticules d'or directement en solution de copolymères à blocs par réduction physico-

chimique d'un sel d'or. La morphologie du film obtenu et la position des nanoparticules dans le film y sont discutées, que cela soit dans le cas de la formation et croissance de nanoparticules par sonication ou d'une réduction opérée par radiolyse. Afin de pousser notre étude à de nouvelles manières d'introduire des nanoparticules d'or dans des films de copolymère à blocs, la formation de nanoparticules d'or par réduction chimique et leur incorporation par divers procédés au sein des films ont été étudiées dans le chapitre 5. Ce chapitre présente également de premiers résultats sur les propriétés optiques des films de nanocomposites formés.

Chapitre 2

Instrumentation et techniques

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillons les différents instruments utilisés pour caractériser nos matériaux, à savoir des films minces de copolymère ou de matériaux hybrides, tout autant que des solutions de nanoparticules d'or, ainsi que les techniques utilisées lors de la préparation de nos matériaux. Le but est de présenter le principe général de fonctionnement des appareils et techniques utilisés, mais également de détailler leur usage dans le cadre de l'étude et la préparation de nos échantillons.

2.2 Microscopie électronique

2.2.1 Microscopie Électronique à Balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ; *Scanning Electronic Microscopy (SEM)*, en anglais) est une technique d'observation permettant d'étudier des matériaux en surface à l'échelle nanométrique (avec une résolution allant jusqu'à 20 nm). Elle consiste en un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons et l'analyse des particules ré-émises, permettant la reconstitution d'une image représentant la surface étudiée[126].

Dans la majorité des cas, les microscopes électroniques à balayage sont équipés d'un dispositif permettant la spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, en anglais ; EDX). Cette technique d'analyse consiste en l'excitation de l'échantillon par le faisceau d'électrons qui provoque une migration des électrons d'un état énergétique à un autre et l'émission de rayons X. L'énergie du rayonnement émis dépend de la nature de l'atome excité : l'analyse EDX permet donc l'analyse élémentaire d'un point ou d'une zone spécifique d'un échantillon, voire même sa cartographie élémentaire[127].

Les images de SEM présentées dans cette étude ont été réalisées avec un microscope de la marque Phenom X Pro muni d'une sonde pour réaliser l'analyse élémentaire. Sa résolution électronique permet de visualiser des objets de dimensions d'environ 25 nm. Ces analyses ont été menées à la plateforme "Minéralogie" du laboratoire Géosciences Paris SUD (GEOPS), situé à l'université d'Orsay.

2.2.2 Microscopie Électronique en Transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (MET ; *Transmission Electronic Microscopy (TEM)*, en anglais) est une technique permettant l'observation d'objets à une résolution pouvant atteindre théoriquement l'ordre de l'angström.

Cette technique repose sur la transmission des électrons à travers un échantillon déposé sur une grille adaptée afin d'obtenir une image des objets présents. Un filament, généralement en tungstène, est chauffé de manière à produire le faisceau d'électrons. Ce faisceau est

ensuite accéléré par l'effet d'une forte tension (environ 100 kV) et traverse la colonne du microscope, guidé et focalisé par diverses lentilles et diaphragmes. L'ensemble est maintenu sous un vide poussé (environ 10^{-5} Pa). Un échantillon mince (quelques nanomètres d'épaisseur) est déposé sur une grille, le plus couramment en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone, et laissé sécher une nuit afin d'évaporer le solvant, avant d'être placé sous le faisceau d'électrons. La détection des électrons transmis à travers l'échantillon permet de produire une image des objets en présence. L'absorption des électrons par l'échantillon dépend de plusieurs paramètres, tels que l'épaisseur, la nature chimique ou la densité de l'échantillon, et permet l'obtention d'un contraste au sein de l'image en fonction des diverses espèces le constituant. La limite en résolution de la microscopie électronique en transmission est dépendante de la longueur d'onde de de Broglie des électrons, permettant une résolution théorique de l'ordre de l'angström. Cependant, elle est dans les faits de l'ordre de quelques nanomètres pour les microscopes de routine que nous avons utilisés à cause de la présence d'aberrations dans les lentilles[128, 129].

Durant ce projet, plusieurs microscopes électroniques en transmission ont été utilisés. Sur le site de l'École Polytechnique, au laboratoire des Solides Irradiés (LSI), un CM30 avec une tension d'accélération de 300 kV a été utilisé, ainsi qu'un JEOL 2010F permettant une haute résolution (de l'ordre de l'angström) pour certains cas d'étude. Au CRPP, le microscope utilisé est un Hitachi H600, moins résolu, avec une tension d'accélération de 75 kV pour des analyses de routine.

2.2.3 Tomographie électronique

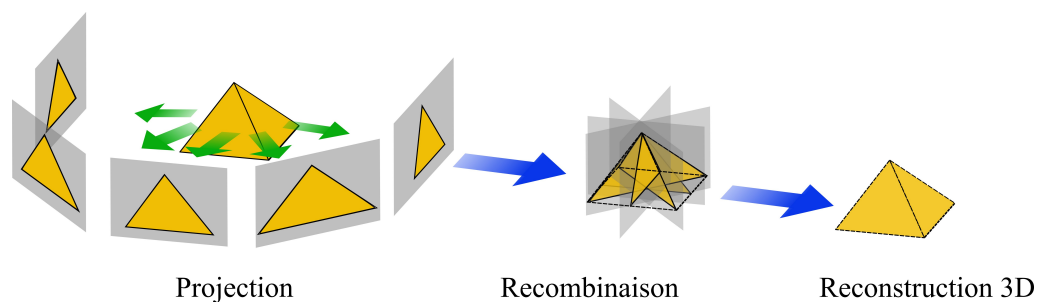


Figure 2.1: Illustration du procédé de tomographie électronique. La combinaison des coupes à toute profondeur et à tout angle permet la reconstruction de l'objet en 3D

La tomographie électronique est une technique d'analyse combinant les attributs de la microscopie électronique en transmission et ceux de la reconstitution tomographique. Un faisceau d'électrons est projeté à travers un échantillon (déposé sur une grille de TEM ou une fine tranche de polymère (ACLAR®)) à divers angles de rotation autour du centre de l'échantillon. Les données recueillies sont alors regroupées afin de reconstituer l'image de

l'échantillon en trois dimensions.

2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy (AFM)*, en anglais) est une technique d'analyse des surfaces de films grâce au contrôle de la force d'interaction entre ces surfaces et une pointe montée sur un levier.

L'échantillon est placé sur une platine de déplacement permettant un balayage x-y et se déplace sous une pointe, mise à proximité de sa surface. La pointe, dont le rayon de courbure détermine la résolution des images, est intégrée sur un levier agissant comme un petit ressort. Les déflexions du levier caractérisent les interactions de la pointe avec l'échantillon, par contact, force de capillarité ou force attractive à distance plus longue. Ces déflexions sont suivies à l'aide d'un faisceau laser, focalisé sur la partie supérieure du levier, et réfléchi vers une photodiode qui enregistre le signal lumineux (cf. Figure 2.2).

L'AFM présente trois modes d'utilisation principaux : le mode contact, le mode *tapping* et le mode non-contact. Dans le mode contact, la pointe touche la surface de l'échantillon et permet une caractérisation de la topographie. Dans ce cas, les principales forces d'interaction entre les atomes des échantillons et ceux de la pointe sont stériques (répulsion sur une courte distance de quelques angströms au maximum). Le cas opposé, en mode non-contact, est assez peu utilisé. Il repose sur les forces attractives à longue distance qui sont souvent faibles, et nécessite une suppression optimale du bruit environnant, comme dans le cas de l'observation d'échantillons en phase liquide.

Le troisième mode, le mode *tapping* [130, 131], consiste à faire vibrer la pointe proche de sa fréquence de résonance avec une amplitude d'équilibre constante au dessus de l'échantillon. Cette amplitude est telle que la pointe touche périodiquement la surface en testant essentiellement les forces répulsives tout en diminuant les forces de cisaillement par rapport au mode contact. Ce mode est celui que nous avons utilisé afin d'étudier à la fois la topographie de l'échantillon et sa réponse en phase. Lorsque la pointe passe au dessus d'une déformation de la surface, l'amplitude et la phase de l'oscillation sont modifiées. La tension fournie au piézo-électrique afin de revenir à l'amplitude propre est enregistrée et convertie en une image de la topographie. Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie en z de la surface de l'échantillon. Une image de phase est également obtenue en enregistrant le déphasage de l'oscillation de la pointe et permet de caractériser les propriétés visco-élastiques de la surface.

Au cours de ce projet, nous avons utilisé deux microscopes à force atomique en mode *tapping*: le premier au LIONS, un microscope Bruker-NanoDimension 3000, avec des pointes de silicium type ARROW-NCR (avec un rayon de courbure inférieur à 10 nm et une fréquence de résonance de 285 kHz), et le second, au CRPP, un AFM de la marque Veeco Nanoscope, Dimension Icon équipé de pointes de silicium de rayon de courbure nominal 5

nm et de fréquence de résonance de 300 kHz. Dans les deux cas, des échantillons de taille centimétrique, déposés sur des wafers de silicium ou des lamelles de verre ont été imagés.

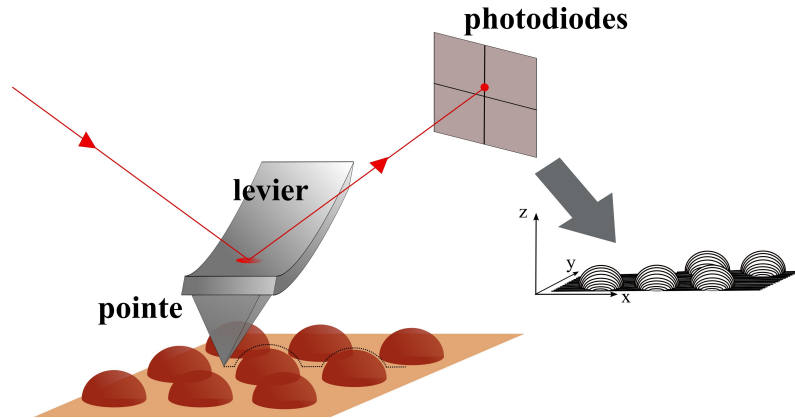


Figure 2.2: Schéma de fonctionnement général de la microscopie à force atomique

2.4 Mesures Spectroscopiques

2.4.1 Spectrométrie d'absorption UV-visible

La spectrométrie d'absorption permet de mesurer l'extinction d'un rayonnement réfléchi ou transmis à travers un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le signal d'extinction correspond à la somme des signaux d'absorption et de diffusion. Dans le cas de notre projet, les nanoparticules d'or étudiées ayant un diamètre inférieur à 50 nm, le signal de diffusion peut être négligé devant celui d'absorption[132]. La spectrométrie permet alors de mesurer l'absorption de suspensions de nanoparticules d'or en milieu liquide (aqueux ou organique).

Pour une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration molaire c , contenue dans une cellule d'épaisseur t , une partie du faisceau est absorbée par l'échantillon, et l'autre est transmise vers un détecteur (cf. Figure 2.3). La relation déterminée par Bouguer, Lambert et Beer montre la décroissance exponentielle de l'intensité de la lumière sur le trajet optique t lorsqu'elle est absorbée par la solution. L'équation (2.1) représente la loi de Beer-Lambert, donnant la valeur de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, A_λ , selon ϵ_λ le coefficient d'absorption molaire, I_0 l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis et c la concentration molaire de la solution.

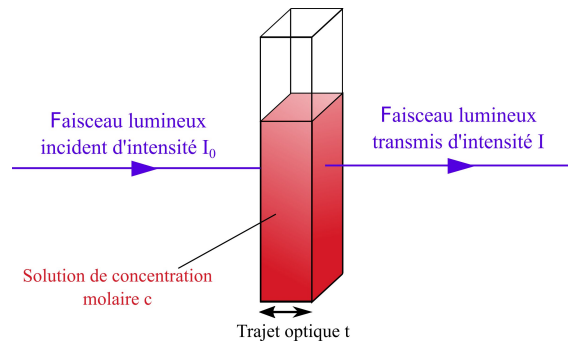


Figure 2.3: Principe de la spectroscopie d'absorption

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot t \cdot c \quad (2.1)$$

La caractérisation par spectrométrie d'absorption a été utilisée sur des suspensions de nanoparticules d'or afin d'en déterminer la taille, la forme et la polydispersité (cf. Chapitre 1). Elle a été réalisée au LIONS avec un spectromètre Shimadzu UV-2550 et au CRPP avec un spectromètre Unicam UV4-100, sur une gamme spectrale allant de 190 à 900 nm avec une résolution de 2 nm, dans les deux cas. Les suspensions de nanoparticules d'or étudiées ont été placées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 2 mm ou 10 mm. Plusieurs blancs ont été réalisés au cas par cas, en fonction du solvant utilisé.

2.4.2 Microspectrophotométrie

Le microspectrophotomètre est un instrument combinant les particularités d'un microscope optique et d'un spectrophotomètre. Il permet ainsi de réaliser des photographies à l'échelle du micromètre tout en analysant, en réflectance ou en absorbance, ces mêmes zones sur une gamme de longueurs d'onde de 200 nm à 2 μm . Cet appareil permet une haute précision de la mesure puisqu'il est possible de sélectionner la taille du faisceau et donc l'aire de la zone étudiée.

Dans le cas de notre étude, les échantillons, des films de copolymères contenant des inclusions de nanoparticules d'or déposés sur des substrats en silicium, ont été analysés en mode "réflectance". Le principe est d'analyser l'intensité de la lumière réfléchiée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde et de la comparer à l'intensité de la lumière incidente. Il est ainsi possible d'avoir des informations sur les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon. Il est important de noter qu'un blanc du substrat de silicium est essentiel afin d'éliminer tout signal dû à ce même substrat. Pour ce faire, le substrat nu est analysé avec le microspectrophotomètre afin d'obtenir sa contribution, qui est ôtée des signaux obtenus pour les échantillons mesurés.

Au CRPP, les mesures de microspectrophotométrie ont été réalisées avec le 20/20PVTM

microspectrophotometer de la société CRAIC technologies.

2.4.3 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique permettant d'obtenir l'indice optique d'un film mince (de quelques angströms à quelques micromètres d'épaisseur) avec précision[75, 133–136]. La mesure en ellipsométrie peut être faite en transmission ou en réflexion, bien que pour notre sujet seules des mesures en réflexion aient été faites.

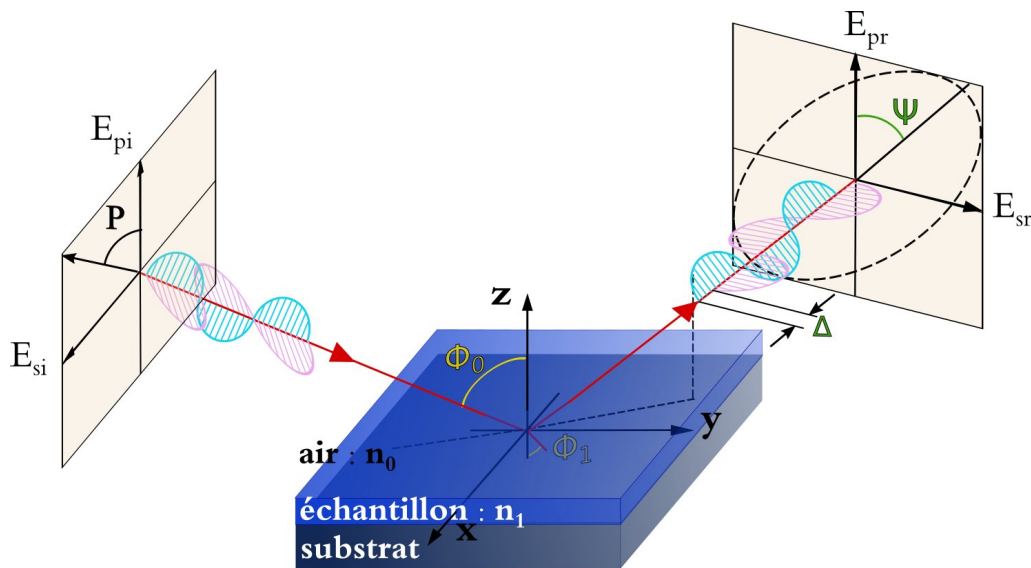


Figure 2.4: Schéma représentant le principe de l'ellipsométrie : le faisceau incident polarisé linéairement est réfléchi avec une polarisation elliptique

Lorsqu'une onde plane arrive à l'interface plane entre deux milieux d'indices optiques différents, une partie du faisceau est transmise à travers la surface et l'autre est réfléchi. Le champ électrique E_i du faisceau incident peut être décomposé suivant deux axes, l'un E_{pi} parallèle au plan d'incidence, l'autre E_{si} perpendiculaire à ce même plan. Le plan d'incidence est défini par le faisceau incident et la normale à l'interface plane (ici, la surface de l'échantillon) (cf. Figure 2.4).

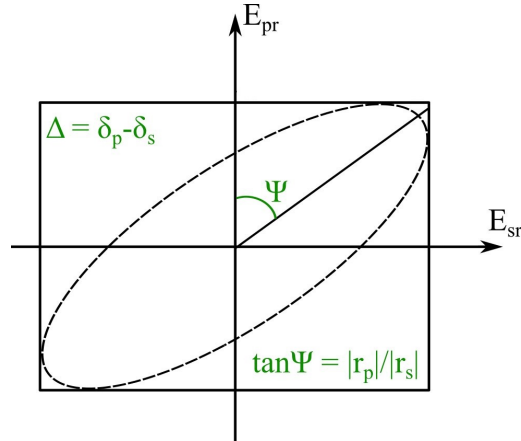


Figure 2.5: Paramètres caractéristiques d'une ellipse de polarisation

Le principe de l'ellipsométrie consiste à mesurer le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur la surface. La réflexion en incidence oblique d'une lumière initialement polarisée linéairement sur la surface d'un échantillon induit un déphasage des composantes du vecteur champ électrique qui entraîne un nouvel état de polarisation elliptique. La modification du champ E_i est donnée par deux coefficients de réflexion r_p et r_s , aussi appelés "coefficients de Fresnel" (cf. Équation 2.3).

$$\begin{aligned} \text{Coefficients de Fresnel : } r_p &= |r_p| \cdot e^{i \cdot \delta_p} = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \\ r_s &= |r_s| \cdot e^{i \cdot \delta_s} = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec $|r_p|$, $|r_s|$, les amplitudes et δ_p , δ_s , la phase des coefficients de Fresnel.

Dans le cas d'un film épais ne présentant qu'une interface, les coefficients de Fresnel peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{n_1 \cdot \cos(\Phi_0) - n_0 \cdot \cos(\Phi_1)}{n_1 \cdot \cos(\Phi_0) + n_0 \cdot \cos(\Phi_1)} \\ r_s &= \frac{n_0 \cdot \cos(\Phi_0) - n_1 \cdot \cos(\Phi_1)}{n_0 \cdot \cos(\Phi_0) + n_1 \cdot \cos(\Phi_1)} \end{aligned} \quad (2.3)$$

où Φ_0 correspond à l'angle entre le rayon incident et la normale à l'interface du film et Φ_1 est l'angle entre le rayon transmis et cette même normale.

Le rapport des coefficients de Fresnel, ρ , s'écrit selon l'équation 2.4 et constitue l'équation fondamentale de l'ellipsométrie.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{\delta_p - \delta_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i \cdot \Delta} \quad (2.4)$$

avec $\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ le rapport des modules des coefficients de réflexion, et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ le déphasage induit par la réflexion à la surface du film.

Les angles ellipsométriques Ψ et Δ sont caractéristiques de l'échantillon étudié et dépendent de la longueur d'onde λ du faisceau incident ainsi que de l'angle d'incidence Φ_0 .

L'ellipsométrie spectroscopique suit le même principe que l'ellipsométrie, à savoir mesurer le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur une surface, mais pour toute une gamme de longueurs d'onde. Il est alors possible de remonter aux indices optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption k , définis au paragraphe 1.2.1 du chapitre 1) de films minces en fonction de la longueur d'onde λ .

Toutes les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées au CRPP à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique Horiba. Un faisceau de lumière blanche non polarisée est généré par une lampe Xénon dans une gamme spectrale de longueurs d'onde allant de 310 à 2060 nm (couvrant ainsi les domaines IR, visible et une partie du domaine UV). Le faisceau est renvoyé par un miroir de focalisation dans une fibre optique qui conduit la lumière jusqu'à une lentille focalisante. Il traverse alors un polariseur qui le polarise rectilignement avant d'éclairer l'échantillon avec un angle incident Φ_0 . La lumière réfléchiée traverse alors un modulateur photoélastique, qui permet de moduler le déphasage entre ses composantes p et s . Enfin, le faisceau vient traverser un analyseur avant d'atteindre un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde mesurée par le détecteur.

L'ellipsomètre spectroscopique mesure les intensités I_s et I_c , reliées aux angles ellipsométriques Ψ et Δ (cf. Figure 2.5) selon l'équation 2.5, en fonction de λ .

$$\begin{aligned} I_s &= \sin(2.\Psi) . \sin(\Delta) \\ I_c &= \sin(2.\Psi) . \cos(\Delta) \end{aligned} \tag{2.5}$$

Les mesures sont réalisées ainsi:

- avec un faisceau incident de diamètre circulaire, de rayon de 250 μm
- pour plusieurs angles d'incidence Φ_0 allant de 50 à 70 $^\circ$, avec un pas de 5 $^\circ$
- pour des longueurs d'onde λ allant de 310 à 2060 nm, avec un pas de 2 nm
- sur un temps d'intégration de 300 msec pour chaque point de mesure

Les analyses sont faites sur des films minces obtenus par spin-coating (cf. Section 2.7) sur des wafers de silicium Si, d'indice optique (k_{Si} , n_{Si}) avec une couche optique de silice SiO_2 , d'indice optique (k_{SiO_2} , n_{SiO_2}) et d'épaisseur e_{SiO_2} .

Des modèles ellipsométriques ont été réalisés à l'aide du logiciel DeltaPsi2 afin d'extraire les informations concernant l'épaisseur du film, la concentration en nanoparticules et les propriétés électromagnétiques du film.

Le modèle ellipsométrique tient compte de l'épaisseur et des indices optiques de chaque couche composant le film, à savoir le substrat (wafer de silicium) et la couche de silice en

surface, le film mince lui-même et le milieu environnant (air). L'équation 2.6 rappelle la définition de l'indice complexe \tilde{n} en fonction de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption k :

$$\text{Indice complexe : } \tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i.k(\lambda) \quad (2.6)$$

Les valeurs des indices optiques, en fonction de la longueur d'onde, du silicium (Si) et de la silice (SiO₂) sont tabulées dans la bibliothèque du logiciel "ΔΨ2". L'épaisseur de la couche de silice a été déterminée par mesure ellipsométrique sur un wafer de silicium nu et donne la valeur $e_{\text{SiO}_2} = 3$ nm. Les données concernant le substrat seul sont nécessaires afin de pouvoir déterminer l'épaisseur et les indices optiques propres aux films minces de notre étude.

2.4.4 Spectroscopie de fluorescence

La spectrométrie de fluorescence permet de mesurer l'émission par fluorescence d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Un faisceau de longueur d'onde définie (habituellement dans l'ultra-violet) excite les électrons des molécules d'une solution qui se désexcitent en émettant un rayonnement de plus basse énergie. La position et l'intensité du pic de fluorescence dépendent de la nature et la concentration des espèces fluorophores (*i.e.*, qui portent la fluorescence) en solution. La spectroscopie de fluorescence permet donc de déterminer la présence et la quantité de ces espèces. Dans le cas de notre étude, un signal de fluorescence est attendu dans le cas de nanoparticules d'or de petite taille (typiquement, d'un diamètre inférieur à 3 nm), ainsi que pour les solutions de sel d'or.

Des mesures de fluorescence ont été conduites au cours de notre étude sur des solutions et des films minces contenant du sel d'or ou des nanoparticules d'or de petite taille (diamètre inférieur à 3 nm) formés par sonication (cf. Chapitre 4) afin d'étudier les propriétés d'émission de tels échantillons.

La spectroscopie de fluorescence dans les rayons X a également été utilisée sur synchrotron, sur la ligne SIRIUS à SOLEIL, en incidence rasante (*Grazing-Incidence X-rays Fluorescence (GIXF)*, en anglais), afin de déterminer les espèces présentes dans des films nanocomposites copolymère/nanoparticules d'or et leur position au sein des films. Dans ce cas, l'excitation des échantillons a été effectuée dans le domaine des rayons X à des énergies de 8 keV et 10 keV.

2.5 Diffusion des rayons X en incidence rasante

Afin d'avoir une information sur la structure et la morphologie des films composites nanostructurés que nous avons préparés, des mesures de diffusion aux petits angles ont été effec-

tuées à l'aide d'un faisceau de rayons X. Ce rayonnement est caractérisé par une longueur d'onde λ comprise entre 5 et 10 nm.

L'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X est complexe, de composante réelle notée $1-\delta$ (avec $\delta \ll 1$) et de composante imaginaire notée β relative à l'absorption (cf. Équation 2.7).

$$\text{Indice de réfraction dans le domaine des rayons X : } n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.7)$$

$$\text{avec } \delta = \frac{\lambda^2 \cdot \rho_{\text{el}} \cdot r_0}{2\pi} \text{ et } \beta = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}$$

où ρ_{el} est la densité électronique, r_0 le rayon d'un électron ($r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13}$ cm) et μ la perméabilité magnétique. On définit le produit $\rho_{\text{el}} \cdot r_0$ comme la densité de longueur de diffusion, qui caractérise le contraste générant la diffusion.

Plusieurs techniques utilisent ce principe de diffusion des rayons X (XRD, SAXS, ...). Au cours de notre étude, nous avons utilisé principalement des techniques de diffusion aux petits angles en incidence rasante, effectuées sur synchrotron, afin de caractériser des films nanocomposites (d'une épaisseur d'environ 100 nm). Ces techniques présentent plusieurs avantages et permettent de compléter les informations proposées par les techniques de microscopie plus locales (AFM, TEM, SEM) (cf. Sections 2.2 et 2.3). Elles permettent notamment :

1. des mesures non-destructives, à partir du moment où les échantillons supportent l'exposition aux rayons X ;
2. une mesure réalisée sur une large surface (de l'ordre du mm^2), permettant une meilleure analyse statistique que les techniques de microscopie (limitées à des surfaces de l'ordre du μm^2) ;
3. la possibilité de sonder les échantillons sur leur épaisseur en variant l'angle d'incidence, afin d'obtenir des informations sur la structure en profondeur ;
4. de réaliser des mesures dans des environnements variés tels que sous vide poussé ou durant la réaction *in situ* ;
5. la possibilité de coupler plusieurs techniques sur le même montage pour effectuer des analyses de nature diverses sur les mêmes zones de l'échantillon

La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (*Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GISAXS)*, en anglais) est une technique permettant d'obtenir des informations sur la taille, la forme et l'organisation spatiale des films et surfaces nanostructurés[137]. Cette technique est notamment utilisée pour déterminer l'organisation spatiale de nano-objets ou la structure de matériaux nanostructurés. À l'instar de la microscopie à force atomique, la GISAXS permet d'analyser la structure d'un film mais possède

en plus l'intérêt de sonder le film en profondeur, quand l'AFM se cantonne à la surface. Cette technique permet également une meilleure information statistique sur la structure de l'échantillon puisqu'une grande aire du matériau est analysée.

La diffusion des rayons X permet l'analyse de nanostructures dans l'espace appelé "espace réciproque" ou "espace de Fourier"[138]. La GISAXS repose sur le même principe que la SAXS (*Small-Angle X-rays Scattering*, en anglais) et n'en diffère que i/par la nécessité, bien souvent, d'utiliser un rayonnement synchrotron du fait du faible volume de matière que représentent les échantillons étudiés ; et ii/par le maintien du vecteur d'onde k à un angle rasant la surface de l'échantillon afin de minimiser le bruit de fond diffus et amplifier le signal de diffusion en surface.

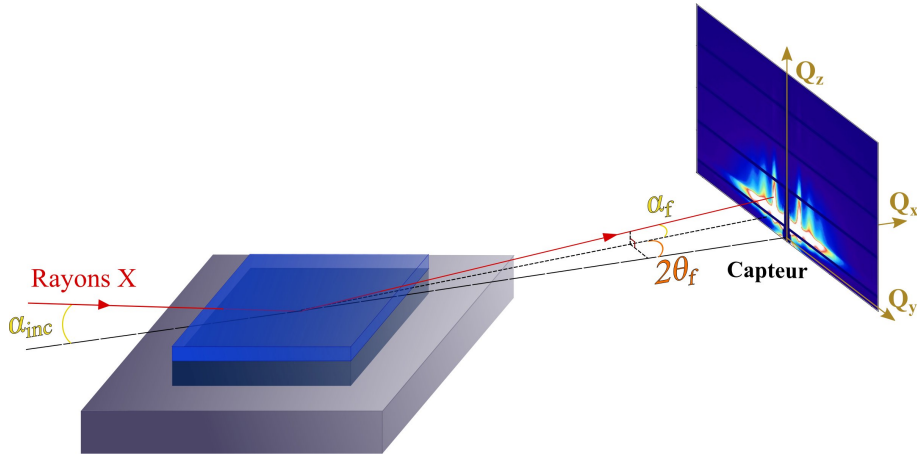


Figure 2.6: Schéma représentant le montage de la GISAXS

La figure 2.6 représente un schéma du montage de la géométrie de diffusion rasante, pour laquelle l'angle d'incidence α_{inc} est généralement très faible (de l'ordre de quelques mrad) et proche de l'angle critique de réflexion totale (α_c , défini plus bas). Le faisceau diffusé de vecteur d'onde \vec{k}_f fait un angle $2\theta_f$ avec le vecteur d'onde incident \vec{k}_i . Le transfert de vecteur d'onde est défini comme $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ et est souvent décomposé selon deux composantes $q_{||} = (Q_x, Q_y)$ et $q_{\perp} = Q_z$, parallèle et perpendiculaire à la surface, respectivement. La valeur absolue de $q_{\perp} = Q_z$ dépend de α_{inc} et α_f . Les coordonnées angulaires sont reliées aux coordonnées de transfert de vecteur d'onde Q_x , Q_y et Q_z selon l'équation 2.8[139].

$$\begin{aligned}
 Q_x &= k_0 \cdot [\cos(2\theta_f) \cdot \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)] \\
 Q_y &= k_0 \cdot [\sin(2\theta_f) \cdot \cos(\alpha_f)] \\
 Q_z &= k_0 \cdot [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)] \\
 &\text{avec } k_0 = |\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

k_0 représente le module de vecteur d'onde et dépend de la longueur d'onde λ du faisceau incident.

La GISAXS correspond à la diffusion en incidence rasante mesurée pour de petits angles ($2.\theta_f$ inférieur à quelques degrés). Le transfert de vecteur d'onde dans cette configuration est également petit, compris entre 0 et 1 nm^{-1} , du fait des limitations dues à la taille du détecteur. De fait, de larges dimensions de l'espace réel sont donc sondées. La GISAXS permet de sonder la morphologie suivant Q_y (parallèle à la surface) et suivant Q_z (perpendiculaire à la surface) à des échelles de distance de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. La présence d'inhomogénéités de densité électronique en surface provoque des variations de contraste qui dépendent de la morphologie et de la topographie. Le motif de diffusion donne donc des informations directes sur l'organisation nanométrique dans le plan de la surface. En variant l'angle d'incidence, on peut faire pénétrer le faisceau jusqu'à diverses profondeurs du film. L'angle d'incidence est choisi afin d'être inférieur à l'angle critique du substrat, dans notre cas le wafer de silicium. Cet angle critique, noté θ_c détermine la limite de la loi de Snell-Descartes (rappelée ici avec l'équation 2.9) pour laquelle la réflexion est totale.

$$n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2) \quad (2.9)$$

Dans le cas de la réflexion totale, l'angle θ_2 vaut 90° et donc $\sin(\theta_2) = 1$.

L'équation pour l'angle critique est alors :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.10)$$

Cette équation admet toujours un résultat pour $n_1 < n_2$ mais dans le cas inverse (dans lequel $n_1 > n_2$), il faut étudier la limite de $\arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$.

Dans le cas d'un matériau traversé par un faisceau de rayons X, l'indice de réfraction est très proche de 1 et peut s'écrire $\tilde{n} = 1 - \delta + i.\beta$, avec $\delta, \beta > 0$. En faisant un développement limité, on arrive à une expression de l'angle critique dépendant de la partie réelle δ du matériau soumis au faisceau et s'écrit[138] : .

$$\theta_c = \sqrt{2.\delta}. \quad (2.11)$$

Les valeurs des angles critiques pour le silicium et le poly(styrène) sont indiquées dans le tableau 2.1 (résultats obtenus avec les valeurs de δ et β du silicium et du poly(styrène) données par les tables de données de Henke et al. [140]). Elles permettent de déterminer la gamme d'angles à étudier pour pénétrer à travers l'ensemble du film de copolymère sans

pénétrer dans le substrat de silicium.

Tableau 2.1: Valeurs de l'angle critique pour le silicium et le poly(styrène)

Nature de la couche	Silicium	Poly(styrène)
θ_c (mrad)	4,02	2,51

Dans notre étude, la GISAXS a été utilisée afin d'étudier les arrangements périodiques de cylindres au sein de nos films de copolymères et, dans une moindre mesure, les dimensions des nanoparticules d'or piégées dans ces films. Toutes les mesures de GISAXS ont été faites au synchrotron SOLEIL, sur la ligne SIRIUS (*Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source*)[141] avec un faisceau à l'énergie 7,8-8 keV. La ligne SIRIUS est munie de détecteurs et montages permettant l'exécution de diverses techniques (GISAXS, GIXD, GIXF) sur des échantillons solides ou liquides sous atmosphère d'hélium. La gamme d'angles d'incidence étudiée (2 mrad à 4 mrad) est comprise entre les angles critiques du silicium et du poly(styrène). L'analyse des données structurales à partir des résultats de GISAXS a été effectuée en utilisant le logiciel FitGISAXS et les modèles développés par Babonneau [142].

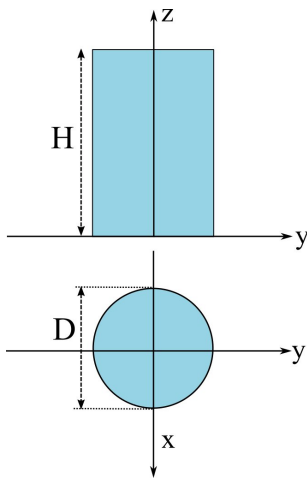


Figure 2.7: Forme des cylindres

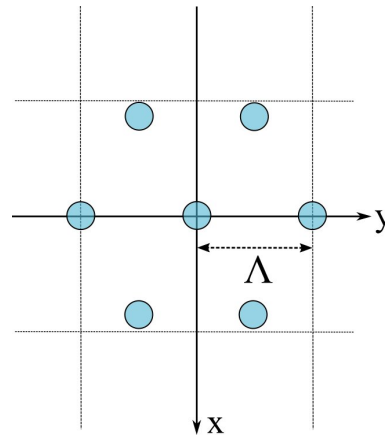


Figure 2.8: Modèle Paracrystal 2D-hex pour un arrangement hexagonal

Le logiciel FitGISAXS permet de modéliser diverses structures de films afin d'analyser les données de GISAXS. Dans notre cas, à savoir l'étude d'arrangements périodiques de cylindres de PVP perpendiculaires au substrat, le modèle utilisé est le modèle *Paracrystal 2D-hex* (cf. Figure 2.8), utilisant la théorie du para-cristal 2D[143] en prenant en compte un arrangement hexagonal des cylindres. Le facteur de structure correspondant à un

arrangement hexagonal est le suivant[142] :

$$S(q_{\parallel}) = \prod_{k=x,y} \frac{1 - \exp(-q_{\parallel}^2 \cdot \sigma^2) \cdot \exp(-2 \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda_0})}{1 - 2 \cdot \exp(-\frac{1}{2} \cdot q_{\parallel}^2 \cdot \sigma^2) \cdot \exp(-\frac{\Lambda}{\Lambda_0}) \cdot \phi_k + \exp(-q_{\parallel}^2 \cdot \sigma^2) \cdot \exp(-2 \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda_0})} \quad (2.12)$$

où Λ est le paramètre de maille (défini dans la figure 2.8) ; Λ_0 est la longueur de corrélation prenant en compte les effets de taille finie ; σ est la déviation standard pour Λ ; $\phi_x = \cos(Q_x \cdot \Lambda_y \cdot \frac{\sqrt{3}}{2})$ et $\phi_y = \cos(Q_y \cdot \Lambda_y)$.

L'ajustement des données GISAXS selon ce modèle, pour des arrangements hexagonaux de cylindres perpendiculaires au substrat, est opéré en faisant varier les paramètres D , $\frac{\Lambda}{D}$, $\frac{H}{D}$ et σ . La polydispersité des dimensions des cylindres, $N(D)$, peut également être simulée par une fonction gaussienne dépendant du diamètre D des cylindres ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics structuraux, selon l'équation 2.13. La prise en compte de cette polydispersité permet une modélisation plus réaliste de la structure.

$$N(x) = \frac{1}{\eta \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(x - D)^2}{2 \cdot \eta^2}\right] \quad (2.13)$$

avec $\eta = \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)}}$, où FWHM est la largeur à mi-hauteur des pics structuraux (*Full Width at Half-Maximum*, en anglais)

Suivant le même principe que la GISAXS mais pour des angles 2θ plus grands, la diffusion des rayons X aux grands angles en incidence rasante (*Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)* ou *Grazing-Incidence X-ray Diffraction (GIXD)*, en anglais) permet de sonder l'organisation à l'échelle atomique et ainsi étudier la structure cristallographique des nanostructures. Quand l'angle incident (α_{inc}) et l'angle réfléchi (α_f) sont très petits, le plan de diffusion est quasiment parallèle à la surface et les structures de diffusion lui sont perpendiculaire. On peut alors obtenir la périodicité des matériaux cristallins parallèlement à la surface[138].

Au cours de notre projet, nous avons également réalisé les analyses de GIXD sur la ligne SIRIUS du synchrotron de SOLEIL, afin de déterminer la présence et l'orientation de nanoparticules d'or métalliques au sein de films de copolymères à blocs.

2.6 Traitement par ultrasons

Plusieurs travaux ont montré l'usage du traitement par ultrason pour la synthèse de nanoparticules d'or en milieu aqueux[144, 145].

Le procédé du bain à ultrasons repose sur l'effet mécanique d'ondes sonores. Dans une cuve remplie d'eau, est immergé le flacon contenant la solution. Après mise en marche du dispositif, l'énergie électrique induit l'oscillation de transducteurs piézoélectriques qui génère des ondes ultrasons. Ces ondes génèrent à leur tour des bulles microscopiques

par phénomène de cavitation qui implosent au niveau de l'échantillon traité provoquant le nettoyage mécanique, l'accélération du mélange de la solution ou la dissolution des solides[146, 147]. Ce même phénomène de cavitation provoque également la formation d'espèces réactives et la réduction des ions métalliques[148, 149].

Durant notre projet, deux bains à ultrasons ont été utilisés : un bain de type Elmasonic P30H au LIONS et un bain de type Fisherbrand FB11201 au CRPP. Dans les deux cas, les dispositifs ont opéré à 37 kHz et 100 W.

Dans cette étude, nous avons utilisé le traitement par ultrasons pour à la synthèse de nanoparticules d'or. Ces travaux sont décrits au chapitre 4.

2.7 Fabrication de films par *spin-coating*

Le *spin-coating* (ou "méthode de dépôt à la tournette", en français) est une technique très courante pour le dépôt homogène de films de polymères ou de matériaux hybrides sur une substrat[150]. Il existe d'autres techniques de dépôt[151] telles que le *dip-coating* ("dépôt par trempage")[152, 153] ou le *spray-coating* ("dépôt par pulvérisation")[154]. Dans notre étude, nous avons utilisé le *spin-coating* pour déposer nos films de copolymères avec et sans nanoparticules d'or sur des substrats de silicium et de verre. Son principe consiste à déposer un excès de solution de polymère ou d'hybride sur un substrat puis de procéder à la rotation rapide de ce substrat de manière à étaler la solution à sa surface par force centrifuge en éliminant l'excès. Le film se forme alors par évaporation du solvant. Cette opération se déroule en quatre étapes (cf. Figure 2.9) :

1. dépôt de la solution : quelques gouttes de solution de polymère en solvant (organique ou aqueux) sont déposées sur un substrat solide (dans notre cas, un wafer de silicium ou une lame de verre) au plus près de l'axe de rotation
2. début de la mise en rotation : le substrat maintenu par aspiration accélère en suivant une rampe d'accélération pré-définie qui provoque l'écoulement du liquide vers la bordure extérieure du substrat sous l'action de la force centrifuge
3. rotation constante : après la phase d'accélération, la vitesse de rotation se stabilise, ce qui permet l'éjection du liquide en surplus
4. formation du film : suite à l'élimination du solvant, la concentration en polymère augmente jusqu'à la formation d'un film solide

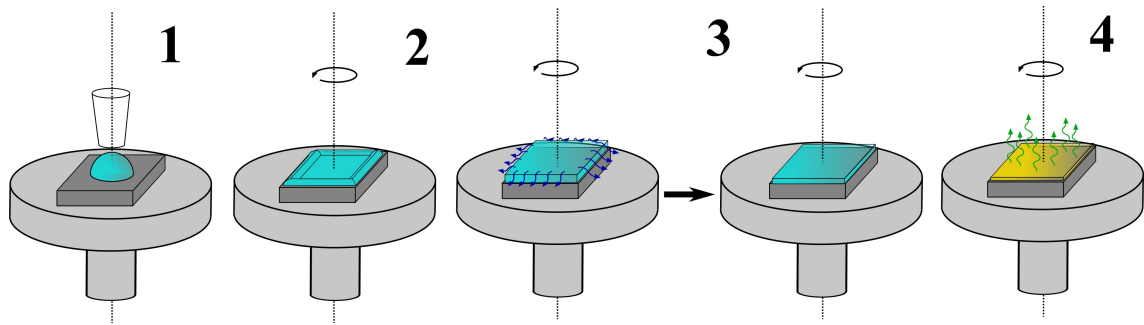


Figure 2.9: Schémas représentant les quatre étapes du dépôt par spin-coating

Deux gammes de paramètres influencent l'épaisseur, la rugosité et la morphologie des films obtenus : les paramètres propres à la solution (viscosité, concentration, volatilité du solvant, nature du polymère en solution) et les paramètres de spin-coating (rampe d'accélération, vitesse et temps de rotation, volume déposé)[155, 156]. Ces paramètres doivent être connus et contrôlés pour chaque échantillon de manière à obtenir une reproductibilité et un contrôle des films formés.

Trois *spin-coaters* ont été utilisés au cours de notre projet : un Spin 150 (SPS) et un CT60 (Karl Suss) au LIONS, et un SCS G3-B Spin-Coater au CRPP. Dans le cas de nos échantillons, les conditions expérimentales sont les suivantes (et les mêmes quelque soit le spin-coater utilisé) :

- temps de rotation : 60 sec
- vitesse de rotation : 2000 rotation par minute (rpm)
- accélération : 666 rpm/sec

Les dépôts ont été réalisés principalement sur des wafers de silicium préalablement nettoyés au plasma d'oxygène ou par UV-ozone et certains sur des lames de verre et lamelles d'ACLAR ayant subi le même traitement.

2.8 Mesure d'angle de contact

La mesure d'angle de contact est une technique utilisée afin de déterminer le mouillage d'un liquide sur une surface[157, 158]. Elle consiste à déposer une goutte du liquide choisi sur la surface étudiée. Une caméra située à l'exacte hauteur du substrat enregistre la forme de la goutte lors de son étalement sur la surface de manière à obtenir une mesure dynamique de l'angle de contact.

À partir de ces données, on peut mesurer plusieurs angles : l'angle de contact à l'équilibre, qui est l'angle que forme la goutte par rapport au substrat quand elle est à l'équilibre sur

la surface ; l'angle d'avancée, observé au moment du dépôt de la goutte et correspondant au mouillage quand la goutte grossit à la surface avant l'équilibre ; et l'angle de recul, qui se mesure lorsqu'on aspire la goutte. Les deux derniers angles sont des angles mesurés en dynamique, quand le système est hors-équilibre (cf. Figure 2.10).

Dans notre étude, nous avons utilisé des mesures d'angle de contact pour étudier l'hydrophilie et l'hydrophobie de nos substrats (wafers de silicium, lames de verre) en déposant une goutte d'eau. Seul l'angle à l'équilibre a été étudié.

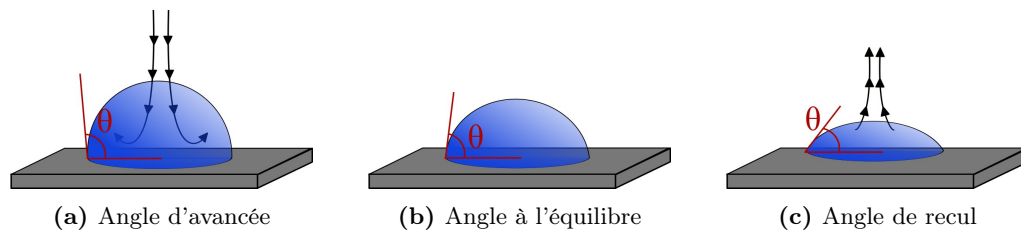


Figure 2.10: Illustrations des différents angles de contact : les angles d'avancée et de recul (dynamique), et l'angle de contact à l'équilibre

2.9 Nettoyages chimiques

2.9.1 Nettoyage RCA1

Lors de la préparation de films, la propreté du substrat sur lequel est fait le dépôt est capitale. Afin de s'assurer de cette propreté de surface, un nettoyage acide est souvent opéré[159]. Le nettoyage dit "RCA1" (car développé par la *Radio Corporation of America*) consiste en un mélange d'une solution d'ammoniaque (NH_3) avec une solution aqueuse de peroxyde d'oxygène (H_2O_2) dans les proportions $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ 5/1/1, dans lequel est immergé le substrat de silicium. Le mélange est chauffé à $80\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'activer l'ammoniaque qui va décaper la surface du substrat, éliminant toute impureté organique. Un rinçage à l'eau distillée est ensuite opéré afin d'éliminer toute trace d'ammoniaque et les substrats ainsi nettoyés sont conservés dans un récipient fermé, contenant de l'eau distillée, de l'éthanol ou du méthanol selon les usages.

Au cours de nos travaux, ce traitement a été utilisé, tant dans un but de nettoyage des substrats que pour obtenir des substrats de silicium hautement hydrophiles.

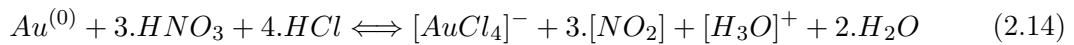
2.9.2 Nettoyage à l'eau régale

La verrerie ayant servi à contenir les nanoparticules d'or nécessite un nettoyage spécifique à l'aide d'une solution d'eau régale (également appelée sous sa dénomination latine *aqua regia*).

Historiquement, l'eau régale est le premier mélange découvert capable de dissoudre les métaux dits "nobles" tels que l'or et l'argent, d'où son nom de "régale" ("royale"). Son invention fut faite dans le cadre de recherches alchimiques ayant pour but de former la fameuse pierre philosophale, la dissolution de l'or étant supposée permettre de capturer son "essence" afin d'en transférer les propriétés (inaltérabilité, richesse, ...) à d'autres matières ou êtres.

Elle consiste en un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique en proportions 3:1 en volume. Ce mélange est préparé sous faible agitation, dans un bain glacé : l'acide chlorhydrique est ajouté en douceur à l'acide nitrique sous sorbonne afin d'éviter la propagation des gaz acides (oxychlorure d'azote (NOCl) et dichlore (Cl₂)) formés durant la réaction. La solution est laissée au repos sous sorbonne une heure avant utilisation.

La dissolution de l'or se fait suivant l'équation 2.14.



L'aqua regia se décompose au cours du temps sous forme de NOCl_(g) et de Cl_{2(g)} et perd ses propriétés de dissolution des métaux nobles. Cela se traduit par une perte de sa couleur rouge-orange et il convient donc d'en préparer régulièrement.

2.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différents instruments et techniques utilisés dans nos manipulations expérimentales. Dans un premier temps, nous avons expliqué le fonctionnement des techniques d'étude de la morphologie et de la structure des films nanocomposites et des solutions de nanoparticules, notamment les diverses techniques de microscopie (TEM, AFM, ...). Puis, nous avons discuté du principe des techniques reposant sur les interactions entre une onde lumineuse et l'échantillon, que cela soit par spectroscopie ou par diffusion des rayons X. Chaque technique a été amplement utilisée au cours de ce projet afin de caractériser la morphologie et la structure (en surface mais également interne) des films de nanocomposites de copolymères à blocs contenant des nanoparticules, ainsi que leurs propriétés optiques. Enfin, nous avons présenté les méthodes de préparation des matériaux, en commençant par la synthèse de nanoparticules d'or via un traitement aux ultrasons. Les procédés de préparation des films hybrides par dépôt par spin-coating, et de traitement et caractérisation du substrat ont également été abordés. Ces techniques présentées, le chapitre suivant résume les résultats obtenus concernant le contrôle et la caractérisation de la morphologie de films de copolymères à blocs en l'absence de nanoparticules d'or.

Chapitre 3

Préparation et caractérisation de films de copolymères auto-assemblés

3.1 Introduction

L'organisation contrôlée des copolymères à blocs constitue l'épine dorsale de ce projet. C'est par sa maîtrise qu'il sera possible de confiner, d'organiser, d'aligner les nanoparticules d'or qui permettront d'obtenir les matériaux optiques désirés. Dans ce chapitre, nous parlerons donc des copolymères à blocs s'organisant en cylindres et les paramètres sur lesquels jouer afin de les orienter perpendiculairement ou parallèlement au substrat. La littérature offre un panel de techniques pour jouer sur l'orientation des domaines de copolymères[92, 160–162], telles que le traitement de surface[92], l'addition d'un homopolymère[163, 164] ou l'usage de nanoparticules organiques[114] pour guider l'orientation de films de copolymère plus ou moins épais. Dans notre étude, nous parlerons plus particulièrement du rôle du solvant et des techniques de recuit dans les vapeurs de solvant. La caractérisation des morphologies de nos films sera également traitée à travers l'utilisation de plusieurs techniques décrites dans le chapitre 2, et notamment l'usage de la GISAXS.

3.2 Orientation des cylindres de copolymère

3.2.1 Effet du traitement de surface

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.4.2.3 du chapitre 1, le traitement de surface est une méthode classique afin de contrôler l'orientation de films minces de copolymères à blocs. En particulier, plusieurs articles de la littérature mentionnent cette méthode[88, 90, 91] comme un moyen de guider l'orientation de cylindres pour les films de poly(styrène)-*block*-poly(vinylpyridine) (PS-*b*-PVP). Il est en effet possible d'atteindre une énergie de surface neutre pour les deux blocs du copolymère à travers un traitement du substrat prenant en compte la nature hydrophobe du poly(styrène) et celle plus hydrophile de la poly(vinylpyridine). Dans cette partie, nous avons fait varier l'énergie de surface du substrat afin de déterminer un état d'équilibre pour les cylindres perpendiculaires au substrat.

3.2.1.1 Préparation des substrats

Afin de vérifier le rôle du traitement de surface, nous avons préparé des solutions de PS₂₇-*b*-P2VP₇ (≈ 1,5 wt%) dans du chloroforme (CHCl₃) et de PS₁₃₅-*b*-P2VP₅₃ (≈ 1,5 wt%) dans du THF. Des wafers de silicium présentant une haute (hydrophiles) ou une basse (hydrophobes) énergie de surface ont été ensuite préparés comme suit.

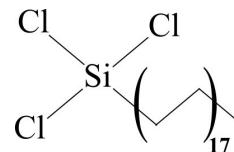


Figure 3.1: Formule du trichloro(octadécyl)silane (OTS)

- Les substrats hydrophiles ont été préparés par traitement RCA1, comme expliqué au paragraphe 2.9.1 du chapitre 2. Ce traitement acide décapant forme des groupements Si-OH en surface du wafer, augmentant l'hydrophilie de la surface.
- Les substrats hydrophobes ont, eux, subi un traitement de silanisation. Après nettoyage du substrat, ils sont immergés dans un flacon contenant une solution de trichloro(octadécyl)silane (OTS) (2 mM) dans l'octane, sous atmosphère inerte, pendant une nuit. Le substrat est ensuite lavé au chloroforme et séché avant utilisation. La silanisation conduit à la formation de ponts Si-O-Si en surface du substrat sur lequel s'attachent des chaînes alkyles qui le rendent hydrophobe

L'état de surface des substrats a été vérifié par mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau (cf. Section 2.8 du chapitre 2), dont les valeurs sont montrées dans le tableau 3.1. Comme attendu, les wafers hydrophiles ont un angle de contact très faible tandis que les surfaces hydrophobes ont un angle de contact supérieur à 90 °. Les solutions de copolymères à blocs ont ensuite été déposées sur ces substrats par spin-coating et les films obtenus ont été laissés à sécher sous vide durant une nuit.

Tableau 3.1: Angle de contact pour les wafers hydrophiles et hydrophobes

Nature de la surface	Angle de contact à l'équilibre (°)
Hydrophile	15 ± 5
Hydrophobe	110 ± 5

3.2.1.2 Résultats

La figure 3.2 confirme l'influence de l'état de surface sur l'orientation des cylindres de poly(vinylpyridine). On constate que, dans le cas du PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ dissous dans le tétrahydrofurane, on a une orientation des cylindres perpendiculairement au substrat quand celui-ci présente une haute énergie de surface. Cependant, cette préparation n'est pas idéale car l'épaisseur du film est très inhomogène. De plus, l'organisation hexagonale n'est pas parfaite avec seulement 52% des cylindres ayant six voisins (statistique effectuée sur 50 cylindres). Quand le dépôt est effectué sur un substrat présentant une plus faible énergie de surface (substrat hydrophobe), on ne retrouve pas cette orientation perpendiculaire mais plutôt une orientation parallèle au substrat sous la forme de rangées de cylindres courts, parfois repliés sur eux-même.

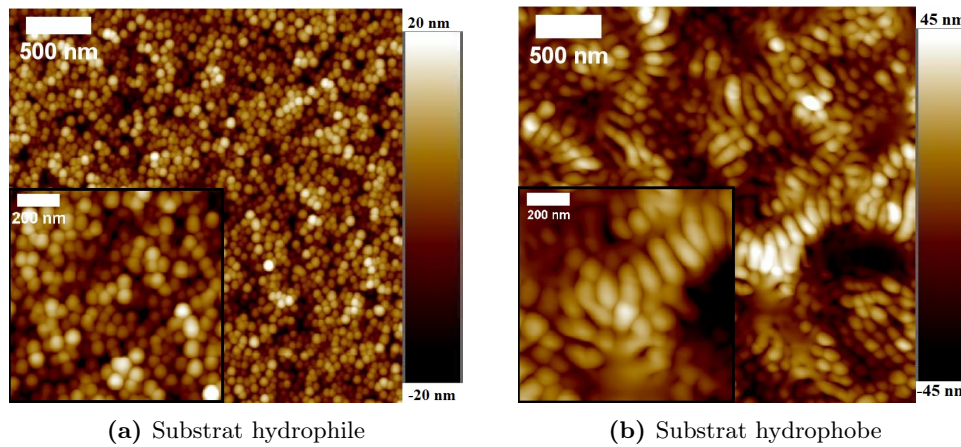


Figure 3.2: Images AFM en topographie pour des films de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{53}}$ déposés dans le THF sur des substrats hydrophile et hydrophobe. L'épaisseur des films est de 100 nm environ

Cependant, on peut noter que dans le cas d'un film de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_{4VP_7}$ dissous dans le chloroforme, la nature de l'état de surface du substrat n'influence aucunement l'organisation des domaines PVP en cylindres toujours perpendiculaires au substrat (cf. Figure 3.3).

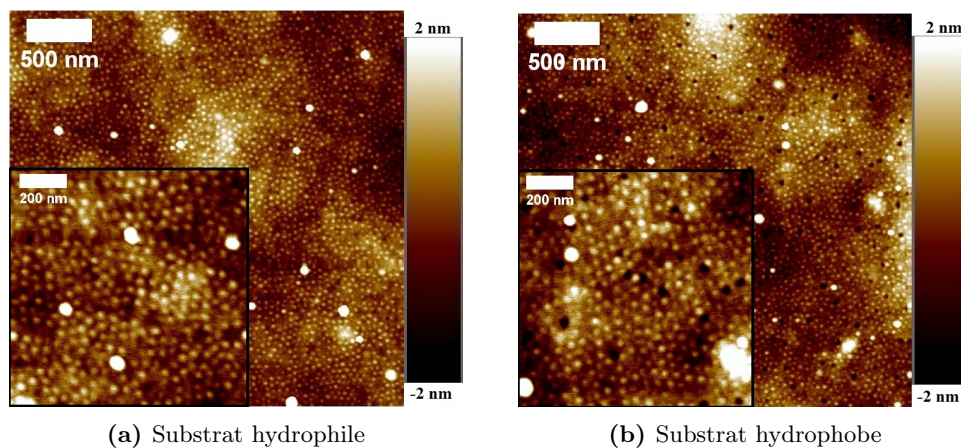


Figure 3.3: Images AFM en topographie pour des films de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_{4VP_7}$ déposés dans le chloroforme sur des substrats hydrophile et hydrophobe. L'épaisseur des films est de 250 nm environ

Le solvant utilisé pour le dépôt a aussi une influence sur l'orientation des cylindres. Dans le cas du THF, on se retrouve dans le cas d'un état hors de l'équilibre thermodynamique comme présenté au paragraphe 1.4.2.3 du chapitre 1 où le solvant est quasiment neutre et permet de figer un état métastable indépendamment de l'énergie de surface. Cet effet de

solvant est traité dans les parties suivantes (cf. Paragraphes 3.2.2 et 3.2.2.4) et constitue la méthode principale d'orientation utilisée au cours de nos travaux.

3.2.2 Effet du solvant

En effet, une autre manière d'orienter les cylindres perpendiculairement au substrat peut se faire en jouant sur l'effet induit par l'évaporation du solvant au cours du dépôt. Cette méthode permet de s'affranchir des techniques de recuit thermique souvent utilisées pour atteindre l'équilibre thermodynamique et néfastes à la stabilité des nanoparticules d'or que nous tenterons d'insérer au sein des structure de copolymère. L'évaporation permet de figer la structure dans un état métastable dont l'orientation dépend de la neutralité du solvant vis-à-vis des blocs du copolymère ainsi que de la vitesse de la vitesse d'évaporation du solvant. Le choix d'un solvant adapté permet donc d'obtenir un système hors-équilibre orienté perpendiculairement, dans un état métastable. Il en découle que le dépôt peut se faire sur divers types de surfaces (wafer de silicium, lame de verre, eau, couche de PDMS, ...) en conduisant toujours à une orientation de cylindres perpendiculaire au substrat. De plus, l'effet de solvant permet d'orienter les films sur de plus larges épaisseurs de film que les effets d'énergie de surface, limités à des films très minces. La contrepartie est que le système peut être déstabilisé par un trop grand apport d'énergie (chauffage du film, par exemple) ou un traitement affectant les blocs du copolymère.

Pour orienter les cylindres perpendiculairement au substrat, différents solvants ont été utilisés, en suivant les travaux de Yin et al. [95] et de Park et al. [94] qui ont étudié l'orientation de films de copolymères de morphologie cylindrique avec différents solvants. Un point récurrent de leurs études est que le solvant utilisé doit être le plus neutre possible vis-à-vis des deux blocs constituant le copolymère.

3.2.2.1 Paramètre d'interaction solvant-polymère

La solubilité des différents blocs dans plusieurs solvants a été étudiée en considérant la valeur des paramètres d'interaction solvant-polymère, qui conditionnent[165] le comportement des blocs dans les films déposés et qui sont définis en première approximation grâce aux coefficients de solubilité d'Hildebrand δ_i selon l'équation 3.1. On considère que pour une valeur de $\chi < 0,5$, la solubilité est totale.

$$\text{Paramètre d'interaction solvant-polymère : } \chi = 0,34 + \frac{V_1}{R.T} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.1)$$

où V_1 est le volume molaire de solvant en cm^3 ; R , la constante des gaz parfaits (égale à $8,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; T , la température en K ; et δ_1 et δ_2 , les coefficients de solubilité respectifs du solvant et du polymère,.

Le tableau 3.2 récapitule les valeurs des coefficients de solubilité des différents solvants et polymères utilisés dans cette étude. La température d'ébullition de chaque solvant est également indiquée : plus loin dans cette étude nous étudierons les mélanges de solvants et, selon Park et al. [94], de trop grandes différences de température d'ébullition entre les différents solvants constituant le mélange peuvent avoir une influence sur l'évaporation lors du dépôt du film et modifier la morphologie adoptée par le copolymère à blocs.

Tableau 3.2: Paramètre de solubilité pour chacun des solvants et polymères considérés

<i>Paramètre de solubilité et température d'ébullition des solvants</i>				
Solvant	CHCl ₃	EtOH	Toluène	THF
δ (MPa ^{-$\frac{1}{2}$})	19,0	26,0	18,2	19,4
θ°_{vap} (°C)	61	78	111	66
<i>Paramètre de solubilité et T_g des polymères</i>				
Polymère	PS	P2VP	P4VP	
δ (MPa ^{-$\frac{1}{2}$})	18,2	25,0[166]	22,2[94]	
T_g (°C)	100	90[167]	144[167]	

À partir de ces valeurs, il est possible de calculer le paramètre d'interaction solvant-polymère χ . Les valeurs de χ sont répertoriées dans le tableau 3.3. On constate qu'il n'est pas possible de trouver un solvant commun, *i.e* qui ait la même affinité (même χ) avec les deux blocs, pour le PS-b-P2VP. Dans le cas du PS-b-P4VP, le chloroforme et le tétrahydrofurane sont très faiblement sélectifs, avec une légère préférence pour le poly(styrène). Cela explique donc l'orientation perpendiculaire obtenue pour les cylindres de PS₂₇-b-P4VP₇ dissous dans le chloroforme qui ne dépendait pas du traitement du substrat (cf. Figure 3.3 du paragraphe 3.2.1) : on obtient un état de cylindres perpendiculaires métastable du fait de la quasi-non-sélectivité du chloroforme pour les blocs PS et P4VP qui s'affranchit donc du traitement de surface.

Au vu de ces résultats, nous avons étudié l'effet de divers paramètres sur la morphologie des films :

- i le changement d'un solvant pour un autre ;
- ii le ratio entre les solvants dans des mélanges de solvants, tel que toluène/THF (en suivant les travaux de Park et al. [94]) ou encore CHCl₃/EtOH ;
- iii la masse moléculaire et la nature de chacun des blocs

Tableau 3.3: Paramètre d'interaction solvant-polymère pour chacun des couples

<i>Poly(styrène) (PS)</i>				
Couple	CHCl ₃ -PS	EtOH-PS	Toluène-PS	THF-PS
χ	0,36	1,78	0,34	0,39
<i>Poly(2-vinylpyridine) (P2VP)</i>				
Couple	CHCl ₃ -P2VP	EtOH-P2VP	Toluène-P2VP	THF-P2VP
χ	1,51	0,36	2,33	1,37
<i>Poly(4-vinylpyridine) (P4VP)</i>				
Couple	CHCl ₃ -P4VP	EtOH-P4VP	Toluène-P4VP	THF-P4VP
χ	0,67	0,68	1,03	0,60

3.2.2.2 Effet de la nature du solvant

Tout d'abord, nous avons étudié le dépôt d'une solution de PS₄₈-b-P4VP₂₅ dans différents solvants sur un wafer de silicium. Les solvants étudiés sont le toluène, le tétrahydrofurane et le chloroforme.

La figure 3.4 montre les images AFM en topographie et en phase de films de PS₄₈-b-P4VP₂₅ déposés dans les divers solvants sus-nommés. On constate une différence flagrante d'organisation.

Les cylindres sont visibles dans tous les cas de dépôt. Dans le cas du toluène, leur disposition est désordonnée, tandis que dans le cas du tétrahydrofurane et du chloroforme on a une orientation préférentielle : plutôt parallèles au substrat dans le cas du THF ; perpendiculaires dans le cas du chloroforme. On peut cependant noter que l'orientation perpendiculaire obtenue dans le cas d'un dépôt dans le chloroforme est partielle, ce qui peut correspondre au fait que le chloroforme n'est pas totalement non-sélectif pour les deux blocs (cf. Paragraphe 3.2.2.1, Tableau 3.3). La masse moléculaire des deux blocs influence l'effet du solvant dans cette orientation, comme il sera montré au paragraphe 3.2.2.4, ce qui explique les différences observées entre le dépôt du PS₂₇-b-P4VP₇ (Figure 3.3) et celui du PS₄₈-b-P4VP₂₅ (Figure 3.4a) dans le chloroforme.

3.2.2.3 Effet des proportions dans un mélange de solvants

Dans un second temps, nous avons étudié divers mélanges de solvants afin d'obtenir une solution qui ait le moins d'affinité pour l'un des deux blocs du copolymère. Pour ce faire, des solutions de PS₂₇-b-P4VP₇ dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (3 wt%) ont été

préparées en faisant varier le ratio volumique toluène/THF. La figure 3.5 montre l'évolution de la topographie de surface des films en fonction du rapport toluène/tétrahydrofurane. On constate qu'il existe une gamme de ratio toluène/THF pour laquelle les cylindres s'organisent selon une orientation perpendiculaire. Cette gamme se situe entre les ratio 75/25 et 85/15. Pour des mélanges plus riches en tétrahydrofurane, les cylindres se désordonnent jusqu'à obtention de cylindres plus parallèles dans le cas du THF seul (cf. Figure 3.4c du paragraphe 3.2.2.2). Dans le cas de mélanges plus riches en toluène, les cylindres sont moins marqués comme sur la figure 3.5e et, dans le cas du toluène pur, sur la figure 3.4b (cf. Paragraphe 3.2.2.2).

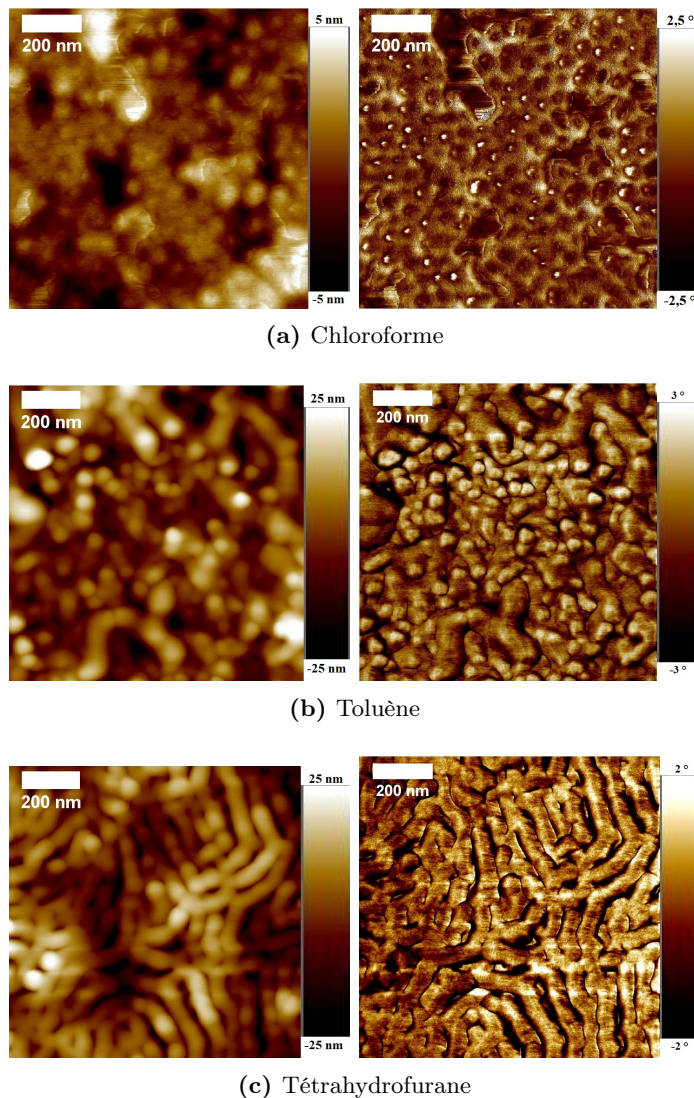


Figure 3.4: Images AFM en topographie (gauche) et en phase (droite) pour des films de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P_{4}VP_{25}$ déposés dans différents solvants. L'épaisseur de ces films est 150 nm environ

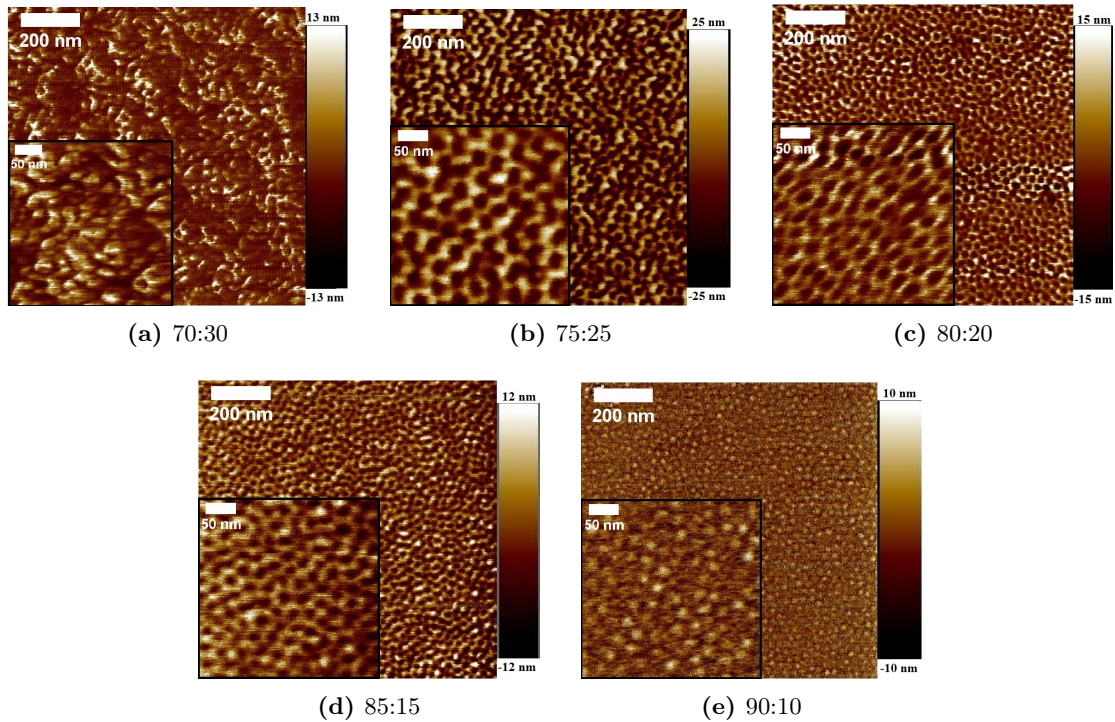


Figure 3.5: Images AFM en topographie pour des films de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_4VP_7$ d'épaisseur de 110 nm, déposés dans des mélange toluène/THF dans un ratio volumique $x:y$

3.2.2.4 Effet de la nature du copolymère

La nature du copolymère et la masse moléculaire de chacun des blocs qui le constituent a également un impact sur son organisation. Pour chacun des copolymères étudiés, nous avons déterminé les meilleures conditions de l'organisation en cylindres perpendiculaires. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.4. Pour les copolymères PS-*b*-PVP, un mélange toluène/tétrahydrofurane en proportions variables est requis pour l'organisation en cylindres perpendiculaires au substrat. À partir de ce tableau, on peut déduire que la fraction volumique de PVP (f_{PVP}) influence le mélange de solvants nécessaire pour obtenir des cylindres perpendiculaires au substrat. On peut noter la corrélation entre la fraction volumique du PVP pour chaque copolymère et le solvant nécessaire à l'obtention des cylindres perpendiculaires.

Tableau 3.4: Corrélations entre la proportion en PVP et les proportions du mélange de solvants utilisé pour obtenir l'orientation perpendiculaire

Notation	Copolymère	f_{PVP}	Proportions toluène:THF
A	PS ₂₇ -b-P4VP ₇	0,19	80:20
B	PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅	0,32	90:10
C	PS ₉₃ -b-P4VP ₃₅	0,25	80:20
D	PS ₂₅₂ -b-P4VP ₄₃	0,13	80:20
E	PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈	0,32	toluène pur
F	PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃	0,24	80:20

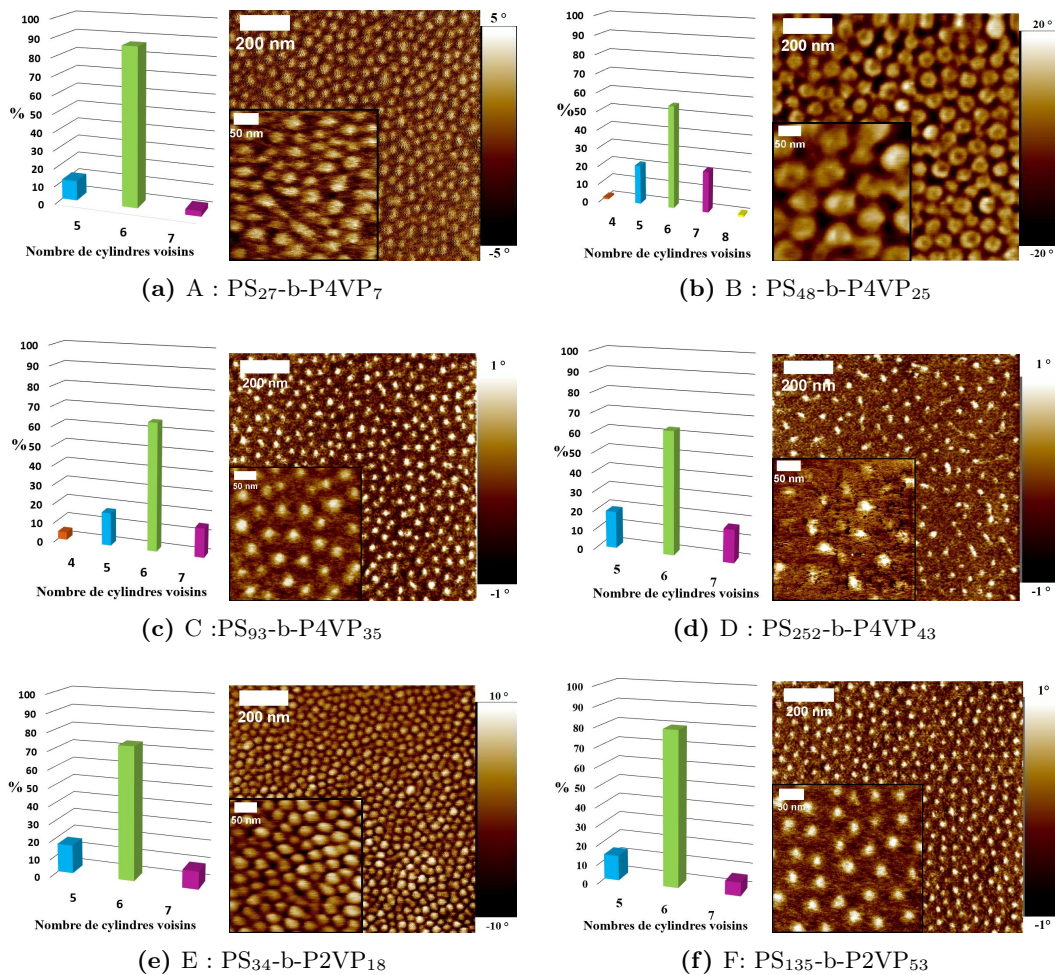


Figure 3.6: Images AFM en phase pour des films de PS-b-PVP de différentes natures et d'épaisseur de 70 nm environ, dissous dans le mélange toluène/THF adapté à l'orientation perpendiculaire, et histogrammes du nombre de voisins par cylindre correspondants

On peut voir que lorsque la proportion de PVP augmente, la quantité de tétrahydrofurane dans le mélange tol/THF diminue (cas du PS₄₈-b-P4VP₂₅ vs les autres PS-b-P4VP). La nature de la PVP (P2VP ou P4VP) n'altère pas ce résultat et on peut ajouter que la P2VP amplifie même ce phénomène en ne nécessitant plus la participation du tétrahydrofurane pour $f_{PVP} = 0,32$ (la même fraction volumique de PVP que pour le PS₄₈-b-P4VP₂₅ juste décrit).

La figure 3.6 présente les images AFM en phase de films préparés dans le solvant ou mélange de solvants le plus adapté (suivant les données du tableau 3.4) pour obtenir des cylindres perpendiculaires à la surface. Pour chaque film de copolymère, la qualité de l'organisation hexagonale 2D des cylindres a été caractérisée par décompte du nombre de plus proches voisins pour un cylindre (sur 50 cylindres).

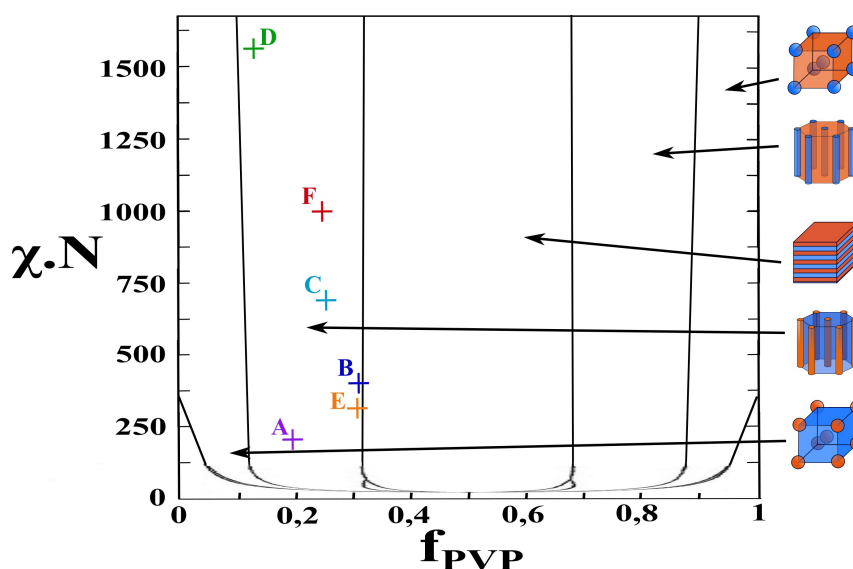


Figure 3.7: Diagramme de phases théorique des morphologies (représentées par des schémas) adoptées par un copolymère dibloc PS-b-PVP, et position des différents copolymères étudiés (suivant la notation vue dans le tableau 3.4)

On constate que la qualité de l'organisation hexagonale des cylindres dépend des masses moléculaires des blocs du copolymère. Nous avons vérifié sur le diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc la position des différents copolymères utilisés durant ce projet. Cette étude comparative est qualitative, puisque le diagramme réel du copolymère est différent du théorique, mais permet de mieux comprendre les résultats obtenus concernant l'arrangement hexagonal des cylindres. On peut ainsi voir sur la figure 3.7 que les copolymères PS₂₇-b-P4VP₇ (A), PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ (F) et PS₉₃-b-P4VP₄₃ (C) sont situés au centre de la zone de phase cylindrique. On attend donc un meilleur arrangement hexagonal que pour les autres, ce qui est vérifié par AFM (cf. Figure 3.6). À l'inverse, on attend une piètre organisation pour le PS₄₈-b-P4VP₂₅ (B), qui se positionne à la frontière avec la

morphologie lamellaire, et ceci se retrouve en AFM.

Conclusion sur l'orientation des cylindres de copolymères à blocs : Dans cette partie, nous avons déterminé les principaux facteurs influençant l'orientation de cylindres dans des films de PS-b-PVP. Le traitement de surface du substrat, le solvant utilisé pour dissoudre et déposer le copolymère et la nature même du copolymère à blocs sont les paramètres principaux. L'usage d'un traitement pour rendre la surface hydrophile ou hydrophobe a une influence sur l'orientation mais reste une technique difficile à maîtriser. De plus, on a pu voir que l'effet du traitement peut être dominé par d'autres effets de solvant et de nature du copolymère. Nous avons donc étudié l'effet du solvant utilisé pour orienter les cylindres. Il n'existe pas de solvant pur idéal pour cette orientation, aussi avons-nous opéré le mélange du toluène et du tétrahydrofurane de manière à obtenir un mélange de solvants non-sélectif pour le PS-b-PVP qui permet de diriger les cylindres perpendiculairement au substrat. La structure de film obtenue est métastable et sujette à altération sous l'effet de divers environnements, mais permet la répétabilité du procédé de dépôt sur une large gamme de substrats. Nous avons également vu que la nature du copolymère, et plus particulièrement la proportion de poly(vinylpyridine) au sein du copolymère à blocs, influence les proportions du mélange toluène/THF nécessaire pour l'orientation perpendiculaire des cylindres. À partir de ces considérations, un mélange approprié a été défini pour chaque copolymère à blocs utilisé au cours de notre étude. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.5 et seront utilisés tout au cours de nos travaux.

Tableau 3.5: Copolymères utilisés, conditions de préparation et morphologie obtenue

Copolymère à bloc	Solvant	Recuit par solvant	Orientation
PS ₂₇ -b-P4VP ₇	Toluène/THF (80:20)	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅	Toluène/THF (90:10)	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₉₃ -b-P4VP ₃₅	Toluène/THF (80:20)	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₂₅₂ -b-P4VP ₄₃	Toluène/THF (80:20)	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈	Toluène	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃	Toluène/THF (80:20)	CHCl ₃ /EtOH (10:1)	Perpendiculaire
PS ₂₅₂ -b-P4VP ₄₃	CHCl ₃	CHCl ₃	Parallèle
PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈	CHCl ₃	CHCl ₃	Parallèle
PS ₁₃₅ -b-P2VP ₄₃	CHCl ₃	CHCl ₃	Parallèle

3.3 Traitements post-dépôt

Comme nous l'avons vu durant la première partie, l'organisation de films de copolymères à blocs en films constitués de cylindres perpendiculaires au substrat présente de nombreuses subtilités. Plusieurs traitements post-dépôt permettent de faciliter l'obtention de matériaux mieux définis et plus reproductibles. C'est ce que nous allons présenter dans cette partie.

3.3.1 Effet de l'alignement par solvant

Un des procédés les plus couramment utilisés dans la préparation de films de copolymères à blocs est la technique de recuit. Cette technique consiste à chauffer un film de copolymère déposé sur un substrat de manière à dépasser la température de transition ordre-désordre (cf. Paragraphe 1.4.2.1 du chapitre 1) et ainsi atteindre l'équilibre de séparation de phases lorsque le film est refroidi. Ce procédé peut être opéré en imposant une température au film, dans un four par exemple : c'est le recuit thermique (*thermal annealing*, en anglais). On peut aussi réaliser ce recuit en enfermant le film de copolymère dans un conteneur saturé en vapeurs d'un certain solvant : c'est le recuit par solvant (*solvent annealing*, en anglais)[168, 169]. Les vapeurs vont gonfler les blocs du copolymère en fonction de leur affinité avec le solvant choisi, permettant la diffusion et l'organisation des phases[93, 170]. Dans notre projet, seul l'effet du recuit par solvant a été étudié. Ce type de procédé de recuit par solvant a abondamment été traité dans la littérature pour les copolymères à blocs de type PS-*b*-PVP[171–173], ce qui en facilite l'usage et l'adaptation.

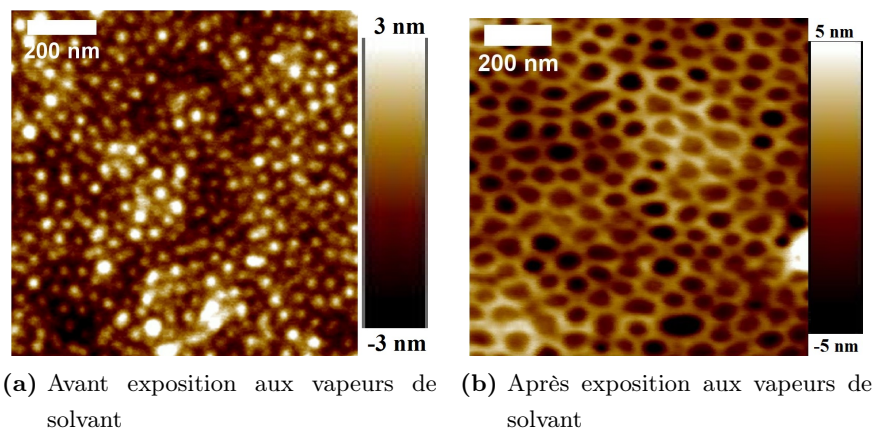


Figure 3.8: Images AFM en topographie pour un film de $PS_{93}\text{-}b\text{-}P_4VP_{35}$ organisé en cylindres perpendiculaires avant et après alignement dans des vapeurs d'un mélange $CHCl_3/EtOH$ (10:1 en volume). L'épaisseur du film est de 50 nm

De plus, dans le cas de notre orientation perpendiculaire métastable (cf. Paragraphe

3.2.2.3), l'idée n'est pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique, qui détruirait l'orientation des cylindres, mais de favoriser leur alignement grâce à l'évaporation des vapeurs qui gonflent le film. Nous parlerons donc plus d'un alignement par solvant que d'un recuit.

Dans cette étude, deux types de solvants ou mélanges de solvants ont été utilisés : le chloroforme pur et le mélange chloroforme/éthanol (10:1 en volume), en suivant les travaux de [95]. L'alignement par solvant a été réalisé sur des films de PS-*b*-P4VP déposés à partir d'une solution dans le chloroforme et dans un mélange toluène/tétrahydrofurane qui constituent des solvants quasi-non-sélectifs pour les copolymères PS-*b*-PVP (cf. Tableau 3.3). Dans un premier temps, un film de cylindres perpendiculaires au substrat préparé par déposition d'une solution de PS₉₃-*b*-P4VP₃₅ dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (80:20 en volume) a été exposé à des vapeurs d'un mélange chloroforme/éthanol (10:1 en volume) durant 1 minute. Il est ensuite sorti du milieu saturé et laissé sous vide une nuit. Le changement de couleur du film lors de sa sortie des vapeurs de solvant caractérise l'évaporation du solvant et la structuration du film, et est instantané. La figure 3.8 montre l'effet de l'alignement par solvant qui améliore la séparation de phases des deux blocs avec des domaines mieux définis en topographie. La saturation en solvant du milieu provoque également le gonflement du poly(styrène) et, dans une moindre mesure de la poly(vinylpyridine), ce qui se traduit par une inversion de la topographie de surface : ce ne sont plus les cylindres de PVP qui ressortent en topographie mais la matrice PS. On peut noter que dans ce cas, le recuit n'améliore pas l'orientation perpendiculaire des cylindres : quand certains cylindres parallèles au substrat sont présents parmi les cylindres perpendiculaires, ils conservent leur orientation après le recuit par solvant.

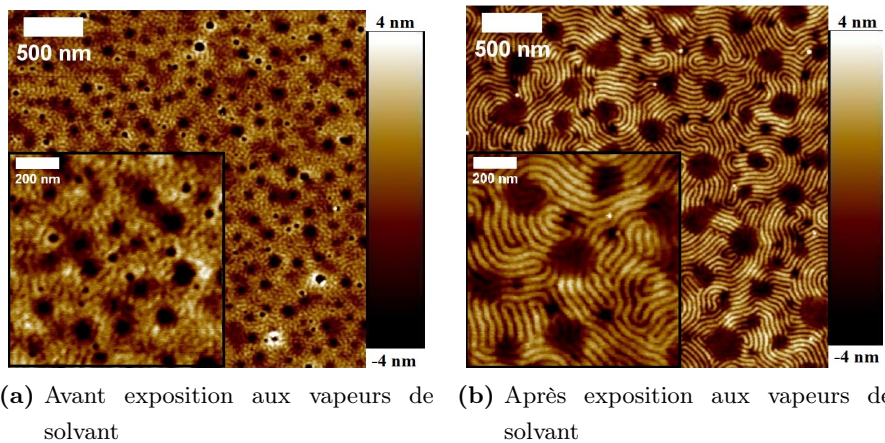


Figure 3.9: Images AFM en topographie pour un film de PS₃₄-*b*-P2VP₁₈ d'une épaisseur de 65 nm présentant une structure a/ désorganisée avant exposition aux vapeurs de CHCl₃ et b/ organisée en cylindres parallèles au substrat après ce traitement par solvant

Dans ce cas, l'alignement est opéré par l'évaporation du mélange de solvant qui dirige

les cylindres. Le mélange $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ constitue un mélange non-sélectif et a le même effet que le mélange toluène/THF utilisé pour le dépôt du film, à savoir l'orientation des cylindres perpendiculairement au substrat, dans un état métastable.

De manière similaire, un film de $\text{PS}_{34}\text{-b-P2VP}_{18}$ déposé dans du chloroforme a été soumis à des vapeurs de chloroforme pur pendant 1 minute. Si les cylindres sont totalement désorganisés lors du dépôt, on constate que le recuit dans les vapeurs de chloroforme les dirige parallèlement au substrat (cf. Figure 3.9).

Ce procédé d'alignement par solvant, aisé à mettre en œuvre, permet l'obtention de cylindres perpendiculaires ou parallèles au substrat avec une microséparation de phase bien définie. Il sera appliqué systématiquement dans la suite de nos travaux. Le tableau 3.5 résume également ces résultats pour la liste de copolymères à blocs étudiés.

3.3.2 Formation de pores

À partir de films de copolymères à blocs organisés en cylindres, il est possible d'obtenir des membranes poreuses, en évitant les cylindres par traitement plasma[174] ou par procédé chimique. Plusieurs études[95, 175–177] portent sur la formation de membranes poreuses à partir de films de PS-b-PVP organisés en cylindres perpendiculaires par gonflement du PVP constituant les cylindres, en l'immergeant dans un solvant très sélectif pour ce bloc tel que l'éthanol ou l'eau. Ce procédé est appelé "reconstruction de surface". Les chaînes de poly(vinylpyridine) se séparent les unes des autres sous l'effet du gonflement et vont se plaquer sur les parois de poly(styrène) lorsque le film est séché sous vide, laissant l'espace libre au travers du film[95] (cf. Figure 3.10).

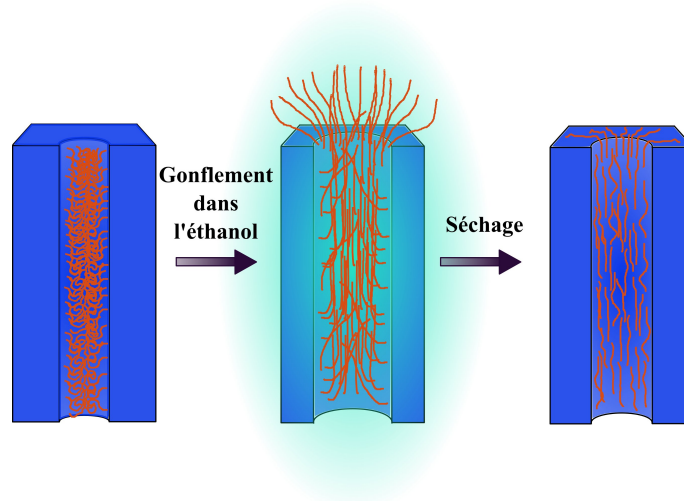


Figure 3.10: Schéma du mécanisme de reconstruction de surface : les chaînes de PVP se gonflent durant l'immersion dans l'éthanol et vont se plaquer sur les parois des pores lors de son évaporation

Pour certains aspects de nos travaux, détaillés dans le chapitre 5, nous avons eu recours à cette technique pour former des pores dans nos films.

3.3.2.1 Essai de reconstruction de surface

Des films de PS_{34} - b - $P4VP_{18}$ déposés dans du toluène et organisés en cylindres perpendiculaires ont été immergés dans une solution d'éthanol durant 1 heure afin de former les pores dans la matrice de PS. Cependant, comme le montrent les images AFM en topographie de la figure 3.11, l'organisation des cylindres est perdue. Ce phénomène est supposé provenir de l'association du gonflement des domaines PVP avec l'état métastable des cylindres : en gonflant, les cylindres destructurent l'ensemble du film et se retrouvent désorganisés (cf. 3.11b).

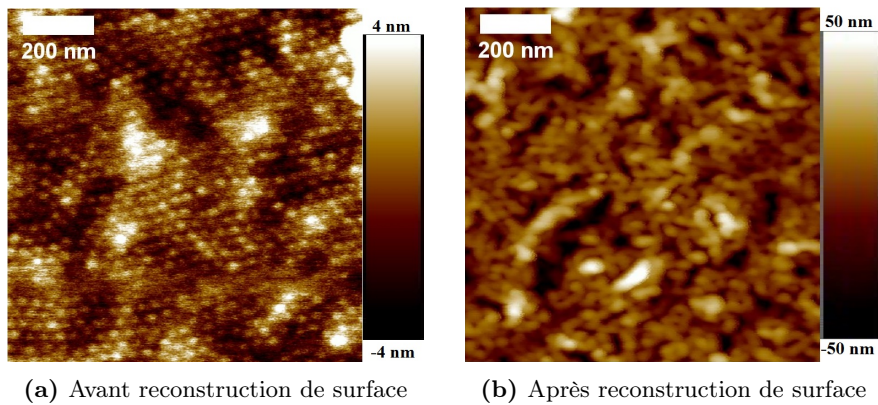


Figure 3.11: Images AFM en topographie pour un film de PS_{34} - b - $P2VP_{18}$ d'une épaisseur de 45 nm organisé en cylindres perpendiculaires avant et après immersion dans l'éthanol

3.3.2.2 Réticulation du poly(styrène) et nouveaux essais

Afin d'éviter cette désorganisation du film, nous avons opté pour une réticulation du poly(styrène). Le poly(styrène), en effet, peut être réticulé sous l'effet d'une irradiation UV prolongée, même sans agent réticulant[178]. L'idée, dans notre cas, est de "figer" la matrice de poly(styrène) de nos films de manière à piéger les cylindres dans leur configuration perpendiculaire au substrat. Ainsi, la restructuration de la morphologie lors du gonflement du PVP est limitée et les chaînes de PVP se déploient le long des cylindres pour ressortir à la surface du film. La figure 3.12 montre la conservation du réseau de cylindres perpendiculaires après la réticulation du PS et, surtout, la formation de pores perpendiculaires au substrat après immersion dans l'éthanol durant 1 heure.

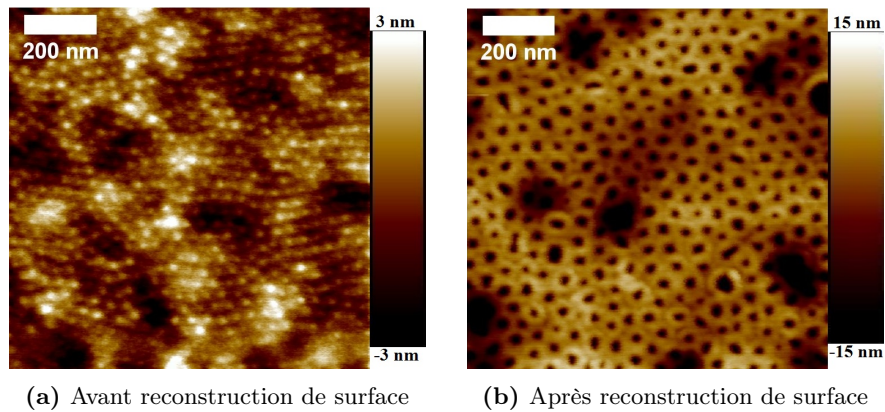


Figure 3.12: Images AFM en topographie pour un film de PS_{34} - b - $P2VP_{18}$ d'une épaisseur de 90 nm, organisé en cylindres perpendiculaires, a/ après réticulation de la matrice de PS et b/ après immersion dans l'éthanol

3.3.2.3 Mise en évidence de la porosité perpendiculaire

Nous avons ensuite vérifié que les pores traversent toute l'épaisseur du film. Pour ce faire, nous avons utilisé une couche sacrificielle de poly(acide acrylique) (PAA). Comme décrit sur la figure 3.13, une solution de PAA dissoute dans l'eau a été déposée par spin-coating en une couche de quelques micromètres d'épaisseur sur un substrat de silicium. Après séchage sous vide durant une nuit de cette couche sacrificielle, un film de PS_{48} - b - $P4VP_{25}$ a été déposé dans le mélange toluène/THF (90:10 en volume) par dessus. Parallèlement, une couche de poly(styrène) a été déposée sur une lame de verre.

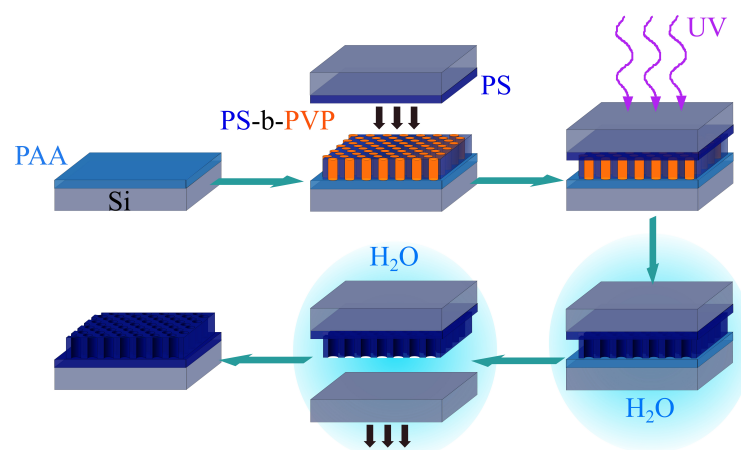


Figure 3.13: Illustration du procédé mis en place permettant de retourner le film de PS - b - $P4VP$ constitué de pores perpendiculaires

La couche de poly(styrène) a été mise en contact avec le film de copolymère, et l'ensemble

a été irradié aux UV durant 15 minutes afin de réticuler la couche de poly(styrène) avec le poly(styrène) du film. Enfin, l'ensemble a été immergé dans l'eau afin de dissoudre le poly(acide acrylique). L'immersion dans l'eau provoque également le gonflement du PVP et la formation des pores, tout en dissolvant la couche sacrificielle de PAA. Le film a ensuite été récupéré sur un wafer de silicium approché de la surface opposée à celle précédemment en contact avec le PAA.

Ce protocole nous permet d'accéder à la face du film qui était en contact avec le PAA. En regardant par AFM en topographie, on peut comparer la surface supérieure du film de PS-b-PVP, présentant les cylindres orientés perpendiculairement, à la surface inférieure. Cette dernière présente des pores après l'immersion en milieu aqueux, qui confirme que les cylindres traversent le film sur toute son épaisseur. D'autres mesures plus poussées en GISAXS (cf. Section 3.4) ont été menées pour la caractérisation de la structure de ces films dans toute leur épaisseur.

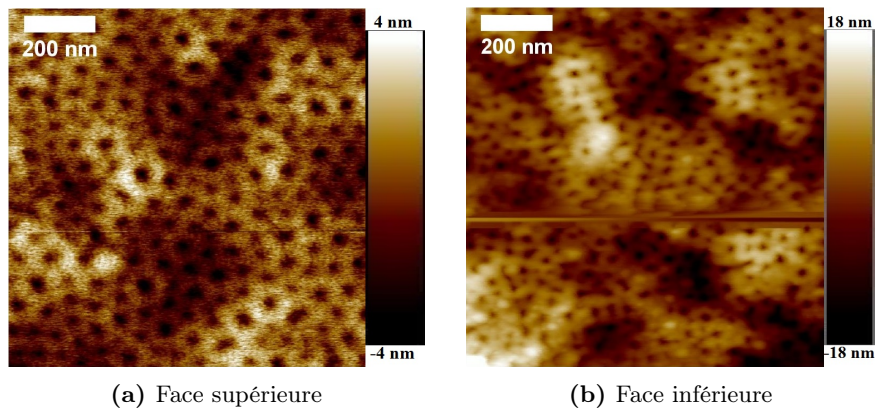
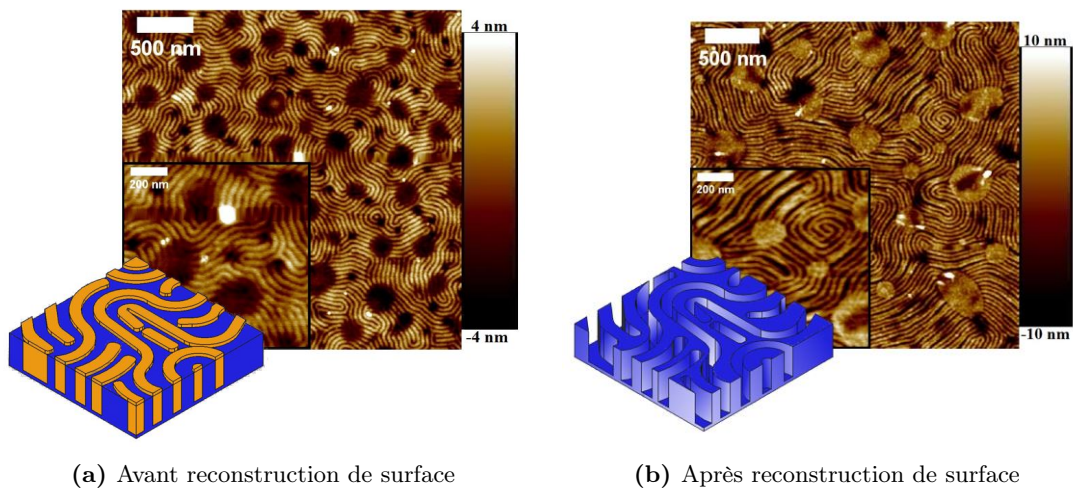


Figure 3.14: Images AFM en topographie des faces supérieure et inférieure d'un film de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{25}}$ de 50 nm d'épaisseur, avant et après application du procédé de retournement décrit dans la figure 3.13

3.3.2.4 Formation de canaux parallèles au substrat

En appliquant le principe de reconstruction de surface aux films organisés en cylindres parallèles (cf. Figure 3.9b du paragraphe 3.3.1), il est possible d'obtenir des canaux parallèles au substrat. La figure 3.15 montre la reconstruction de surface d'un film de $PS_{34}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{18}}$ organisé en cylindres parallèles au substrat. Comme dans le cas des cylindres perpendiculaires, un film de $PS_{34}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{18}}$ (déposé avec du chloroforme et ayant subi un recuit dans des vapeurs de chloroforme afin d'obtenir l'orientation parallèle au substrat) est irradié aux rayons UV afin de réticuler la matrice de poly(styrène) et immergé dans l'éthanol. Les cylindres de poly(vinylpyridine) gonflent jusqu'à former des canaux en surface, parallèles au substrat (cf. Figure 3.15b).



(a) Avant reconstruction de surface

(b) Après reconstruction de surface

Figure 3.15: Images AFM en topographie pour un film de $PS_{34}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{18}}$ de 65 nm d'épaisseur organisé en cylindres parallèles a/ après réticulation de la matrice de PS et b/ après immersion dans l'éthanol, avec schémas représentatifs

Cette possibilité de préparer des films présentant des pores perpendiculaires ou des canaux parallèles au substrat est un outil intéressant qui sera utilisé et développé au chapitre 5, lors de l'organisation de nanoparticules d'or pré-synthétisées.

Conclusion sur les traitements post-dépôt : Dans cette section, nous avons pu déterminer deux traitements majeurs des films après dépôt. Premièrement, le recuit dans des vapeurs de solvants qui permet d'accentuer la séparation de phases entre les blocs constituant le copolymère. Des films présentant des cylindres perpendiculaires mieux définis en AFM ont ainsi été obtenus. On a aussi pu vérifier que la nature du solvant utilisé pour le recuit influence la morphologie du film. Ainsi, les films de $PS\text{-}b\text{-}P_{2VP}$, présentant un état désorganisé avant recuit, se structurent en cylindres parallèles au substrat après une exposition aux vapeurs de chloroforme. Le traitement par solvant permet, dans une certaine mesure, de contrôler l'organisation des cylindres pour les films de $PS\text{-}b\text{-}PVP$, en fonction du solvant utilisé. Le second procédé étudié dans cette partie est la reconstruction de surface. Par immersion dans un solvant (éthanol ou eau) faisant gonfler le PVP du film, on peut "évider" les cylindres et ainsi obtenir des pores perpendiculaires au substrat. La capacité des cylindres à traverser l'ensemble du film a été démontrée en retournant le film grâce à l'usage d'une couche sacrificielle de poly(acide acrylique) sur le substrat. D'un intérêt tout aussi grand, nous avons pu appliquer la reconstruction de surface aux films présentant des cylindres parallèles de manière à obtenir des canaux en surface. Ces procédés seront utilisés afin de faciliter l'insertion de nanoparticules d'or pré-synthétisées (cf. Chapitre 5) dans les cylindres de PVP.

3.4 Caractérisation GISAXS

Une technique d'intérêt pour la caractérisation des films organisés de copolymère à blocs est la GISAXS[179–181] (dont le principe est expliqué à la section 2.5 du chapitre 2). Nous allons résumer ici les informations obtenues[182, 183] pour les différents films préparés en l'absence de nanoparticules d'or, et structurés en cylindres perpendiculaires.

3.4.1 Caractérisation des cylindres perpendiculaires

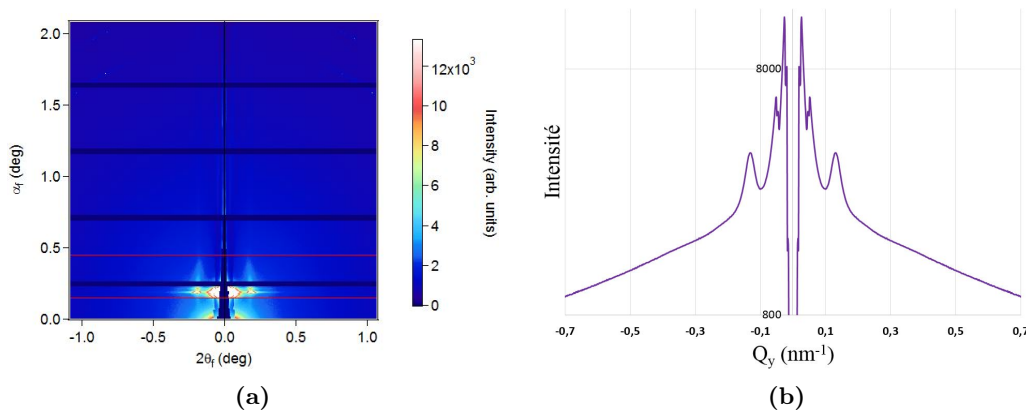


Figure 3.16: Données brutes de GISAXS pour un film de PS_{135} - b - $P2VP_{53}$ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 2 mrad : a/ Motif de l'intensité en fonction des angles α_f et $2\theta_f$ et b/ Courbe d'intensité en fonction du vecteur d'onde Q_y intégré à partir du motif (pour $\alpha_f \in [0,15 ; 0,45]$)

En premier lieu, les films de PS- b -PVP déposés sur des substrats de silicium sous forme de cylindres perpendiculaires sans autre traitement ont été étudiés. Le signal obtenu en GISAXS est un motif donnant l'intensité en fonction des angles α_f et $2\theta_f$ (cf. Paragraphe 2.5). La dépendance du signal en α_f est seulement une dépendance en intensité, le signal peut donc être intégré sur une certaine gamme de α_f de manière à récupérer le maximum d'information sous la forme d'une courbe d'intensité en fonction du vecteur d'onde Q_y , comme le montre la figure 3.16, qui constitue les données que nous analysons pour les échantillons étudiés.

3.4.1.1 Soustraction du bruit de fond

Avant de pouvoir interpréter ces données correctement, il est nécessaire d'en soustraire le bruit de fond, que nous considérons dû à la matrice de polystyrène englobant les cylindres. Pour ce faire, le signal du substrat a été dans un premier temps modélisé par une fonction

gaussienne du type : $I = y_0 + A.e^{-\frac{(Q_y - x_0)^2}{width}}$, où y_0 , représente l'intensité minimale ; A représente l'amplitude du signal de bruit de fond; x_0 , la valeur de l'intensité du bruit de fond pour $Q_y = 0$ et $width$, la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne, *i.e* l'écart par rapport à x_0 .

La figure 3.17 montre la modélisation du bruit de fond par la fonction gaussienne et la courbe d'intensité obtenue après soustraction de cette contribution. Grâce à cette première approximation du bruit de fond, la courbe après soustraction de la gaussienne fait apparaître un faible second pic de structure vers $Q_y = 0,23 \text{ nm}^{-1}$, en plus du premier à $Q_y = 0,13 \text{ nm}^{-1}$.

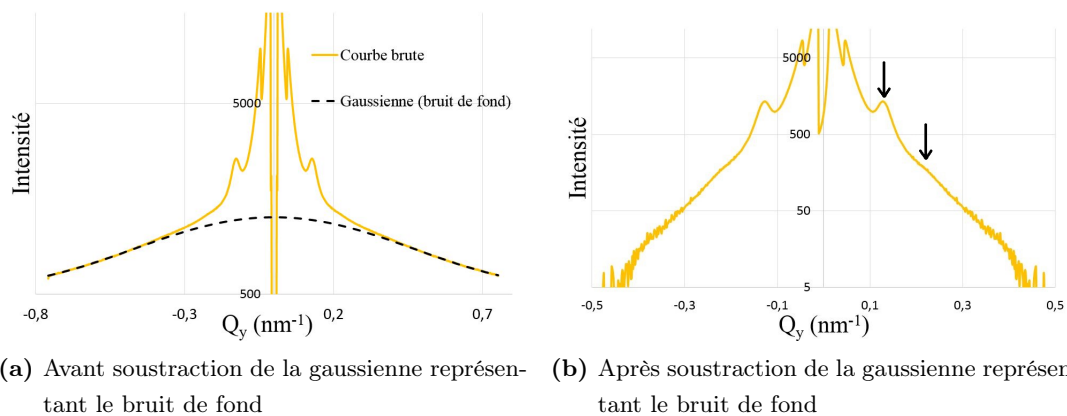


Figure 3.17: Courbes d'intensité en fonction de Q_y avant et après soustraction d'une modélisation du bruit de fond de type gaussienne, pour un film de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P_{2VP}_{53}$ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad. La position des pics de structure est indiquée par les flèches noires

Afin d'affiner encore la modélisation du bruit de fond et d'obtenir la meilleure information concernant nos échantillons, nous avons analysé un film de poly(styrène) seul, déposé sur un wafer de silicium par GISAXS, dans les mêmes conditions que les films de copolymères. En effet, les films de PS-*b*-PVP que nous étudions sont composés en grande partie par la matrice de poly(styrène), qui devrait avoir un signal similaire à celui d'un film de poly(styrène) seul. Les données mesurées permettent d'obtenir les courbes d'intensité en fonction du vecteur d'onde Q_y pour chaque incidence qui serviront à modéliser le bruit de fond. La figure 3.18 montre qu'il est possible de trouver une concordance entre le signal du poly(styrène) seul et la ligne de fond des courbes pour le copolymère. Après soustraction de ce signal, on obtient une courbe révélant plus d'informations que la courbe brute : on retrouve le premier pic de structure à $Q_y = 0,13 \text{ nm}^{-1}$, plus marqué qu'avant la soustraction, mais aussi un deuxième à $Q_y = 0,23 \text{ nm}^{-1}$ et l'ébauche d'un troisième pic vers $Q_y = 0,32 \text{ nm}^{-1}$.

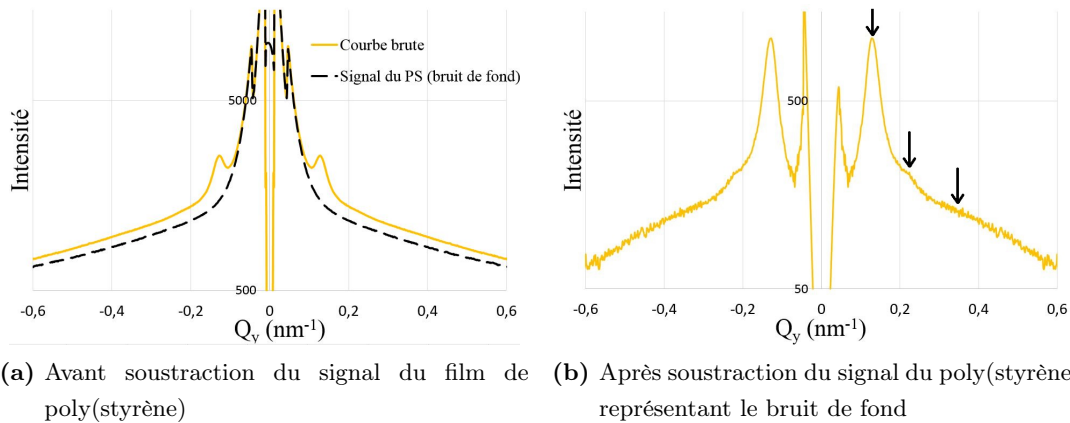


Figure 3.18: Courbes d'intensité en fonction de Q_y intégré à partir du motif (pour $\alpha_f \in [0,15 ; 0,45]$) avant et après soustraction du signal d'un film de poly(styrène) de 100 nm d'épaisseur à la même incidence, représentant le bruit de fond, pour un film de PS_{135} - b - $P2VP_{53}$ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad. La position des pics de structure est indiquée par les flèches noires

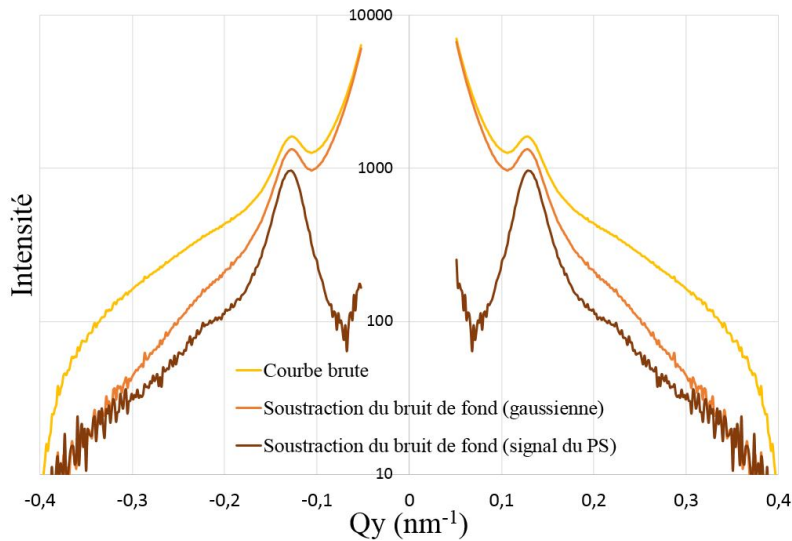


Figure 3.19: Courbes d'intensité en fonction de Q_y avant approximation du bruit de fond et après soustraction du bruit de fond modélisé par une fonction gaussienne ou par le signal d'un film de PS, pour un film de PS_{135} - b - $P2VP_{53}$ d'une épaisseur de 70 nm organisé en cylindres perpendiculaires, avec un angle d'incidence de 3,5 mrad

Les résultats concernant l'approximation du bruit de fond sont résumés dans la figure 3.19. La modélisation du bruit de fond par une gaussienne apporte déjà de l'information aux données de GISAXS brutes, mais la représentation de ce même bruit de fond par le signal d'un film de poly(styrène) est à la fois une approche plus représentative du système et per-

mettant d'obtenir des informations plus précises des données de GISAXS pour nos échantillons. Par la suite, nous présenterons toujours les comparaisons de courbes d'intensité en fonction de Q_y après soustraction du signal du poly(styrène), pour une meilleure clarté des informations.

3.4.1.2 Structure des cylindres

La première information obtenue par GISAXS est la confirmation que les cylindres sont perpendiculaires au substrat. Les courbes d'intensité en fonction de Q_y , après soustraction du signal du poly(styrène), pour un film organisé de PS_{48} -b- $P4VP_{25}$, montrent des pics caractéristiques d'un arrangement hexagonal des cylindres : la figure 3.20 montre la comparaison entre une courbe obtenue pour un film PS_{48} -b- $P4VP_{25}$, pour un rayon incident de 3,5 mrad, et la courbe d'un réseau hexagonal modélisée par FitGISAXS, en prenant les mêmes paramètres (diamètre (D), distance inter-cylindres (Λ), épaisseur (H)) que ceux des images AFM. Les pics du réseau se superposent avec les bosses du film de copolymère, attestant l'arrangement hexagonal des cylindres.

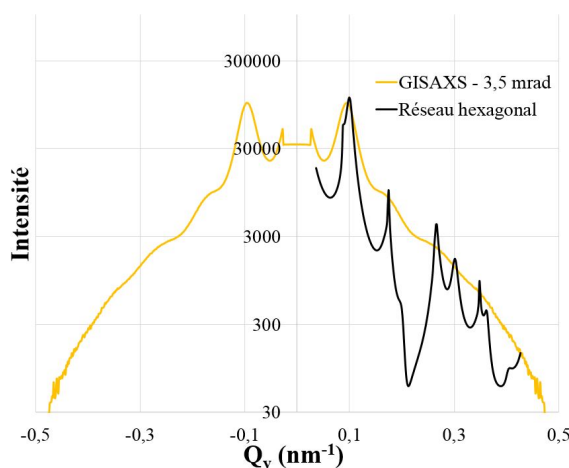


Figure 3.20: Courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS_{48} -b- $P2VP_{25}$ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires à l'incidence 3,5 mrad et modélisée pour un réseau hexagonal de cylindres (présentant les mêmes paramètres structuraux que ceux du film)

La conservation de ces pics en faisant varier l'angle incident, *i.e* la profondeur de pénétration du faisceau au sein du film de polymère (cf. Figure 3.21) confirme la conservation de l'organisation hexagonale des cylindres à travers tout le film, sans variation de la distance entre les cylindres ou de leur diamètre : les cylindres sont donc bien organisés perpendiculairement au substrat et traversent toute l'épaisseur du film. Il est à noter que le faible nombre de pics de structure et leur largeur à mi-hauteur assez large (deuxième ordre très large et ordres supérieurs peu visibles) indiquent que l'arrangement hexagonal n'est présent

qu'à faible distance. Ce constat est cohérent avec les défauts visibles sur les images AFM en topographie des films de PS-*b*-PVP.

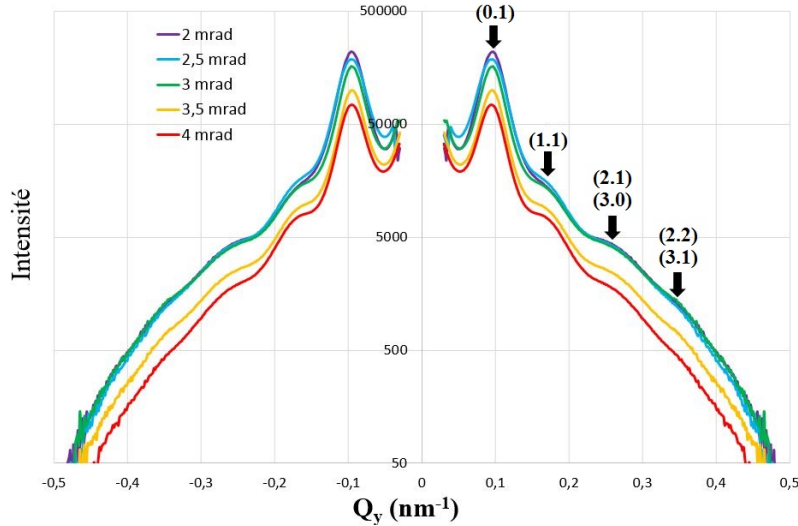


Figure 3.21: Courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS_{48} -*b*- $P_{25}VP_{25}$ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, pour toutes les incidences étudiées (de 2 mrad à 4 mrad). Les flèches noires indiquent la position des pics de structure, correspondant à ceux d'un réseau hexagonal

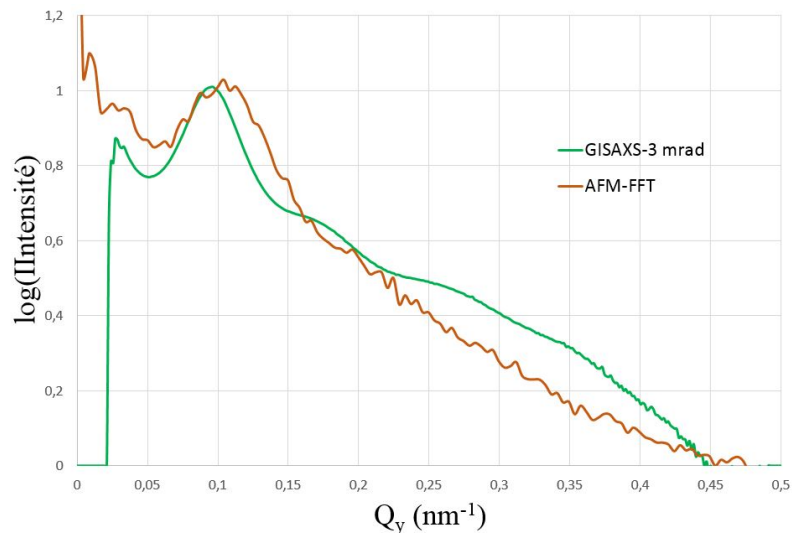


Figure 3.22: Comparaison entre les courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS_{48} -*b*- $P_{25}VP_{25}$ de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, obtenues par GISAXS pour un faisceau d'angle d'incidence de 3 mrad et par transformée de Fourier d'une image AFM en topographie de la surface ($1 \mu m^2$) du même film

Il est également possible d'obtenir des informations plus quantitatives concernant la struc-

ture des cylindres. La position du premier pic en GISAXS permet de déterminer la distance inter-cylindres (Λ). Pour la courbe d'intensité en fonction de Q_y à l'angle d'incidence 3 mrad (correspondant à une pénétration du faisceau à mi-chemin dans l'épaisseur du film), le premier pic de structure se situe à $Q_y = 0,100 \text{ nm}^{-1}$, ce qui correspond à $\Lambda = 63 \text{ nm}$. Les données obtenues en AFM permettent de comparer les informations à une échelle locale de l'échantillon avec celles pour une échelle globale (obtenues par GISAXS). En opérant une transformée de Fourier (*Fourier Function Transformation* ; FFT) sur une image AFM en topographie, il est possible de vérifier la position du pic structural (cf. Figure 3.22). Dans le cas du même film, le pic structural calculé par FFT se situe à $Q_y = 0,104 \text{ nm}^{-1}$, correspondant à $\Lambda = 60 \text{ nm}$. Les valeurs locales concernant les cylindres sont donc cohérentes avec celles plus générales obtenues par GISAXS.

Un ajustement de la courbe renseigne encore sur les paramètres caractéristiques concernant les cylindres de PS-b-PVP. À partir du modèle élaboré par Babonneau [142] (cf. Section 2.5 du chapitre 2), et en partant d'une approximation d'un arrangement hexagonal des cylindres perpendiculaires on peut, en effet, obtenir les valeurs du diamètre des cylindres (D), de la distance inter-cylindre (Λ) et de l'épaisseur du film pour chaque incidence. Il est également possible d'ajouter un écart par rapport au modèle hexagonal (σ) et de simuler la polydispersité du diamètre des cylindres (*FWHM*) afin de représenter au mieux le système réel. Le tableau 3.6 représente les données structurales des cylindres perpendiculaires d'un film de PS₄₈-b-P4VP₂₅ obtenues par ajustement de la courbe d'intensité en fonction de Q_y pour un angle d'incidence de 3 mrad (données GISAXS) et la comparaison avec les mêmes données mesurées à partir d'images AFM en topographie.

Tableau 3.6: Tableau résumant les dimensions caractéristiques des films de PS₄₈-b-P4VP₂₅ organisés en cylindres perpendiculaires obtenues par ajustement de la courbe expérimentale de GISAXS (angle d'incidence 3 mrad), et comparaison avec les valeurs obtenues en AFM

	D (nm)	Λ	H (nm)	FWHM (nm)	σ (nm)
GISAXS (3 mrad)	31,5	68,7	277,2	4,5	9,9
AFM	32,0	63,0	269,8	×	×

Les informations obtenues par modélisation des courbes de GISAXS sont bien en accord avec les données AFM pour caractériser la structure des films PS-b-PVP organisés en cylindres perpendiculaires. Les images AFM en topographie, bien que données de surface et à échelle locale, sont donc bien représentatives du système à large échelle et en profondeur.

3.4.1.3 Composition des films de copolymère

Afin de déterminer les changements opérés par l'insertion de nanoparticules d'or ou les traitements post-dépôts réalisés sur les films, nous avons cherché à connaître au préalable la composition d'un film de PS-b-PVP. La spectroscopie de fluorescence (cf. Section 2.4.4 du chapitre 2) en incidence rasante permet d'effectuer ce type de mesure. Cette technique est notamment utilisée au chapitre 4 pour déterminer la position des nanoparticules d'or au sein des films. Un faisceau de rayons X pénètre le film en incidence rasante, plus ou moins profondément en fonction de l'angle d'incidence, et excite les espèces en présence. L'émission résultant de leur désexcitation permet de quantifier la nature et la quantité des espèces en présence, et leur position au sein du film.

La figure 3.23 décrit les proportions de chaque espèce présente dans les échantillons constitués d'un film de PS-b-P4VP sur un substrat de silicium. Les métaux (fer, cuivre) sont supposés provenir du support sur lequel est déposé l'échantillon. L'argon est facilement piégé au sein des polymères, ce qui explique sa présence dans nos échantillons. Enfin, la présence de chlore est attribuée au recuit dans les vapeurs d'un mélange chloroforme/éthanol (10:1 en volume) effectué sur les échantillons.

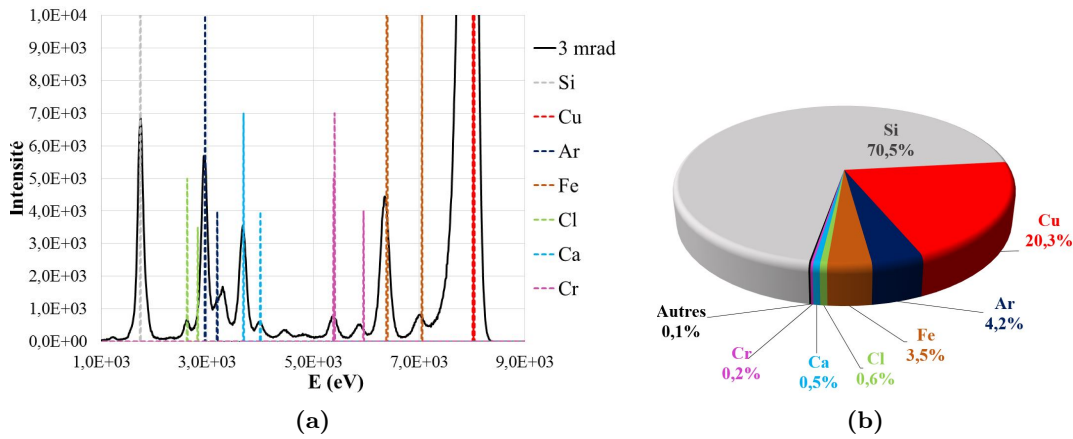


Figure 3.23: Données sur la composition d'un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ de 70 nm d'épaisseur déposé sur un wafer de silicium et recuit dans des vapeurs de chloroforme/éthanol (10:1 en volume) : a/ spectre de GIXF à l'incidence de 3 mrad superposé aux pics caractéristiques de diverses espèces ; et b/ graphique en secteurs résumant la composition chimique mesurée

Cette composition constitue une référence pour l'analyse d'échantillons contenant des nanoparticules d'or, afin de voir les espèces introduites durant les procédés d'insertion des nanoparticules.

3.4.2 Effet des traitements post-dépôt

L'effet des différents traitements post-dépôt (présentés à la section 3.3) a également été vérifié par GISAXS. Ainsi, leur impact sur la structure a pu être vérifié sur l'ensemble de l'épaisseur du film et non plus seulement en surface.

3.4.2.1 Effet de l'alignement dans les vapeurs de solvant

L'effet du traitement par vapeurs d'un mélange chloroforme/éthanol a été déterminé avec l'analyse d'un film de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P2VP_{53}$, organisé en cylindres perpendiculaires, par GISAXS avant et après traitement par solvant. La figure 3.24 montre l'évolution du signal avant et après le traitement. La position du 1^{er} pic de structure, situé à $Q_y = 0,13 \text{ nm}^{-1}$, est inchangée, ce qui montre que le gonflement des cylindres durant le traitement en vapeurs ne perturbe pas l'ordre hexagonal des cylindres. On peut constater que la base de la courbe est plus nette après le traitement, ce qui semble dénoter une meilleure homogénéité de l'arrangement des cylindres.

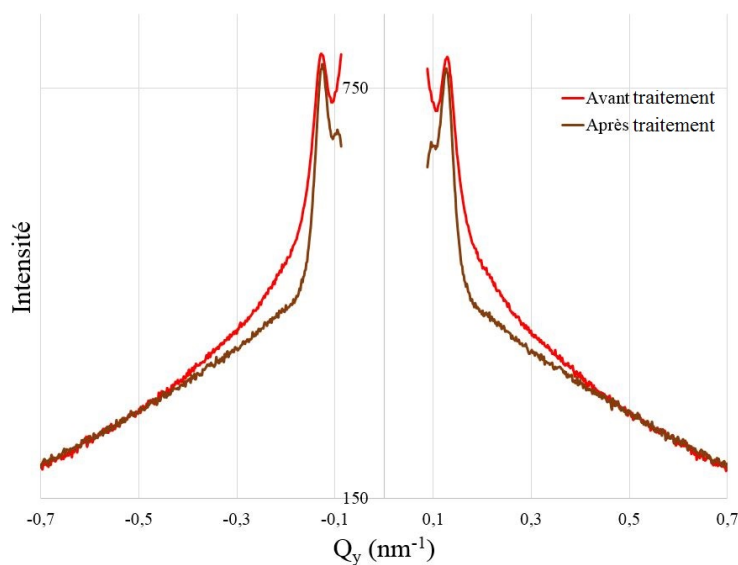


Figure 3.24: Comparaison entre les courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P2VP_{53}$ de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, avant et après recuit dans des vapeurs de $CHCl_3/EtOH$ (10:1 en volume) pour un faisceau d'angle d'incidence 4 mrad

3.4.2.2 Effet de la reconstruction de surface

Un échantillon de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P4P_{25}$ a été analysé par GISAXS avant et après reconstruction de surface par immersion dans l'éthanol durant 2 heures sans opérer la réticulation du PS. Les images AFM vues précédemment (cf. Figure 3.11) montrent la désorganisation

des cylindres du fait du gonflement de la poly(vinylpyridine), ce qui est confirmé par la GISAXS. Cependant, on peut voir d'après l'analyse des courbes d'intensité en fonction de Q_y (cf. Figure 3.25) que la désorganisation est plus flagrante sur la partie supérieure du film (angle d'incidence de 2,5 mrad) et moins marquée en profondeur (angle d'incidence de 4 mrad). L'éthanol entre donc dans les cylindres par le haut, ce qui se traduit par un gonflement plus fort de la partie supérieure et donc sa destruction tandis que la partie à l'interface avec le substrat (cf. Figure 3.25b) conserve en grande partie son organisation hexagonale.

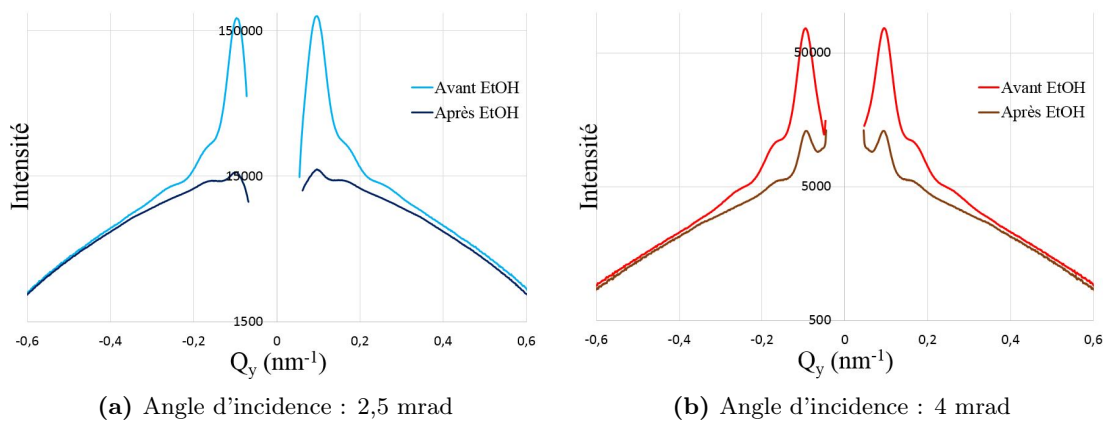


Figure 3.25: Comparaison de courbes d'intensité en fonction de Q_y pour un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} de 270 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, avant et après immersion dans l'éthanol à des angles d'incidence de 2,5 et 4 mrad

Conclusion sur l'analyse des films par GISAXS : Cette partie a prouvé que la GISAXS est un instrument puissant pour la caractérisation des structures organisées de copolymères à blocs. À travers les analyses menées, nous avons pu vérifier l'orientation perpendiculaire des cylindres de PS - b - PVP par la conservation du réseau hexagonal à travers l'ensemble du film de copolymère. Après l'approximation du bruit de fond par une gaussienne, puis par le signal de la matrice de poly(styrène), plus représentative des échantillons, nous avons pu déterminer la conservation des pics structuraux (intensité et position) pour toute profondeur dans les films. Nous avons donc la confirmation que les cylindres traversent le film entièrement, perpendiculairement au substrat. Ces analyses ont également permis de confirmer la validité des informations apportées par les images AFM en topographie qui, bien que limitées à l'échelle locale et à la surface, donnent une représentation pertinente de la structure du film à grande échelle. Les dimensions caractéristiques des cylindres (diamètre, distance inter-cylindre) mesurées en AFM ont ainsi été validées par la modélisation du signal de GISAXS grâce au logiciel FitGISAXS, et ce à toute profondeur. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.7 pour chacun des copolymères étudiés. Enfin, l'effet des traitements post-dépôt, discutés précédemment, a été confirmé et affiné grâce à

l'analyse en profondeur. Le recuit dans les vapeurs de solvants ne détruit pas l'organisation mais n'améliore pas l'arrangement hexagonal des cylindres. Le traitement par éthanol, en absence de réticulation de la matrice de poly(styrène) désorganise l'orientation perpendiculaire, avec un effet plus marqué en surface qu'en profondeur. Ce dernier résultat informe sur la pénétration de l'éthanol au sein des cylindres qui est plus difficile quand le film est épais.

Tableau 3.7: *Dimensions caractéristiques des cylindres selon la nature du copolymère*

Copolymère à blocs	Solvant	Diamètre (nm)	Distance inter-cylindres (nm)
PS ₂₇ -b-P4VP ₇	Toluène/THF (80:20)	23 ± 3	36 ± 6
PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅	Toluène/THF (90:10)	33 ± 6	63 ± 10
PS ₉₃ -b-P4VP ₃₅	Toluène/THF (80:20)	32 ± 3	59 ± 12
PS ₂₅₂ -b-P4VP ₄₃	Toluène/THF (80:20)	31 ± 3	67 ± 10
PS ₃₄ -b-P2VP ₁₈	Toluène	27 ± 7	40 ± 12
PS ₁₃₅ -b-P2VP ₅₃	Toluène/THF (80:20)	28 ± 3	55 ± 10

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté de l'organisation des films de copolymères dibloc poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) sous forme de cylindres perpendiculaires ou parallèles au substrat. Nous avons étudié l'effet des conditions de dépôt (traitement de surface, solvant utilisé) ainsi que l'effet de la nature du copolymère sur l'organisation des films. Du fait de la facilité de contrôle et de mise en place du protocole, nous avons opté pour une orientation des cylindres en jouant sur le solvant utilisé pour le dépôt : un solvant non-sélectif (dans nos cas, des mélanges toluène/THF) permet une orientation facile des cylindres sur des surfaces de natures diverses. L'état final des cylindres est métastable et soumis à évolution sous l'effet de stimuli tels que la chaleur ou l'immersion dans des solutions aqueuses, c'est pourquoi plusieurs traitements post-dépôts ont été étudiés. Le traitement par des vapeurs de solvants permet de guider l'orientation parallèle au substrat ou de renforcer la séparation de phases afin d'avoir des cylindres bien définis. La reconstruction de surface permet d'"éviter" les cylindres de PVP afin de créer des canaux perpendiculaires ou parallèles. Afin que ce phénomène se produise, il est impératif de procéder d'abord à une réticulation de la partie PS du film pour figer la structure métastable en un état permanent, non-sujet à la destruction due au gonflement du PVP lors de la reconstruction de surface. Enfin,

les analyses GISAXS ont permis de caractériser avec précision tous ces états et l'effet de ces protocoles sur la morphologie des films. Ces analyses en profondeur ont permis de compléter les analyses en surface réalisées par AFM et de donner des informations sur les dimensions caractéristiques des cylindres et leur configuration au sein du film. Ces résultats ouvrent maintenant la voie à l'insertion de nanoparticules d'or au sein des cylindres et offrent d'ores et déjà une technique de caractérisation fiable pour suivre l'évolution des films lors de cette incorporation. Les chapitres 4 et 5 décrivent les diverses méthodes d'incorporation de nanoparticules d'or dans les films de copolymère, et leur impact sur la structure et les propriétés de ces films.

Chapitre 4

Synthèse et organisation de AuNPs par voies physiques au sein de films de copolymères à blocs

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons tout d'abord la formation de nanoparticules d'or par réduction via un traitement par sonication. Dans la littérature, plusieurs travaux ont été effectués sur la synthèse de nanoparticules d'or par réduction physico-chimique[48, 184, 185]. La réduction par sonication a déjà été utilisée en milieu aqueux[144, 145], notamment à travers les travaux de Okitsu et al.[148, 186, 187]. Mais peu d'études se sont penchées sur cette synthèse par voie physique en milieu organique[188], tel que dans notre cas puisque les nanoparticules sont formées directement dans la solution de copolymère à blocs dans le mélange de solvants organiques déterminé dans le chapitre 3. Cette synthèse offre l'avantage de minimiser le nombre d'espèces présentes en solution afin d'obtenir la meilleure organisation du film après dépôt. La croissance de ces particules a également été étudiée afin de maîtriser la taille des nanoparticules et de jouer sur leur propriétés plasmoniques. Dans ce chapitre, nous présentons ces voies de synthèse et de croissance de nanoparticules par traitement aux ultrasons, ainsi que leur impact sur l'organisation des films de copolymères à blocs et le positionnement des nanoparticules au sein de ces films. Dans un autre temps, nous présentons une méthode analogue à ce procédé avec la synthèse de nanoparticules d'or par traitement radiolytique d'un sel d'or en solution avec le copolymère ou directement au sein du film déposé sur substrat.

4.2 Formation de nanoparticules d'or par traitement aux ultrasons

L'originalité de cette méthode est de synthétiser les nanoparticules d'or par un traitement physique, à savoir un traitement aux ultrasons directement dans le copolymère en solution. Cette technique appartient à la catégorie des synthèses *in situ* (cf. Paragraphe 1.5.3 du chapitre 1) même si, dans ce cas particulier, les nanoparticules sont formées dans le copolymère en solution avant dépôt et non pas dans le film de copolymère organisé.

4.2.1 Synthèse

Le protocole expérimental de cette synthèse consiste à mélanger une solution de copolymère à blocs dans un solvant organique avec un sel d'or, puis d'opérer une exposition aux ultrasons (cf. Figure 4.1). Comme décrit dans le chapitre 3, des solutions de PS-b-P4VP à 1 wt% sont préparées en dissolvant le copolymère dans un mélange toluène/tétrahydrofurane. Les proportions des deux solvants sont définies selon les masses moléculaires de chacun des blocs constituant le copolymère utilisé (cf. Tableau 3.5) afin d'obtenir l'alignement perpendiculaire des cylindres après dépôt du film. Ces solutions sont ensuite mélangées avec une solution de chlorure d'or à 0,1 M dans un mélange toluène/tétrahydrofurane

(en mêmes proportions que pour le copolymère à blocs). L'effet de la quantité initiale en or est discuté plus loin dans ce chapitre (cf. Paragraphe 4.2.1.2). Les solutions sont alors agitées une nuit durant, à l'abri de la lumière, afin de faciliter la complexation de l'or par les groupements pyridine du copolymère à blocs. Les nanoparticules d'or sont formées en immergeant et maintenant en position les solutions dans un bain à ultrasons. Ce dernier opère à une fréquence de 37 kHz pour une puissance de 100 W, et est maintenu à température ambiante. Les paramètres de sonication sont fixes pour tous les échantillons, hormis le temps de sonication qui sera discuté par la suite (cf. Paragraphe 4.2.1.1). Le bain à ultrasons est . Après formation des nanoparticules, la solution vire du jaune à un orange-rouge et est déposée par spin-coating sur un substrat de silicium tel que décrit à la section 2.7 du chapitre 2.

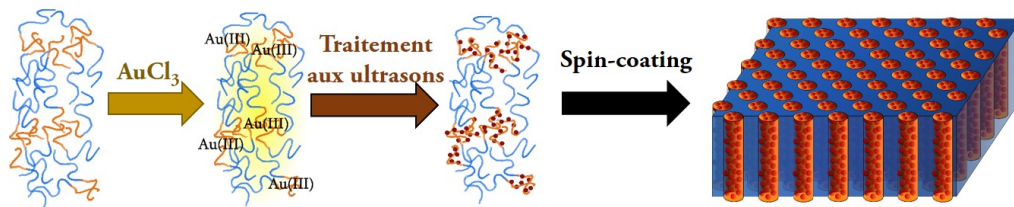
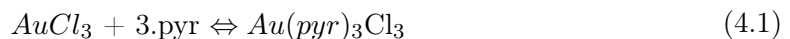


Figure 4.1: Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de sonication

Dans ce protocole, il est nécessaire que le sel d'or soit soluble dans le mélange toluène/THF, c'est pourquoi nous avons choisi le chlorure d'or(III) $AuCl_3$. La dissolution de ce sel d'or est faite en atmosphère inerte de diazote afin d'éviter toute dégradation au contact de l'eau présente dans l'air. Nous considérons que, lors du mélange du sel d'or avec le PS-b-PVP, 3 groupements pyridine (bloc PVP) complexent l'espèce $AuCl_3$, selon l'équation 4.1. Après la réduction, les nanoparticules formées sont stabilisées par les brins de PVP tandis que le chlore est éliminé sous forme de Cl_2 ou HCl . Afin de quantifier l'or introduit en solution, nous l'exprimerons relativement au nombre de groupements pyridine présents dans le copolymère selon le paramètre $\Upsilon = \frac{n(Au)}{n(pyr)}$.



4.2.1.1 Effet du temps de sonication

Dans cette partie, nous avons étudié la cinétique et le mécanisme de formation des nanoparticules d'or en fonction du temps de sonication à puissance délivrée constante. L'or au degré d'oxydation +III a une bande d'absorption caractéristique en spectroscopie UV-visible dans la gamme de longueurs d'onde 200-350 nm en fonction du ligand et du solvant. Dans le cas du chlorure d'or(III) dans un mélange toluène/THF, le pic se situe à la longueur

d'onde de 325 nm. La figure 4.2 montre l'évolution de ce pic au cours de la sonication. Comme attendu, on observe une décroissance de ce pic avec le temps de sonication, en cohérence avec la réduction du sel d'or pour former les nanoparticules.

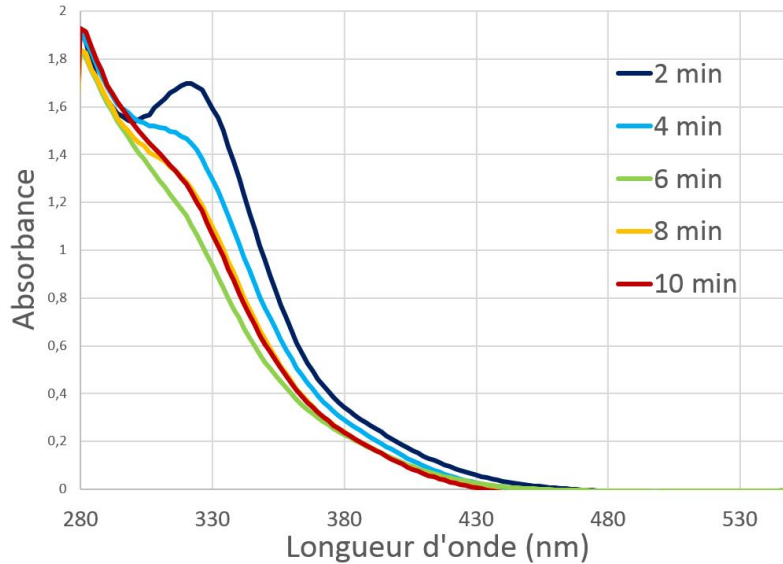


Figure 4.2: Spectre UV-visible montrant l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du sel d'or $AuCl_3$ au cours de la sonication dans le cas d'une solution de PS_{48} - b - P_4VP_{25} avec une quantité d'or déterminée pour $\Upsilon = 0,2$

Dans le cas d'une solution avec une quantité d'or déterminée pour $\Upsilon = \frac{Au}{pyr} = 0,2$, on constate que le temps de sonication optimal, *i.e* le temps auquel l'intensité du pic caractéristique de $AuCl_3$ est minimale, est 6 minutes. Par la suite, toutes les réactions de synthèse de nanoparticules d'or par traitement aux ultrasons ont été opérées sur cette base de temps.

Si le mécanisme de formation des nanoparticules par cette voie de réduction n'est pas encore entièrement compris, l'information spectroscopique apporte pourtant quelques réponses. On peut constater que le pic caractéristique du chlorure d'or(III) augmente à nouveau, passée la valeur optimale de 6 min de sonication. Cette augmentation de l'intensité du pic traduit la régénération de l'espèce $Au(III)$ à partir d'un certain temps de sonication et, donc, de l'oxydation de l'or métallique ($Au(0)$) des nanoparticules nouvellement formées. Cette oxydation est attribuée à la formation de radicaux libres au cours du traitement, des espèces très réactives pouvant inverser le processus de réduction du sel d'or.

Durant ce projet, nous avons aussi mené des études sous atmosphère inerte afin d'étudier la formation des nanoparticules en l'absence d'oxygène. Ces dernières sont formées en bien moindre quantité et taille dans le cas d'un traitement aux ultrasons en atmosphère de diazote, ce qui montre le rôle majeur de l'oxygène de l'air dans leur synthèse.

L'origine même de la réduction du sel d'or en or métallique est encore sujette à discussion. La formation de radicaux libres, l'augmentation locale de la température, le phénomène de cavitation ou encore l'amplification des propriétés réductrices du groupement pyridine sont autant de pistes proposées dans la littérature [148, 149] pour comprendre ce phénomène de réduction.

4.2.1.2 Effet de la quantité initiale en or

Dans cette étude, plusieurs solutions de ratio or/pyridine différents ($0,1 < \Upsilon < 5,5$) ont été soumises au même traitement de sonication et comparées. Un effet sur la formation des nanoparticules est notable, comme le montrent les clichés TEM (cf. Figure 4.3).

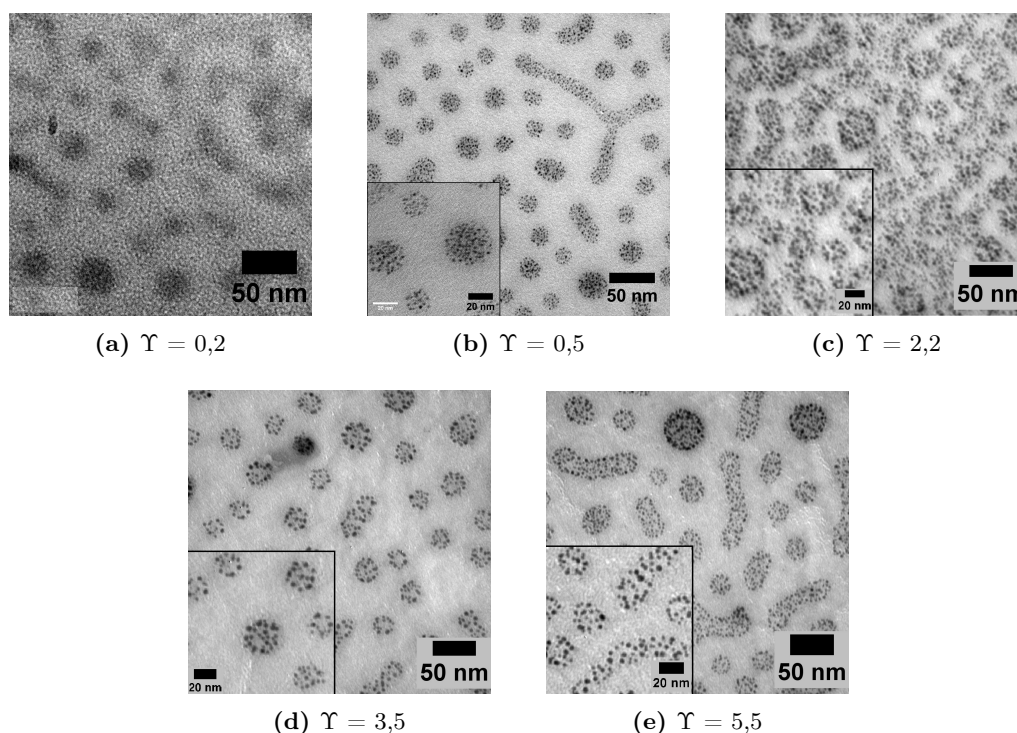


Figure 4.3: Clichés de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanoparticules d'or formées par traitement aux ultrasons pour divers ratios or/pyridine

L'augmentation de la quantité d'or est nécessaire à la formation de nanoparticules en quantité suffisante pour être observées en microscopie électronique. Ainsi, les échantillons préparés avec un ratio or/pyridine $\Upsilon = 0,1-0,2$ ne présentent quasiment aucune particule visible (cf. Figure 4.3a). En augmentant la quantité initiale en or, on augmente la taille des nanoparticules. Ainsi, d'un diamètre de 2 nm pour $\Upsilon = 0,5$, on arrive à 4 nm de diamètre pour $\Upsilon = 5,5$.

4.2.2 Caractérisation de l'organisation du film de copolymère à blocs post-insertion

Plusieurs publications dans la littérature décrivent l'utilisation de nanoparticules pour diriger l'organisation des copolymères à blocs[114, 189]. Dans notre étude, nous avons vérifié cet effet potentiel sur l'organisation des cylindres déjà imposée par le solvant utilisé. Pour ce faire, nous avons procédé à la formation de nanoparticules d'or dans des solutions de copolymères à blocs PS₃₄-b-P2VP₁₈ et PS₂₇-b-P4VP₇. Comme décrit au tableau 3.5 du chapitre 3, le premier s'organise en cylindres parallèles au substrat quand il est préparé dans une solution de chloroforme et soumis à un recuit dans des vapeurs du même solvant, tandis que le second s'organise en cylindres perpendiculaires au substrat quand il est dissous et déposé dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (90:10 en volume). Nous avons donc étudié l'influence des nanoparticules d'or sur ces morphologies.

4.2.2.1 Influence des AuNPs sur les cylindres parallèles

Dans le cas des cylindres parallèles, un effet immédiat des nanoparticules d'or peut être observé après le dépôt et le recuit par solvant nécessaires à l'orientation parallèle au substrat. Ainsi, au lieu de s'organiser dans le plan (cf. Figure 4.4a) selon une orientation parallèle au substrat, on observe une destruction du film et les cylindres ne prennent aucune orientation particulière (cf. Figure 4.4b).

La présence de nanoparticules d'or dans l'échantillon destructuré au sein des domaines PVP a été confirmée par TEM (cf. Figure 4.5). Ces résultats sont cohérents avec les études de

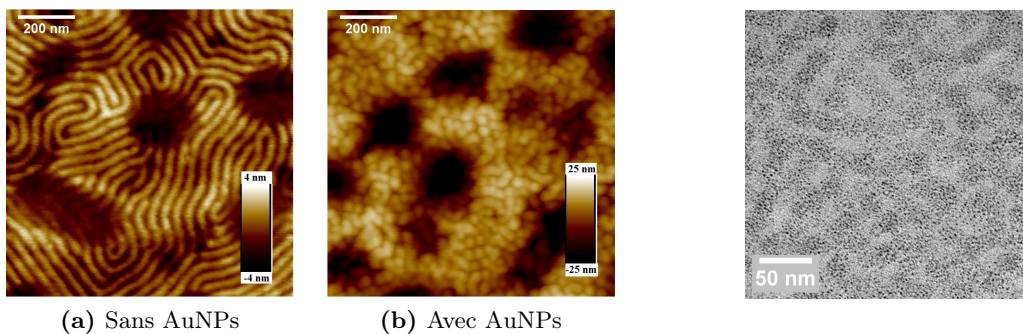


Figure 4.4: Images AFM en topographie pour un film de PS₃₄-b-P2VP₁₈ de 65 nm d'épaisseur après dépôt et recuit, sans et avec les AuNPs formées par sonication ($\Upsilon = 0,5$)

Figure 4.5: Cliché TEM d'un film de PS₃₄-b-P2VP₁₈ contenant des AuNPs formées par sonication

Kim et al. [190], qui ont montré que la présence de nanoparticules d'or en grande concentration désordonne les cylindres parallèles de poly(styrène)-b-poly(méthyl-methacrylate) (PS-b-PMMA) et peut même les rediriger vers une orientation perpendiculaire.

4.2.2.2 Influence des AuNPs sur les cylindres perpendiculaires

Dans le cas des cylindres perpendiculaires au substrat, les images AFM de la figure 4.6 ne trahissent pas de perte de structure en surface .

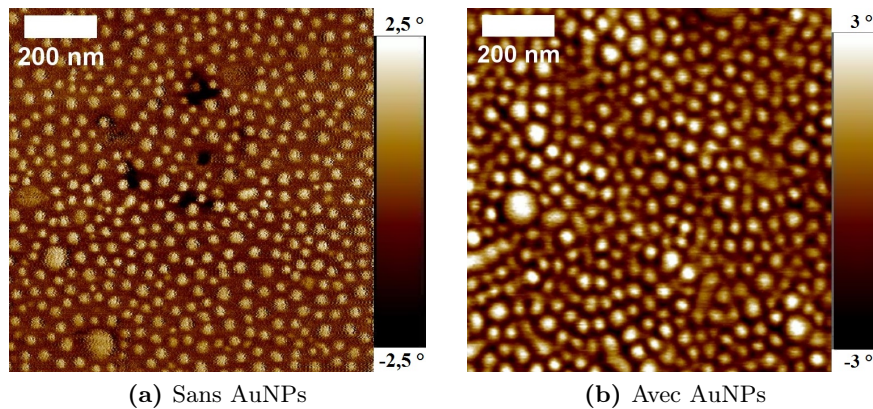


Figure 4.6: Images AFM en phase d'un film de PS_{27} -b- P_4VP_7 de 80 nm d'épaisseur avec et sans AuNPs (diamètre 4 nm) formées par sonication ($\Upsilon = 3,5$)

L'orientation perpendiculaire a été vérifiée par GISAXS[183] (cf. Figure 4.7) : malgré la modification partielle du fait de l'intensité du signal des nanoparticules à faible Q , le pic caractéristique d'un ordre hexagonal à courte distance est visible pour $Q_y = 0,11 \text{ nm}^{-1}$.

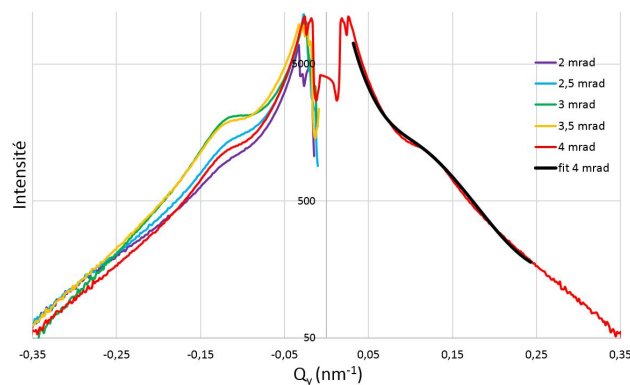


Figure 4.7: Courbes Intensité vs Q_y d'un film de PS_{27} -b- P_4VP_7 de 80 nm d'épaisseur contenant des AuNPs (diamètre 4 nm) à différentes incidences (gauche) et ajustement de la courbe à 4 mrad d'incidence par un ajustement de FitGISAXS (droite)

CHAPITRE 4: SYNTHÈSE ET ORGANISATION DE AUNPS PAR VOIES 100 PHYSIQUES AU SEIN DE FILMS DE COPOLYMÈRES À BLOCS

Ce pic est conservé à toutes les incidences, les dimensions des cylindres et leur arrangement sont donc les mêmes à travers toute la profondeur du film. On peut en conclure que l'orientation perpendiculaire est conservée.

Tableau 4.1: Tableau résumant les dimensions caractéristiques des films de PS_{27} - b - P_4VP_7 organisés en cylindres perpendiculaires et contenant des AuNPs formées par ultrasons ($\Upsilon = 0,5$) obtenues par approche de la courbe expérimentale, et comparaison avec les valeurs obtenues en AFM

Angle (mrad)	D (nm)	Λ	H (nm)	σ (nm)
2	26,2	41,6	80,7	21,8
2.5	25,0	42,2	77,7	20,0
3	26,0	41,7	81,0	15,0
3.5	26,0	41,2	80,1	18,0
4	26,0	41.6	80,1	22,0
AFM	26.0	41.9	80.0	×

L'ajustement des courbes par une modélisation de FitGISAXS (cf. Figure 4.7 (droite)) permet d'obtenir les valeurs des paramètres caractéristiques de la structure des cylindres (diamètre (D), la distance inter-cylindre centre-à-centre (Λ), l'épaisseur du film (H) et l'écart-type par rapport au modèle hexagonal (σ)), tel que développé par les travaux de Babonneau [142] (cf. Section 2.5 du chapitre 2). Ces valeurs, présentées dans le tableau 4.1 sont en accord avec les images AFM (cf. Figure 4.6b), ce qui montre la pertinence des deux techniques (GISAXS et AFM) pour étudier les films organisés contenant les nanoparticules d'or.

La position des nanoparticules d'or au sein des films a également été étudiée. Le cas d'un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} contenant des nanoparticules de 4 nm de diamètre ($\Upsilon = 3,5$) a été analysé par mesure de fluorescence X en incidence rasante, réalisée sur la ligne SIRIUS du synchrotron SOLEIL. La figure 4.8 montre l'évolution du pic caractéristique de l'or ($E=2118$ eV) en fonction de l'incidence du faisceau, *i.e* de la profondeur dans le film. On constate une présence forte de l'or en surface (2 mrad) et sur la partie supérieure du film (2,5 et 3 mrad). Cependant, le pic disparaît quasiment totalement quand on sonde plus en profondeur (3,5 et 4 mrad). Les particules se localisent donc principalement sur la partie supérieure du film.

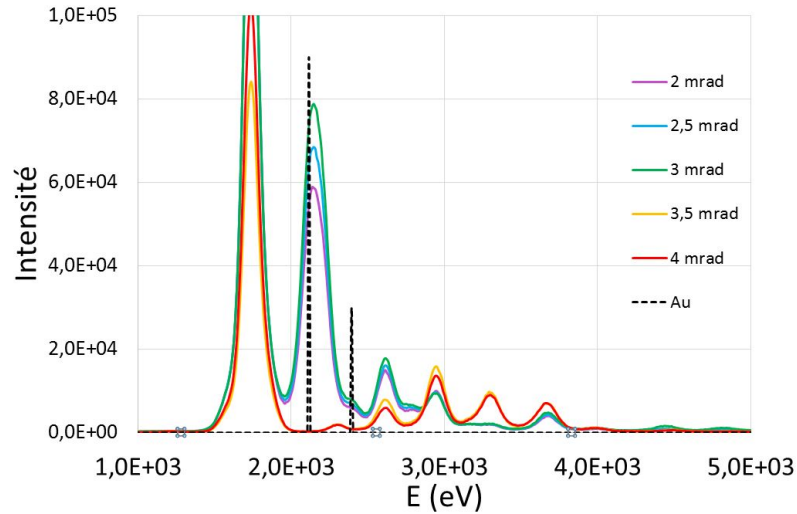


Figure 4.8: Spectres de fluorescence X établi pour un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} de 80 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 4 nm) formées par sonication

Ces résultats ont été vérifiés et complétés par tomographie électronique. Les différences de contraste ont permis de distinguer les différents milieux (substrat, film, air) sur les images en coupe et de localiser les nanoparticules d'or (cf. Figure 4.9). Ces informations nous ont permis de déduire la position des domaines PVP, contenant les nanoparticules.

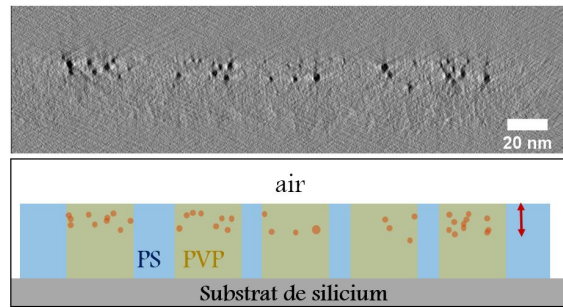


Figure 4.9: Cliché de microscopie électronique en coupe d'un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant des AuNPs (haut), et schéma représentant les différents domaines (bas)

On observe que les nanoparticules sont confinées sur la partie haute du film, plus exactement sur les 20 premiers nanomètres de profondeur (pour un film de 60-70 nm d'épaisseur). Une étude de la taille des nanoparticules en fonction de leur position au sein du film, représentée en figure 4.10, a été réalisée sur des images TEM à différentes profondeurs dans le film. On constate, en plus du confinement sur la partie supérieure, une ségrégation en taille selon la profondeur : les nanoparticules les plus grosses se positionnent préférentiellement proches de l'interface avec l'air, lors du dépôt du film, tandis que les plus petites

semblent être plus facilement intégrées au sein du film.

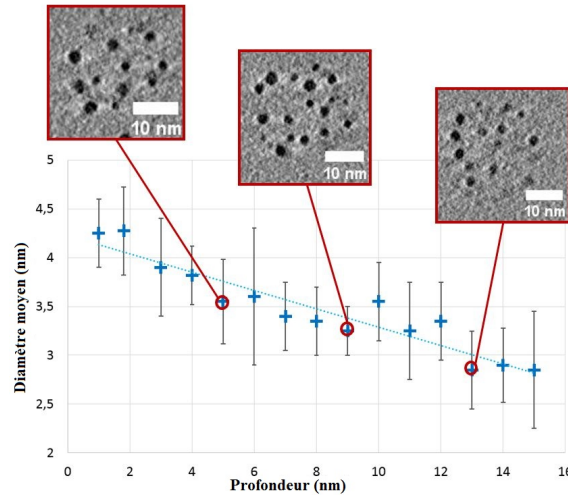


Figure 4.10: Distribution de taille élaborée à partir de clichés TEM obtenus par tomographie électronique pour un film de PS_{48} - b - $P_{4VP_{25}}$ de 60 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant des AuNPs

Conclusion sur la formation de nanoparticules d'or par sonication : Dans cette partie, nous avons montré une nouvelle manière de préparer des nanoparticules, directement au sein du copolymère en solution, grâce à une simple méthode de sonication. Après dépôt de la solution, les nanoparticules se localisent exclusivement dans les domaines PVP du film. Il a été prouvé que la quantité initiale en or influence la taille et le nombre des nanoparticules, les plus grandes quantités d'or étudiées permettant de former des nanoparticules de 4 nm de diamètre. Les mesures GISAXS et AFM ont confirmé que la présence de telles nanoparticules n'altère pas l'orientation des cylindres perpendiculaires après dépôt du film, et la tomographie électronique a permis de déterminer la position des nanoparticules à proximité de l'interface film/air. Le mécanisme de formation des nanoparticules et le phénomène de ségrégation sur la partie supérieure du film sont encore à étudier plus en détails, mais cette technique reste prometteuse puisqu'elle permet la synthèse simple et l'incorporation de nanoparticules d'or sans ajout d'espèces chimiques autres que le sel d'or et le copolymère. La difficulté que constitue la limite en taille reste limitante pour l'obtention de propriétés plasmoniques dans nos matériaux et a été considérée dans la partie suivante de ce chapitre, grâce à la croissance de nanoparticules par sonication.

4.3 Croissance de nanoparticules d'or par traitement aux ultrasons

La taille des nanoparticules d'or formées au sein des films de copolymère joue un rôle majeur pour la formulation de matériaux optique. En effet, les propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or n'apparaissent que pour un diamètre de nanoparticule d'environ 3-4 nm et deviennent prononcées pour un diamètre de l'ordre de 7-8 nm (cf. Section 1.3.3 du chapitre 1). Nous avons donc cherché à faire croître les nanoparticules d'or formées par la technique de sonication exposée précédemment afin d'atteindre des diamètres de nanoparticules de l'ordre de 8 nm.

4.3.1 Protocole

Ce protocole de synthèse et croissance de nanoparticules d'or s'inspire de protocoles classiques de croissance de germes en nanochimie[191, 192]. Le principe consiste à tout d'abord synthétiser de petites particules (appelées "germes"), puis à les faire croître par ajout et réduction d'un précurseur d'or.

Dans ce cas particulier, des particules de taille définie ont été formées par sonication, selon le protocole décrit plus haut dans ce chapitre (cf. Section 4.2), au sein d'une solution de copolymère PS-b-PVP. Du sel d'or, AuCl_3 , a alors été ajouté de nouveau à cette solution en quantité fixée par rapport à la quantité de groupement pyridine ($\Upsilon_{ajout} = 0,2$) avant d'opérer de nouveau la sonication. Ces étapes d'ajout et de réduction ont été répétées en plusieurs cycles (cycles de réduction) de manière à contrôler la taille des nanoparticules formées, comme illustré par la figure 4.11. Un film est ensuite obtenu par spin-coating de la suspension.

La taille des nanoparticules obtenues dépend fortement de deux paramètres principaux : la taille des germes initiaux et le nombre de cycles effectués.

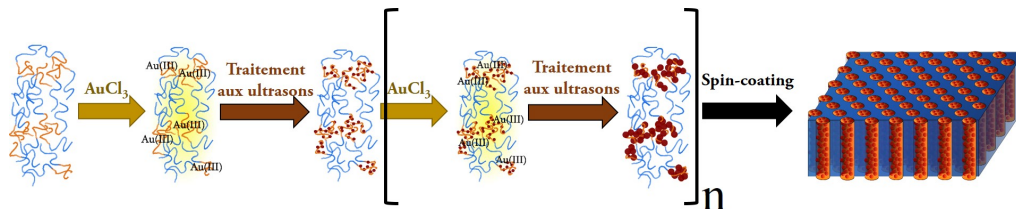
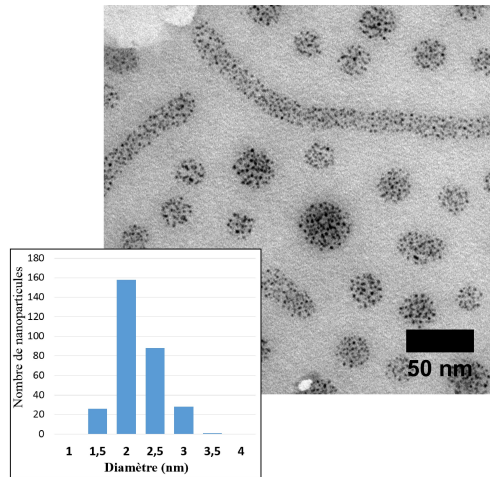


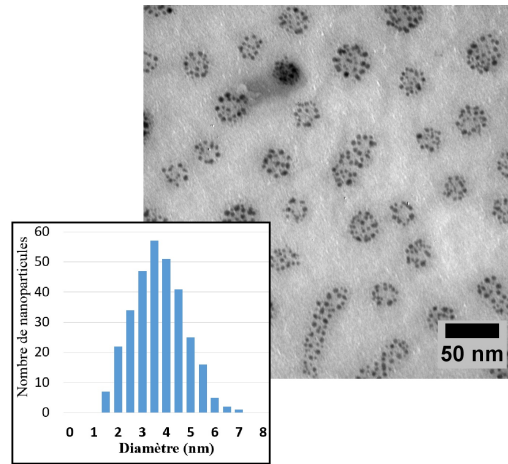
Figure 4.11: Illustration du protocole de formation des germes d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de sonication et de leur croissance suivant les cycles de réduction

4.3.1.1 Effet de la taille des germes

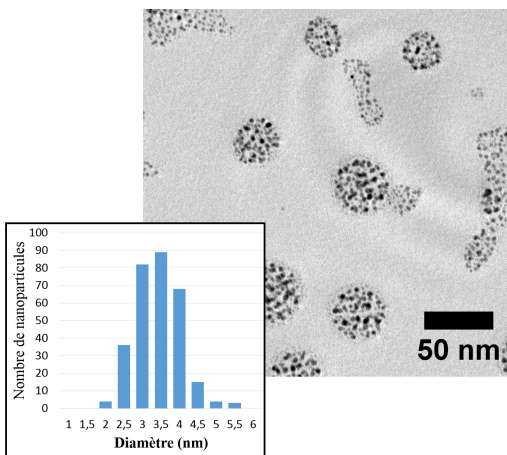
Le premier paramètre pour jouer sur la taille des nanoparticules finales est la taille des germes.



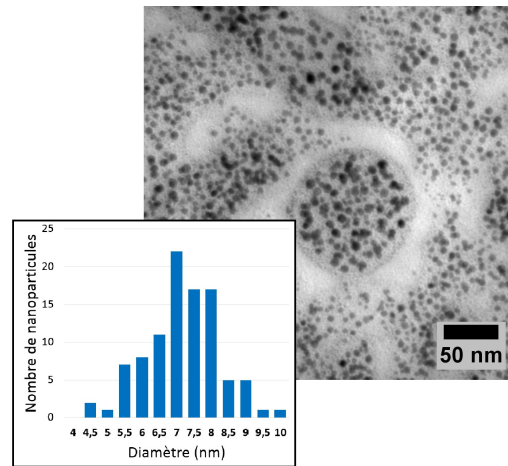
(a) Germes (2 nm)



(a) Germes (4 nm)



(b) Croissance



(b) Croissance

Figure 4.12: Clichés TEM de AuNPs avant (germes de 2 nm) et après 2 cycles de réduction par sonication, et distributions de taille correspondantes (pour 300 nanoparticules)

Figure 4.13: Clichés TEM de AuNPs avant (germes de 4 nm) et après 2 cycles de réduction par sonication, et distributions de taille correspondantes (pour 300 nanoparticules)

Nous avons pu vérifier qu'en partant de germes plus gros, les particules finales obtenues sont plus grosses. Ainsi, en partant de germes de 2 nm de diamètre ($\Upsilon = 0,5$), on arrive après deux cycles de réduction (ajout d'or pour avoir $\Upsilon_{ajout} = 0,2$ à chaque cycle) à des nanoparticules de 4 nm de diamètre (cf. Figure 4.12), tandis qu'en partant de particules plus grosses (4 nm de diamètre), et dans les mêmes conditions, on arrive à des

nanoparticules de 7 nm de diamètre (cf. Figure 4.13).

4.3.1.2 Effet du nombre de cycles

La figure 4.14 montre l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du nombre de cycles de réduction par ultrasons opérés sur des germes de 5 nm de diamètre. On peut constater une augmentation de la taille au fur et à mesure qu'on réalise l'ajout et la réduction du précurseur d'or dans la solution de germes, les nanoparticules atteignant 8 nm de diamètre, au bout de 3 cycles de réduction (ajout d'or pour avoir $\Upsilon_{ajout} = 0,2$ à chaque cycle). La formulation "croissance de germes" est donc bien adaptée pour décrire

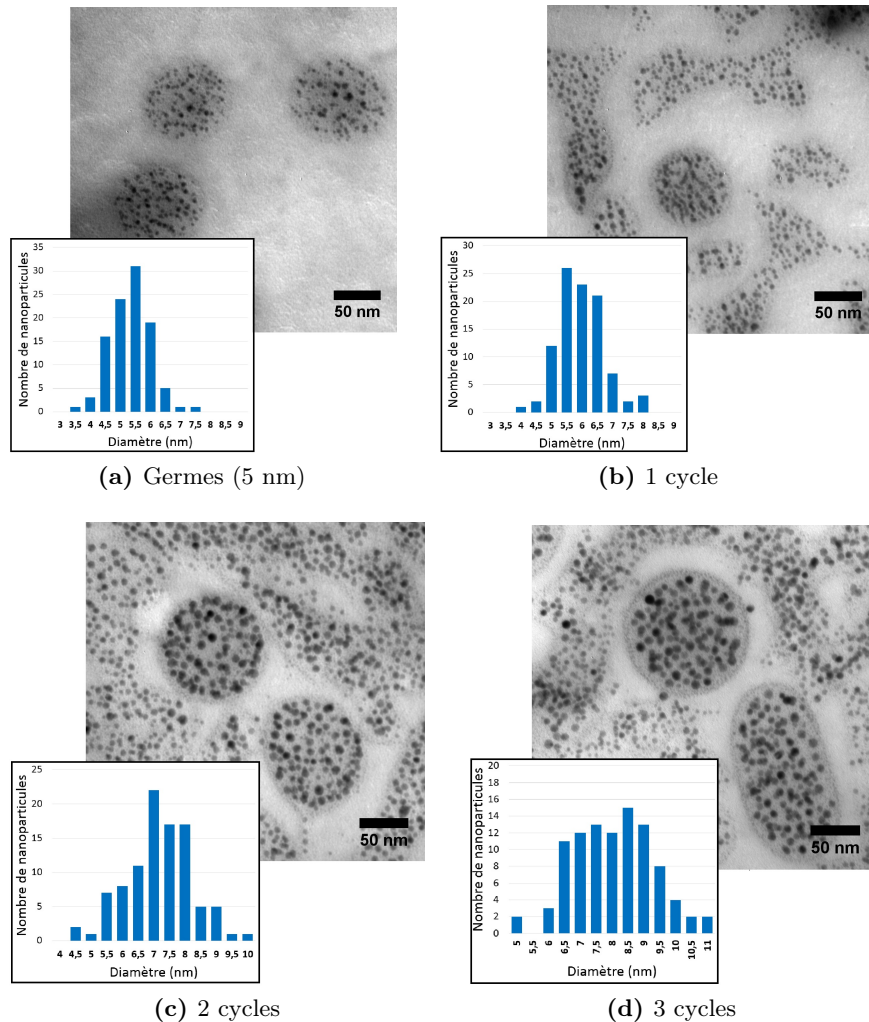


Figure 4.14: Clichés de TEM de AuNPs d'or avant (germes) et après croissance par traitement aux ultrasons pour divers nombres de cycles de réduction (ajout d'or pour avoir $\Upsilon_{ajout} = 0,2$ à chaque cycle), et distribution du diamètre des AuNPs pour chaque cas (sur 100 AuNPs)

ce protocole car les germes présents grossissent du fait de la réduction du sel d'or à leur surface. On peut cependant remarquer les petites nanoparticules (diamètre ≤ 1 nm) qui apparaissent et entourent les plus grosses nanoparticules dès le premier cycle de croissance (cf. Figure 4.14b), preuve que la nucléation n'est pas totalement interrompue, même si la croissance domine cette réaction. Cette nucléation secondaire explique l'augmentation de la polydispersité des nanoparticules avec le nombre d'ajouts comme le montrent les distributions de tailles de la figure 4.14.

4.3.2 Effet sur l'organisation des cylindres

Tout comme dans le cas des films contenant des nanoparticules formées par une seule application de la sonication, nous avons étudié l'effet des nanoparticules d'or grossies par croissance sur l'organisation des cylindres. Les images AFM en topographie montrent des surfaces plus inhomogènes qu'en l'absence de AuNPs, où on peut deviner les cylindres perpendiculaires, même si leur orientation apparaît perturbée par les nanoparticules (cf. Figure 4.15). On constate en effet que les cylindres sont moins ordonnés au fur et à mesure que grossissent les nanoparticules. On considère néanmoins la validité des mesures sur ces images concernant les tailles des cylindres. Il est ainsi possible de mesurer les dimensions caractéristiques des cylindres perpendiculaires de PS₄₈-b-P4VP₂₅ en fonction du nombre de cycles de réduction réalisés, *i.e* en fonction de la taille des nanoparticules présentes au sein du copolymère (cf. Paragraphe 4.3.1.2). La figure 4.16 représente la valeur moyenne (calculée pour 100 items) du diamètre et de la distance centre-à-centre entre deux cylindres voisins en fonction du nombre de cycles opérés. Le diamètre des nanoparticules correspondant a également été ajouté afin d'avoir la relation directe entre la taille des nanoparticules d'or et l'évolution de ces paramètres. On peut constater une augmentation du diamètre des cylindres avec l'augmentation en taille des nanoparticules. De manière générale, l'insertion de nanoparticules d'un diamètre de 5 nm (dans ce cas-ci, les germes) provoque déjà un gonflement des cylindres, qui s'accroît quand le diamètre des nanoparticules augmente.

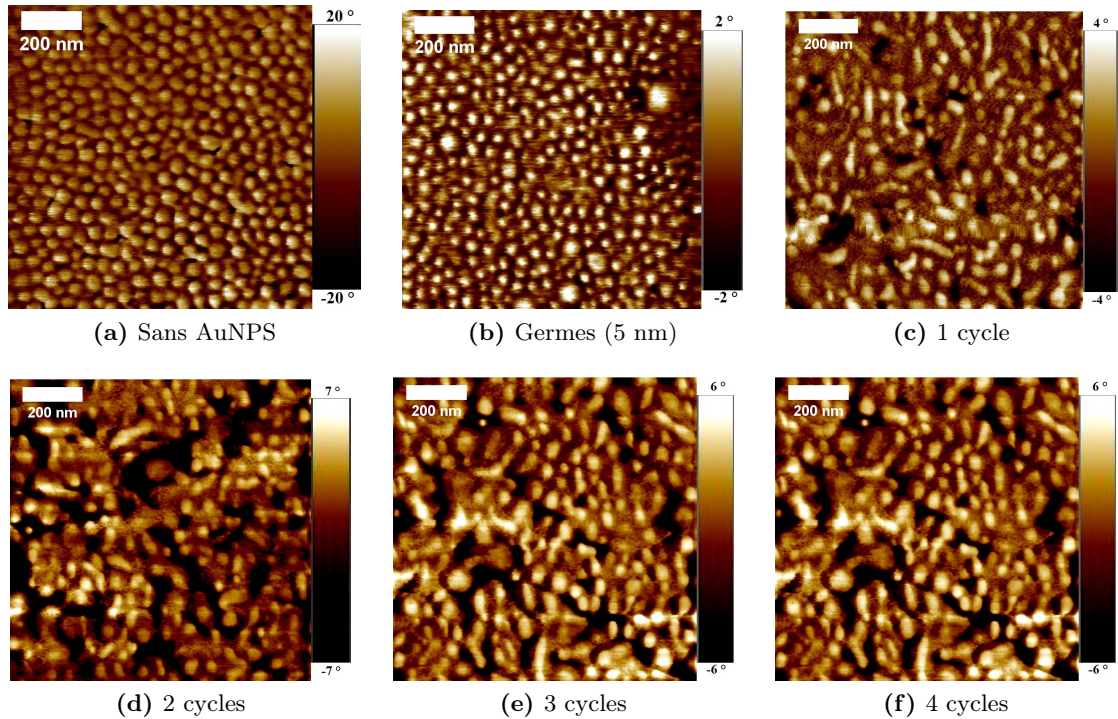


Figure 4.15: Images AFM en phase ayant permis la mesure des dimensions caractéristiques des cylindres pour des film de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P_4VP_{25}$ d'une épaisseur d'environ 40 nm a/ seul, b/ contenant des germes (diamètre 5 nm), et c, d, e, f/ contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 8 nm) formées par sonication et grossies avec un nombre de cycles de réduction défini

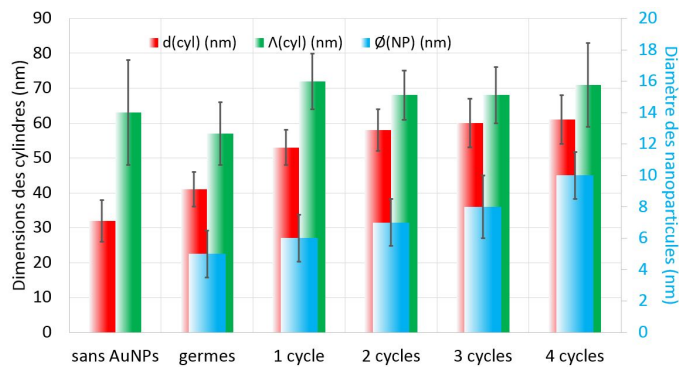


Figure 4.16: Évolution du diamètre des cylindres (d) et de la distance centre-à-centre inter-cylindres (Λ) obtenus à partir d'images AFM en topographie, et évolution du diamètre des AuNPs (\emptyset) obtenu à partir de clichés TEM pour des films de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P_4VP_{25}$ contenant des AuNPs formées au cours de divers nombres de cycles de réduction

La distance inter-cylindres, bien qu'assez peu homogène, n'évolue que très peu avec l'insertion des nanoparticules et reste comprise entre 60 et 70 nm. L'arrangement des cylindres les

CHAPITRE 4: SYNTHÈSE ET ORGANISATION DE AUNPS PAR VOIES 108 PHYSIQUES AU SEIN DE FILMS DE COPOLYMÈRES À BLOCS

uns par rapport aux autres n'est donc pas modifié par la présence des nanoparticules, et ce quelque soit leur taille.

La position des nanoparticules au sein du film, à travers son épaisseur a aussi été regardée. L'étude d'un film de PS_{48} -b- P_4VP_{25} contenant des nanoparticules d'or après trois cycles de réduction (diamètre des AuNPs de 8 nm) par mesure de fluorescence en incidente rasante donne la figure 4.17. Celle-ci montre l'évolution du pic caractéristique de l'or selon la profondeur de l'échantillon sondée. Contrairement au cas d'un film contenant des particules de 4 nm de diamètre (cf. Paragraphe 4.2.2.2), on a ici la conservation du pic de l'or à toutes les incidences. On suppose donc la présence des nanoparticules d'or à travers toute l'épaisseur du film.

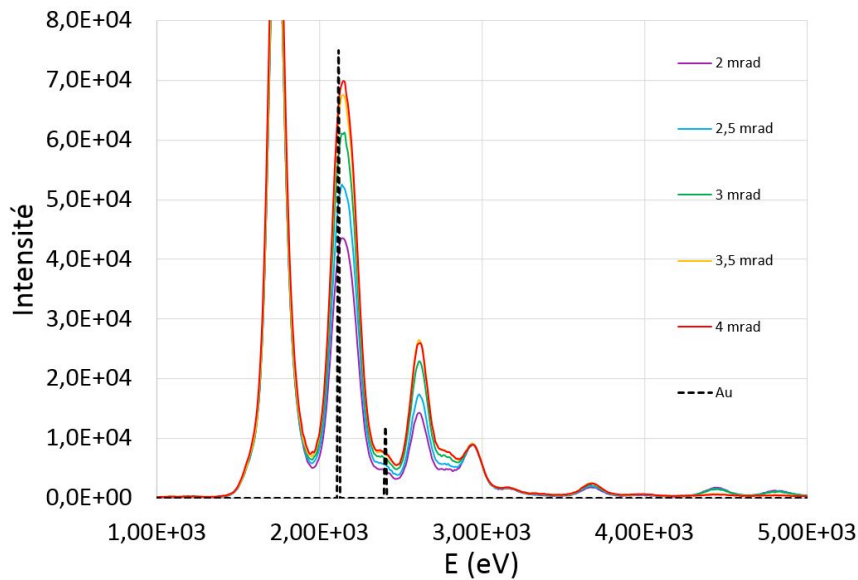


Figure 4.17: Spectres de fluorescence obtenus pour un film de PS_{48} -b- P_4VP_{25} de 40 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules d'or (diamètre de 8 nm) formées par sonication et grossies avec 3 cycles de réduction

Nous avons cherché à comprendre la différence de positionnement des particules avant et après croissance (comparaison des graphes 4.8 et 4.17). Pour cela nous avons déterminé le nombre de nanoparticules présentes, en considérant l'intégralité du sel réduit, dans le cas d'un film sans croissance contenant des nanoparticules de 4 nm de diamètre et dans le cas du même film après croissance (avec des AuNPs de 8 nm de diamètre). Le décompte montre qu'il y a moins de nanoparticules d'or dans le cas de la croissance (environ cinq fois moins). On peut donc écarter, pour ce cas, l'hypothèse d'un positionnement forcé des nanoparticules du fait de leur plus grande taille qui les ferait se répartir le long des cylindres.

Cependant, on peut remarquer sur la figure 4.18 la présence de petites nanoparticules (de diamètre ≤ 2 nm), qui n'ont pas été comptabilisées dans ce décompte, après le procédé

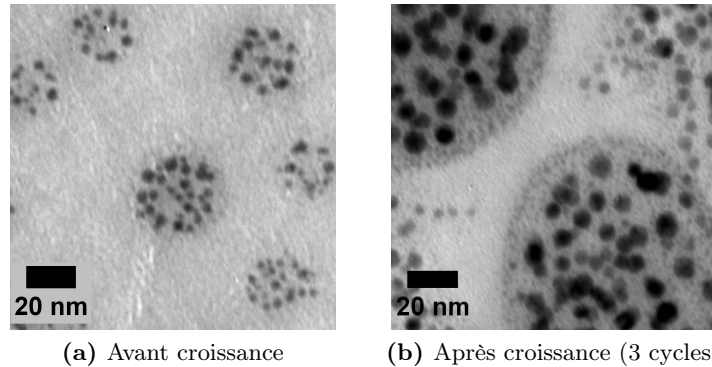


Figure 4.18: Clichés de TEM de AuNPs d'or avant et après croissance (3 cycles) par traitement aux ultrasons : on peut apercevoir les petites nanoparticules entourant les particules plus grosses au sein des domaines de PVP après la croissance

de croissance. Ces particules, du fait de leur taille très faible, sont plus susceptibles de se placer uniformément dans le film, à l'inverse des particules plus grosses, et peuvent être responsables du signal de l'or en fluorescence à travers tout le film. Leur positionnement à l'interface entre les cylindres et la matrice de PS est cohérente avec les observations de la littérature discutées au chapitre 1 (cf. Paragraphe 1.5.2).

Dans cette hypothèse, les nanoparticules grossies, si elles se comportent comme les nanoparticules de 4 nm de diamètre, sont ségréguées sur la partie supérieure du film tandis que les plus petites (diamètre ≤ 2 nm) sont présentes à travers l'ensemble du film. Ce résultat est d'importance car seules les particules de diamètre supérieur à 4 nm permettent l'obtention des propriétés plasmoniques recherchées pour la fabrication de nos matériaux composites.

Conclusion sur la croissance de nanoparticules d'or par sonication : Nous avons développé dans cette partie une nouvelle méthode pour faire grossir de manière contrôlée des nanoparticules formées par sonication au sein d'une solution de copolymère. Cette méthode de croissance permet de limiter les quantités d'or utilisées pour obtenir des particules de taille variable (de 4 à 10 nm de diamètre), tout en conservant les avantages de la formation de nanoparticules d'or par sonication (aucun ajout d'espèce chimique extérieure, stabilisation des nanoparticules par le copolymère lui-même). Les nanoparticules d'or formées par cette méthode se situent elles aussi directement dans les cylindres de PVP du film une fois la suspension déposée et séchée. Le contrôle de taille peut se faire en jouant sur la taille des germes d'or initiaux et sur le nombre de cycles de réduction opérés. Il a été montré que l'augmentation de la taille des nanoparticules fait gonfler les domaines PVP, ce qui se traduit par un gonflement du diamètre des cylindres, mais qu'elle n'a pas d'effet marqué sur leur arrangement (distance inter-cylindres inchangée, images AFM en topographie présentant les cylindres perpendiculaires, ...). Enfin, des études de fluorescence montrent que les

nanoparticules d'or après la croissance sont distribuées uniformément dans l'épaisseur du film. On attend une ségrégation de taille, comme dans le cas des nanoparticules avant la croissance, résultat qui reste à confirmer par tomographie électronique.

4.4 Caractérisation optique de films composites à base de nanoparticules formées par sonication

Les films composites formés par dépôt du mélange copolymère à blocs/nanoparticules formées par sonication, tels que décrit aux sections 4.2 et 4.3 de ce chapitre ont été étudiés par ellipsométrie. Cette méthode (décrite à la section 2.4.3 du chapitre 2) permet de déterminer les propriétés de réponse optique de films nano-structurés soumis à un faisceau lumineux polarisé. Dans le cas des films de copolymères à blocs organisés en cylindres perpendiculaires contenant des nanoparticules d'or formées par sonication, il a été possible d'observer un phénomène d'extinction topologique.

4.4.1 Introduction à l'extinction topologique

L'extinction topologique (*topological darkness*, en anglais) est un phénomène physique qui a été observé seulement récemment dans certains matériaux plasmoniques[193]. Il se traduit par une extinction totale de la réflexion de la lumière à un angle d'incidence donnée, accompagné d'une variation brutale de la phase.

D'autres phénomènes d'extinction de la réflexion de la lumière polarisée ont déjà été observés, comme la réflexion à l'angle de Brewster[194, 195], cependant ces phénomènes ne sont complets que pour des matériaux diélectriques non-absorbants et restent imparfaits pour des matériaux plasmoniques.

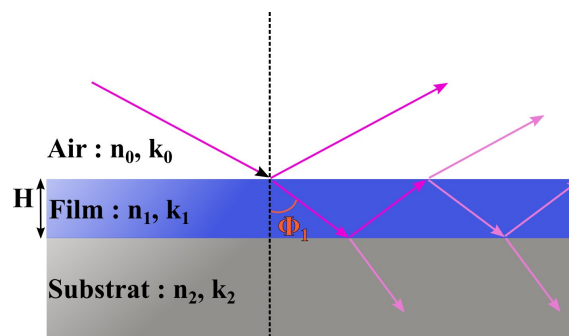


Figure 4.19: Représentation schématique de la réflexion du faisceau sur le système composé d'un film mince sur un substrat de silicium

$$\begin{aligned} \text{Coefficient de réflexion :} \quad r &= \frac{r_{01} + r_{12} \cdot \exp(2.i.\beta)}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot \exp(2.i.\beta)} \\ \text{avec } \beta &= \frac{2.\pi.(n_1 + k_1).H.\cos(\Phi_1)}{\lambda} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où H est l'épaisseur du film ; Φ_1 , l'angle entre le rayon transmis et la normale au plan du film ; et λ , la longueur d'onde du faisceau incident.

L'extinction topologique, elle, permet d'annuler totalement et exactement les parties réelle et imaginaire de la réflexion de l'onde transverse magnétique (notée r_p) pour un film plasmonique absorbant. Du point de vue de la mesure ellipsométrique, l'extinction topologique de la composante p ($r_p = 0$) correspond à $\rho = 0$, ou encore $\Psi = 0$. Ce phénomène d'extinction topologique présente l'intérêt de provoquer une variation très forte de la phase du signal ellipsométrique (Δ) au niveau du point d'extinction, qui permet notamment de réaliser des capteurs de sensibilité inégalée[193].

Plusieurs travaux ont déjà été faits sur l'observation de ce phénomène dans des systèmes assemblés de nanoparticules argent@silice ou or@silice[196]. Dans notre étude, le caractère plasmonique des films nanocomposites a pu être vérifié par une analyse ellipsométrique similaire.

4.4.2 Démonstration expérimentale

Des films de PS₄₈-b-P4VP₂₅ organisés en cylindres perpendiculaires et contenant des nanoparticules d'or formées par sonication ont été étudié par ellipsométrie spectroscopique. La figure 4.20 montre l'évolution des deux angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle formé par le faisceau avec la normale au plan du film. On constate une diminution brutale de Ψ vers 550 nm, pour une incidence de 60–65 °, ainsi qu'une variation forte de la phase (variation de Δ) à la même longueur d'onde, et pour les mêmes incidences, correspondant à une extinction topologique.

Les travaux de Toudert et al. [197] ont montré que cette extinction topologique est favorisée par l'existence d'une résonance et d'une forte variation de l'indice optique. Les résultats obtenus en ellipsométrie spectroscopique confirment donc les propriétés de résonance plasmoniques des films nanocomposites copolymère/nanoparticules d'or, quand les nanoparticules sont formées par sonication.

Afin d'étendre cette analyse, nous avons étudié la réponse optique de films de PS₄₈-b-P4VP₂₅ organisés en cylindres perpendiculaires et contenant des nanoparticules d'or de tailles diverses, grossies par croissance de germes. Les figures 4.21 et 4.22 comparent les variations des angles Δ et Ψ pour des films contenant des nanoparticules grossies avec 2 (6 nm de diamètre) et 4 cycles de réduction (10 nm de diamètre), préparés comme vu au paragraphe 4.3.1.2.

On peut constater dans ces deux cas que la position de l'extinction topologique ($\Psi = 0$)

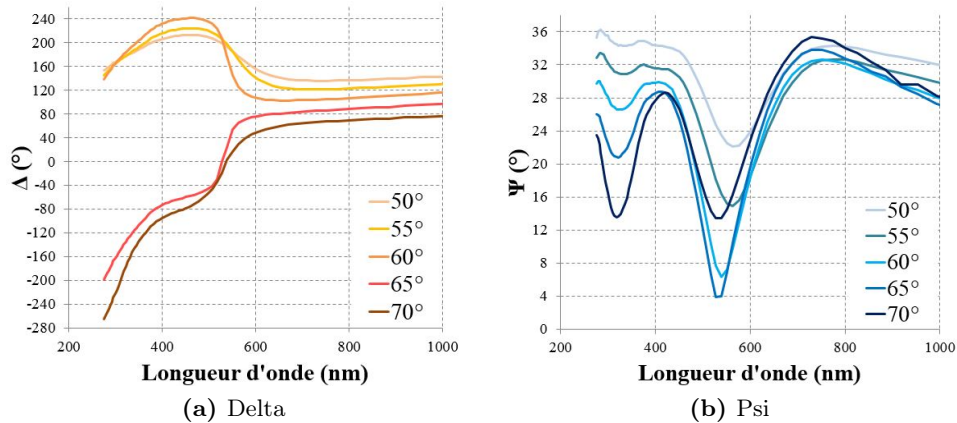


Figure 4.20: Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de $PS_{48}\text{-}b\text{-}P_4VP_{25}$ de 80 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules de 4 nm de diamètre formées par sonication ($\Upsilon = 3,5$)

se fait à de différentes longueurs d'onde (500 nm dans le cas de nanoparticules de 6 nm et 400 nm dans le cas de celles de 10 nm de diamètre). L'incidence du faisceau permettant d'atteindre l'extinction dépend également de la taille des nanoparticules. Si la relation entre le diamètre des nanoparticules et les conditions (incidence, longueur d'onde) d'extinction doit être encore étudiée plus précisément, on peut cependant constater qu'il est possible de moduler la réponse optique en fonction des dimensions des nanoparticules introduites dans le film, elles-même contrôlées par le nombre de cycles de croissance opérés avant dépôt.

Conclusion sur la caractérisation optique des films composites à base de nanoparticules formées par sonication : Dans cette partie, nous avons pu vérifier la nature plasmonique des films de copolymères organisés en cylindres perpendiculaires et contenant des nanoparticules d'or formées par sonication. Les données ellipsométriques ont montré la présence d'une extinction topologique dans la réflexion d'une lumière polarisée sur ces films nanocomposites. Cette extinction est le produit d'une résonance du matériau, couplée à une variation de l'indice optique, et se traduit également par une variation forte de la phase autour de l'extinction. La taille des nanoparticules formées, contrôlée avec le nombre de cycle de réduction opérés comme vu à la section 4.3, a un impact direct sur l'angle et la longueur d'onde d'extinction de la composante transverse de la réflexion. Ce contrôle de la réponse optique par la taille des nanoparticules ouvre la voie à la fabrication de capteurs opérant à des longueurs d'onde précises.

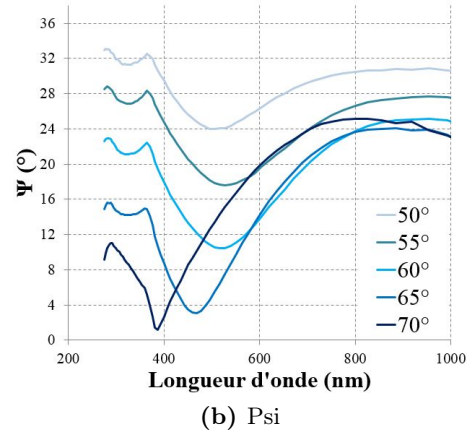
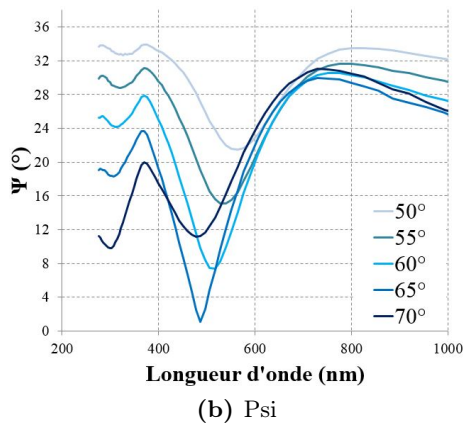
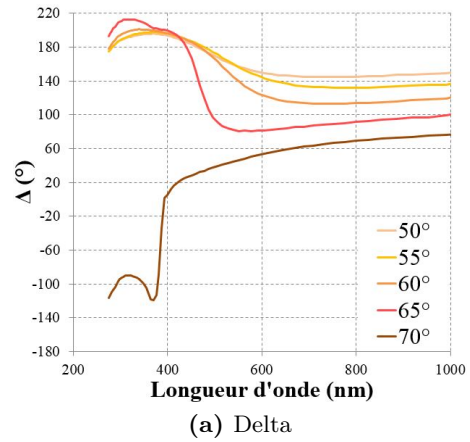
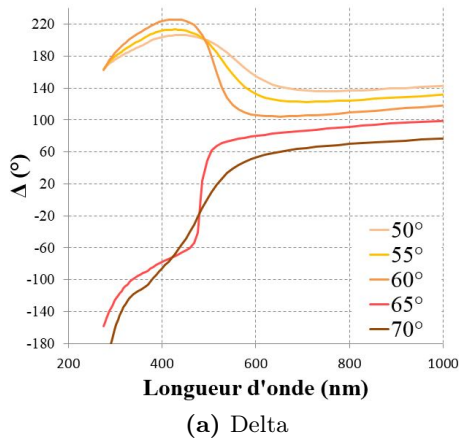


Figure 4.21: Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} de 40 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules après 2 cycles de croissance de germes par sonication (6 nm de diamètre)

Figure 4.22: Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS_{48} - b - P_4VP_{25} de 45 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules après 4 cycles de croissance de germes par sonication (10 nm de diamètre)

4.5 Formation de nanoparticules d'or par radiolyse

Parallèlement aux études de formation de nanoparticules par sonication, des essais de synthèse par radiolyse ont été entrepris. Dans cette partie, nous présentons ces études de formations de nanoparticules d'or par radiolyse de solutions ou de films de copolymère à blocs contenant un précurseur d'or.

4.5.1 Radiolyse d'une solution de copolymère à blocs

4.5.1.1 Protocole

Tout comme dans le cas de la synthèse par sonication, le protocole de cette méthode de formation consiste à mélanger une solution de copolymère à blocs dans un solvant organique avec un sel d'or. Une irradiation ionisante de la solution par des rayons γ est ensuite effectuée afin de réduire le précurseur d'or et former les nanoparticules d'or (cf. Figure 4.23).

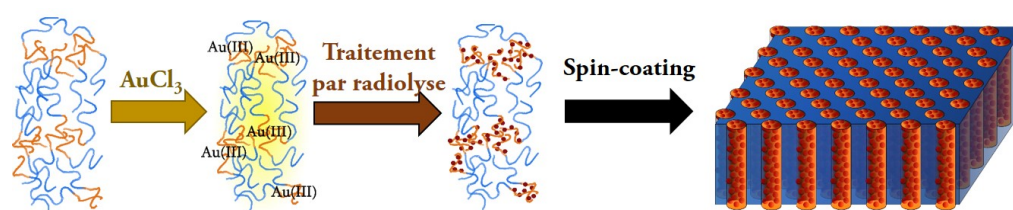


Figure 4.23: Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un copolymère à blocs par méthode de radiolyse en solution

Comme décrit dans le chapitre 3, des solutions de PS₂₇-b-P4VP₇ à 1 wt% sont préparées en dissolvant le copolymère dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (8:2 en volume). Ces solutions sont ensuite mélangées avec une solution de chlorure d'or (AuCl₃) à 0.1 M dans du toluène/tétrahydrofurane (en mêmes proportions que pour le copolymère à blocs). La quantité d'or ajoutée a été choisie pour obtenir un ratio or/pyridine $\Upsilon = 0,5$. Les nanoparticules d'or sont formées en exposant les solutions à un rayonnement γ ionisant (procédé de "radiolyse") pendant un certain temps d'irradiation qui sera discuté par la suite (cf. Paragraphe 4.5.1.2).

4.5.1.2 Évolution de la solution sous irradiation

L'irradiation du mélange du copolymère avec le sel AuCl₃ par les rayons γ a été suivie au cours du temps par spectroscopie d'absorption UV-visible. La figure 4.24 montre l'apparition et l'évolution du pic de résonance plasmon des nanoparticules d'or avec le temps d'irradiation. Dès la première heure d'irradiation, une résonance plasmon à une longueur d'onde de 583 nm est visible. En augmentant le temps d'irradiation, le pic continue d'évoluer, au cours des 24 heures sous irradiation, au fur et à mesure que le sel d'or est réduit.

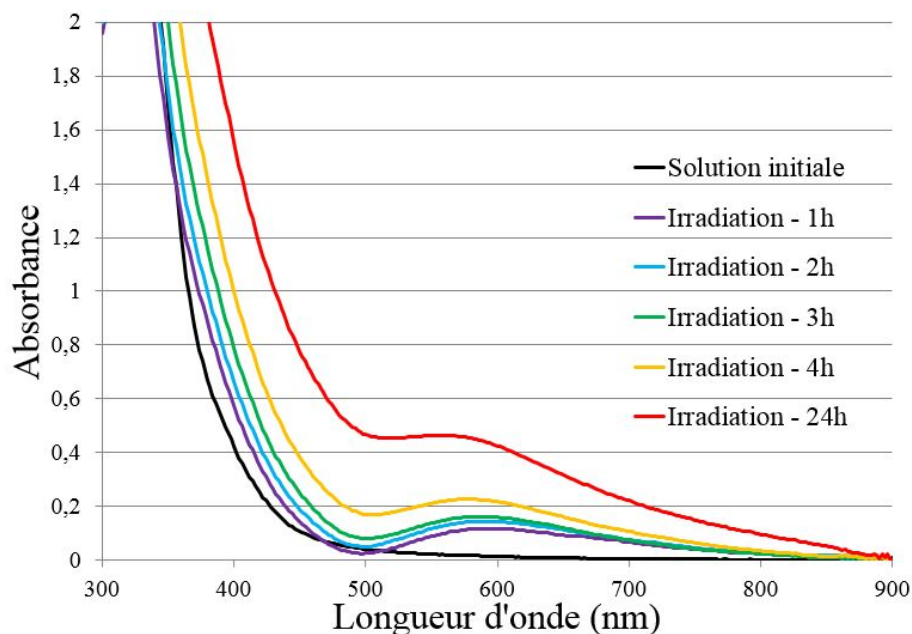


Figure 4.24: Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de PS_{27} - b - P_4VP_7 avec $AuCl_3$ dans un mélange toluène/tétrahydrofurane pour différents temps d'irradiation

Le dépôt de la solution sur une grille TEM permet de vérifier la présence de nanoparticules d'or au sein des domaines PVP, comme le montre la figure 4.25a. Ces nanoparticules restent de taille modeste (diamètre d'environ 4 nm) ce qui se traduit par un signal plasmon assez large. Cette technique permet la formation de nanoparticules en grande concentration

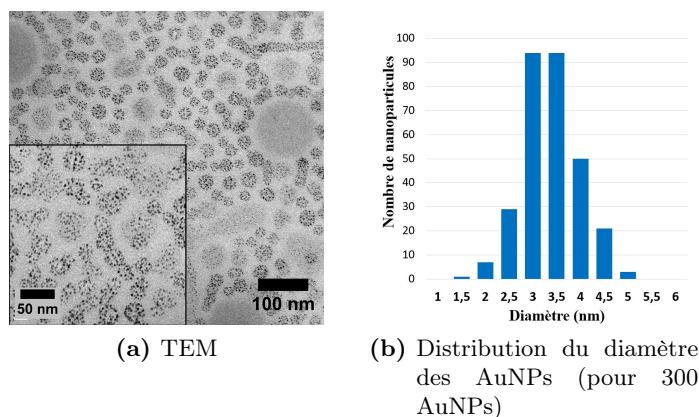


Figure 4.25: Cliché TEM d'un film de PS_{27} - b - P_4VP_7 contenant des AuNPs formées après 24 heures de radiolyse en solution et distribution de taille du diamètre de ces AuNPs

au sein des cylindres sans impact évident sur la structure des films de copolymère après dépôt de la solution. La taille (diamètre d'environ 4 nm) des nanoparticules, due à la forte nucléation induite par l'irradiation aux rayons γ , reste à contrôler afin d'obtenir de

propriétés plasmoniques, peut-être grâce à méthode de croissance de germes similaire à celle élaborée pour les nanoparticules par sonication.

4.5.2 Radiolyse d'un film organisé de copolymères à blocs

4.5.2.1 Protocole

Dans ce cas-ci, la radiolyse est effectuée sur un film de copolymères contenant le sel d'or. Comme décrit dans le chapitre 3, des solutions de PS₂₇-b-P4VP₇ à 1 wt% sont préparées en dissolvant le copolymère dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (8:2 en volume). Ces solutions sont ensuite mélangées avec une solution de chlorure d'or à 0.1 M dans du toluène/tétrahydrofurane (en mêmes proportions que pour le copolymère à blocs). La solution est alors déposée sur différents supports (wafer de silicium, lame de verre, lamelle d'ACLAR) par spin-coating. Les films obtenus sont recuits dans les vapeurs de solvants avant radiolyse. Tout comme dans le cas de la radiolyse des solutions, les nanoparticules d'or sont formées en exposant le film à un rayonnement γ ionisant pendant un certain temps d'irradiation qui a été étudié dans la suite (cf. Paragraphe 4.5.2.2). La figure 4.26 illustre le procédé de radiolyse des films organisés de copolymères à blocs.

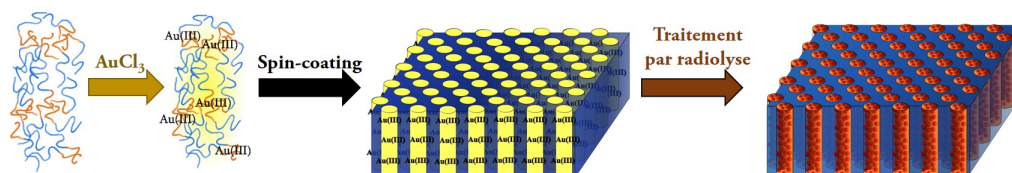


Figure 4.26: Illustration du protocole de formation des nanoparticules d'or au sein d'un film organisé de copolymère à blocs par méthode de radiolyse

4.5.2.2 Évolution du film sous radiolyse

Tout comme dans le cas des solutions irradiées, l'évolution du film a été suivie par spectroscopie UV-visible d'absorption au cours de son irradiation. Pour ce faire, des mesures en transmission ont été faites sur un film de PS₂₇-b-P4VP₇ déposé sur une lame de verre. Une lame de verre vierge a également été irradiée et étudiée par spectroscopie d'absorption, comme référence, puisque l'absorption du verre évolue elle aussi sous l'effet de l'irradiation.

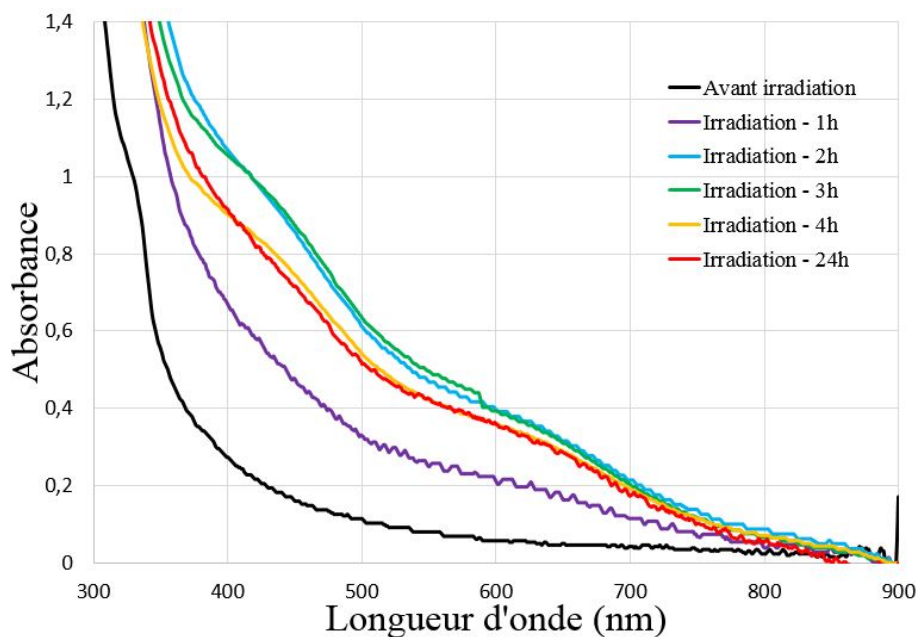


Figure 4.27: Spectres d'absorption UV-visible d'un film de PS_{27} - b - P_4VP_7 de 55 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires contenant le précurseur $AuCl_3$ pour différents temps d'irradiation (après soustraction du signal du substrat en verre)

La figure 4.27 montre l'évolution du signal d'absorption après soustraction du signal de la lame de verre. On constate que la bosse, qui peut être attribué à une résonance plasmon des nanoparticules d'or, apparaît dès la première heure d'irradiation. La longueur d'onde de résonance ($\lambda = 603$ nm) est bien plus élevée que celle caractéristique de nanoparticules d'or classiques (à environ $\lambda = 520$ - 530 nm pour des nanoparticules de 15 nm de diamètre). Notre hypothèse est que le confinement des nanoparticules au sein des cylindres (d'un diamètre d'environ 25 nm) crée un couplage entre les particules, ce qui est cohérent avec un déplacement de la résonance plasmon vers les plus hautes longueurs d'onde. Cette hypothèse semble confirmée par le déplacement du pic plasmon de $\lambda = 603$ nm à $\lambda = 631$ nm au bout de deux heures d'irradiation : le nombre croissant de nanoparticules amplifierait ce couplage entre les particules d'or, d'où ce décalage vers les plus hautes longueurs d'onde.

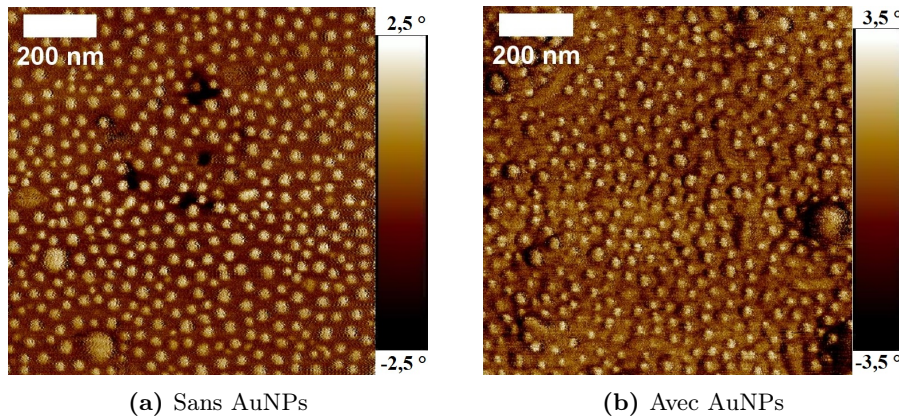


Figure 4.28: Images AFM en phase d'un film de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_4VP_7$ de 55 nm d'épaisseur avant et après formation des nanoparticules d'or par radiolyse

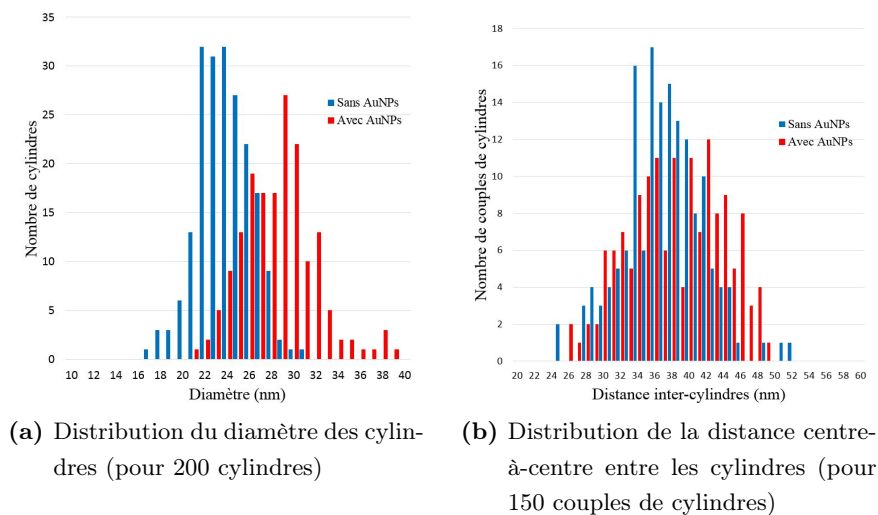


Figure 4.29: Distribution de tailles des différents paramètres caractérisant les cylindres perpendiculaires d'un film de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_4VP_7$ avant et après formation des nanoparticules d'or par radiolyse, mesurés sur les images AFM

On peut noter, par ailleurs, que le pic n'évolue plus après 2 heures d'irradiation, même après un très long temps d'irradiation (24 h). La totalité du sel d'or contenu dans les cylindres de PVP est donc réduite au bout de deux heures. Ce résultat diffère du suivi cinétique en solution (cf. Paragraphe 4.5.1.2) et peut s'expliquer du fait que la quantité d'or piégée par les cylindres après dépôt du film est très inférieure à celle présente en solution.

Nous avons mesuré les dimensions caractéristiques d'un film de $PS_{27}\text{-}b\text{-}P_4VP_7$ avant et après formation des nanoparticules d'or par radiolyse sur les images AFM (cf. Figure 4.28). La figure 4.29 montre l'évolution du diamètre des cylindres et de la distance centre-

à-centre entre les cylindres avec la formation des nanoparticules d'or par radiolyse *in situ* directement dans le film. On peut constater, comme dans le cas des nanoparticules d'or formées par sonication (cf. Paragraphe 4.3.2), un gonflement des domaines de PVP qui se traduit par une légère augmentation du diamètre moyen des cylindres de 23 nm à 28 nm (cf. Figure 4.29a). La distance inter-cylindres, elle, n'est pas altérée par la présence des nanoparticules d'or (cf. Figure 4.29b). Tout comme dans le cas des nanoparticules formées par sonication, l'arrangement des cylindres n'est donc pas perturbé par les nanoparticules après le traitement par radiolyse.

Conclusion sur la formation de nanoparticules d'or par radiolyse : Au cours de cette partie, nous avons développé un procédé de synthèse de nanoparticules d'or par irradiation ionisante aux rayons γ . Cette méthode de radiolyse se démarque de la méthode de synthèse et croissance par sonication par son aptitude à former les nanoparticules d'or au sein de films de copolymères déjà déposés, tout autant que dans des solutions de copolymère à blocs. L'organisation des cylindres perpendiculaires est ainsi contrôlée et conservée. Un suivi cinétique dans les deux cas (en solution et sur film) montre que les nanoparticules formées ont des propriétés plasmoniques, dépendant de leurs interactions entre elles et avec le copolymère. La taille finale des nanoparticules de 4 nm et l'évolution du pic de résonance plasmon montre que la nucléation domine la croissance durant l'irradiation du sel d'or.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation de nanoparticules d'or au sein de matrices de cylindres de copolymères à blocs. Dans une première partie, nous avons montré une méthode innovante de formation de nanoparticules d'or directement dans la solution de copolymères à blocs en solvant organique par un traitement aux ultrasons. Le contrôle de la taille des nanoparticules a été élaboré en jouant sur la quantité d'or initiale. Les caractérisations par AFM, GISAXS et tomographie ont également montré l'effet des nanoparticules sur la morphologie des films et leur positionnement au sein des cylindres. Ainsi, les cylindres, déposés dans des conditions où ils devraient s'aligner parallèlement au substrat, sont perturbés par la présence des nanoparticules d'or et s'orientent de manière désordonnée. Les cylindres déposés avec des nanoparticules formées par sonication dans des conditions d'orientation perpendiculaire conservent cette orientation. À partir de ce procédé, nous avons élaboré, dans la deuxième partie, une technique de croissance de germes par sonication. Le nombre de cycles de réduction et la taille des germes initiaux permettent de contrôler efficacement la taille des nanoparticules formées. Ces nanoparticules d'or ne perturbent pas l'orientation perpendiculaire des cylindres mais gonflent les cylindres de PVP.

CHAPITRE 4: SYNTHÈSE ET ORGANISATION DE AUNPS PAR VOIES 120 PHYSIQUES AU SEIN DE FILMS DE COPOLYMÈRES À BLOCS

Parallèlement à ces études, la troisième partie montre une seconde technique de formation de nanoparticules d'or par voie physique, via une irradiation par radiolyse. Cette méthode présente l'intérêt majeur de former les nanoparticules en solution ou directement dans le film déposé. Cependant, le contrôle de la taille est moins aisé pour cette technique du fait de la forte nucléation due à l'irradiation aux rayons γ . Ces questionnements du contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules d'or dans nos films de nanocomposites est au cœur de l'étude menée dans le chapitre 5 sur la préparation de nanoparticules d'or par voie chimique et leur insertion dans les films de copolymères à blocs.

Chapitre 5

Réduction chimique et incorporation de nanoparticules d'or dans le PS-*b*-PVP

5.1 Introduction

La synthèse de nanoparticules d'or par voie chimique est un domaine très documenté[198–200], du fait de l'intérêt des nanoparticules d'or pour leurs propriétés catalytiques[201] et plasmoniques[202, 203], et des nombreuses applications qui y sont associées[204–208]. Dans ce chapitre, nous présentons trois procédés pour incorporer des nanoparticules d'or synthétisées par voie chimique dans des films organisés de copolymères à blocs. En premier lieu, nous présentons les voies de synthèse classiques de nanoparticules isotropes et anisotropes et comment optimiser l'obtention d'une forme et d'une taille données. Puis nous traiterons de l'incorporation de ces nanoparticules d'or à travers deux processus majeurs : le premier consiste à évacuer les domaines PVP d'un film de PS-b-PVP organisé, tel que décrit au paragraphe 3.3.2 du chapitre 3, et à l'immerger dans une solution de nanoparticules d'or afin de piéger ces dernières dans les pores formés. Le second processus repose sur la fonctionnalisation des nanoparticules avec des brins de poly(vinylpyridine) et le mélange en solution avec le PS-b-PVP afin de créer une interaction favorable entre les domaines de PVP et les nanoparticules d'or et obtenir ainsi le confinement de ces dernières dans les cylindres après dépôt du film. Enfin, nous présenterons la synthèse in situ de nanoparticules d'or directement au sein de films de copolymères à blocs organisés en cylindres perpendiculaires par immersions successives dans des solutions de précurseur d'or et de réducteur, en suivant un protocole proche de celui élaboré par Wang et al. [39].

5.2 Synthèse de nanoparticules d'or en milieu aqueux

Dans cette partie, nous présentons les principales techniques de synthèse pour obtenir des nanoparticules d'or de tailles et formes variées en milieu aqueux (protocoles détaillés en annexe A). La plupart de ces synthèses sont détaillées dans la littérature[209–211] mais nous avons pu réaliser l'optimisation de certains procédés, notamment dans la synthèse de nanoparticules anisotropes.

5.2.1 Synthèse de nanosphères d'or

5.2.1.1 Protocole traditionnel

La synthèse de nanoparticules d'or la plus aisée est certainement la synthèse de sphères d'or. Ce procédé de synthèse est expliqué dès 1953 avec les travaux de Turkevitch et al. [209][212] sur la formation de nanoparticules d'or stabilisées par des ions citrate.

Expérimentalement, une solution de précurseur d'or (acide chloraurique – HAuCl_4) en milieu aqueux ($c = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M) est mise à ébullition. Une solution de citrate de sodium ($c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M) est alors ajoutée sous forte agitation. La solution est laissée au repos

5.2 SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR EN MILIEU AQUEUX¹²³

et la couleur rouge-rubis caractéristique des nanoparticules d'or apparaît après environ 10 minutes. La taille des nanoparticules obtenues en suivant ces conditions de synthèse^[213] est d'environ une vingtaine de nanomètres de diamètre ($\lambda_{SPR} = 528 \text{ nm}$) (cf. Figure 5.1).

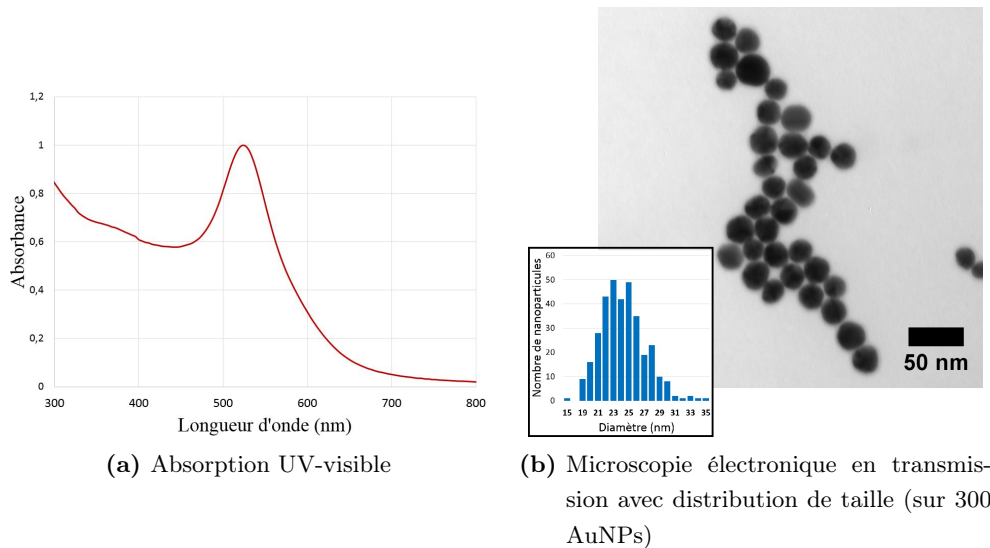


Figure 5.1: Spectre d'absorption UV-visible et cliché de TEM d'une solution de nanoparticules formées selon le protocole Turkevitch

Par la suite, nous appellerons les nanoparticules formées par ce procédé : nanoparticules Turkevitch (Turk).

5.2.1.2 Optimisation du protocole

En synthèse de nanochimie, la monodispersité en taille et en forme des nanoparticules est souvent la qualité la plus recherchée. Afin d'optimiser la réaction de synthèse des nanosphères d'or et s'assurer d'avoir un ensemble monodisperse en taille, nous avons suivi les travaux de Sivaraman et al. ^[214] sur l'effet de l'ordre d'ajout des réactifs lors de la synthèse présentée ci-dessus.

Le protocole suivi dans ces travaux afin d'améliorer la monodispersité en taille des particules est le même que celui pour la synthèse des nanoparticules Turkevitch. Seul l'ordre d'ajout est modifié. Ainsi, une solution aqueuse de citrate de sodium est mise à ébullition. Quand l'ébullition est atteinte, l'acide chloraurique est ajouté sous très forte agitation.

La présence des ions citrate en solution avant celui du précurseur affecte le pH du milieu réactionnel et donc la formation des nanoparticules. En effet, en ajoutant d'abord le sel d'or puis le citrate de sodium, comme c'est le cas dans la réaction Turkevitch, on a le passage d'un pH acide (dû à l'acide chloraurique) à un pH neutre : le précurseur perd alors de sa réactivité. En inversant l'ordre des réactifs, le citrate de sodium stabilise le pH de

la solution avant l'ajout du sel d'or, et le précurseur d'or conserve donc toute sa réactivité lors de son ajout dans le milieu réactionnel[214]. Une plus grande réactivité résulte en une nucléation plus homogène et permet une meilleure monodispersité en taille pour les nanoparticules formées. Celles-ci, notées nanoparticules *Reverse Turkevitch* (RevTurk), ont un diamètre inférieur à celui des nanoparticules *Turkevitch*. Les caractérisations par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique en transmission (cf. Figure 5.2 confirment une meilleure monodispersité en taille, avec un diamètre des nanoparticules de 12 nm.

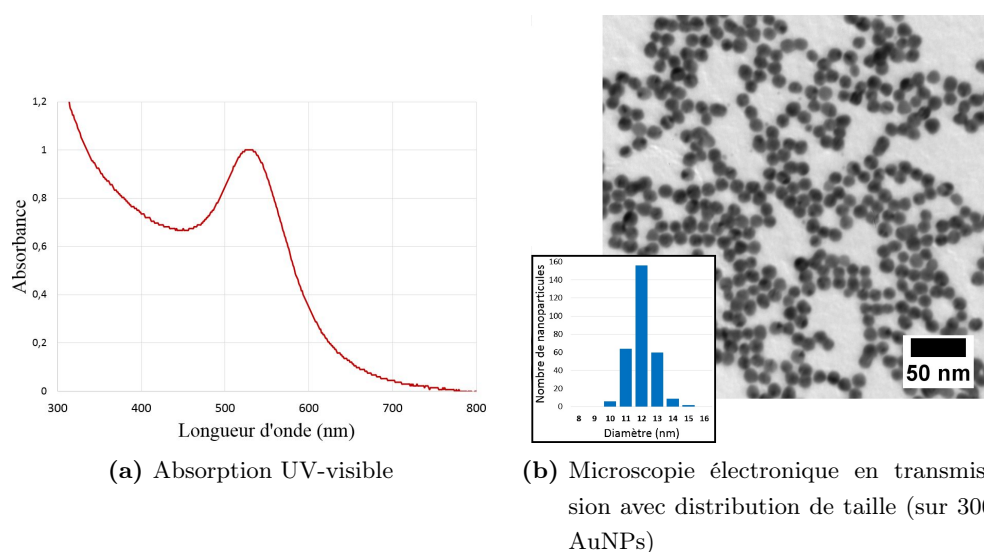


Figure 5.2: Spectre d'absorption UV-visible et cliché de TEM d'une solution de nanoparticules formées selon le protocole *Reverse Turkevitch*

Pour la suite de notre étude nous utiliserons principalement des nanoparticules sphériques de type *Reverse Turkevitch*, mais certains lots de nanoparticules de type *Turkevitch* ont également été utilisés.

5.2.2 Synthèse de nanoparticules anisotropes

Dans le cadre de l'insertion de nanoparticules d'or dans des cylindres formés par un copolymère à blocs, nous avons cherché à aligner des nanoparticules anisotropes afin de moduler les résonances et d'obtenir des effets de couplages plasmoniques potentiellement intéressants[215–217]. Pour ce faire, nous avons repris et adapté deux techniques de synthèse de nanoparticules anisotropes : les nano-bâtonnets (*nanorods*, en anglais ; NR) et les bipyramides.

La synthèse de nanoparticules d'or anisotropes est une réaction de croissance de germes (cf. Paragraphe 1.3.1.1 du chapitre 1) qui repose sur deux points principaux : la nature des

germes (cristallinité, taille) et la présence d'un agent directeur. Dans le cas de la synthèse des nano-bâtonnets et des bipyramides d'or, la synthèse est la même. Seule la nature des germes diffère et guidera la forme finale des nanoparticules.

5.2.2.1 Nano-bâtonnets d'or

La synthèse de nano-bâtonnets d'or est une des synthèses les plus étudiées car elle permet d'obtenir des particules d'anisotropie contrôlée (avec un rapport d'aspect de 2 à 10)[210, 218, 219] et donc des résonances plasmon également contrôlées.

Le protocole de synthèse classique[211] est le suivant : des germes sont synthétisés dans une solution de bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) contenant de l'acide chloraurique (HAuCl_4) en ajoutant une faible quantité de borohydrure de sodium (NaBH_4). Les germes sont ensuite laissés vieillir une heure avant utilisation.

La solution de croissance est formée par le mélange de l'acide ascorbique (AA) à une solution contenant du CTAB, de l'acide chloraurique et du nitrate d'argent (AgNO_3), puis d'ajouter une très faible portion de ces germes. La solution incolore devient alors progressivement brune. La solution finale, après repos pendant 1 heure, est alors centrifugée afin de séparer les nano-bâtonnets des autres espèces présentes en solution.

Les agents directeurs dans cette synthèse sont les ions argent (provenant du nitrate d'argent) qui s'associent avec les ions bromure issus du CTAB pour se fixer sur certains plans cristallins des germes (plan (100))[220]. La croissance se fait donc préférentiellement sur les autres plans cristallins, ce qui provoque l'anisotropie de la nanoparticule. Par la suite, on désignera par L , la longueur des nano-bâtonnets et l , leur diamètre. Le rapport d'aspect caractérisant l'anisotropie des nanoparticules est déterminé par $\frac{L}{l}$. En faisant varier la quantité de nitrate d'argent introduite dans le milieu, il est possible de contrôler le rapport d'aspect des nano-bâtonnets formés (cf. Figure 5.4).

Au cours de notre projet, nous avons préparé des solutions de nano-bâtonnets de rapport d'aspect de 1,5 à 4. Les propriétés plasmoniques des nano-bâtonnets dépendent de ce rapport d'aspect (cf. Figure 5.4a), avec un décalage de la longueur d'onde de résonance plasmon avec l'augmentation du rapport d'aspect. Les dimensions et la réponse plasmonique des différents nano-bâtonnets synthétisés durant nos travaux sont présentés dans le tableau 5.1.

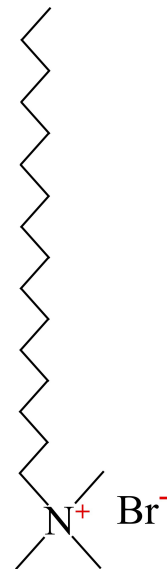
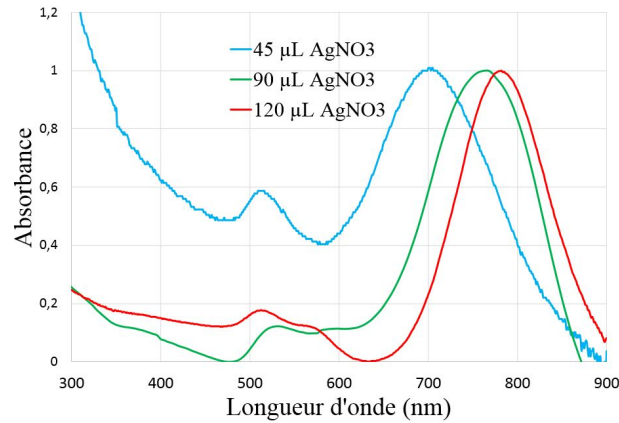
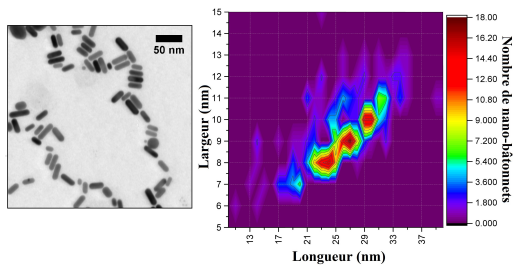


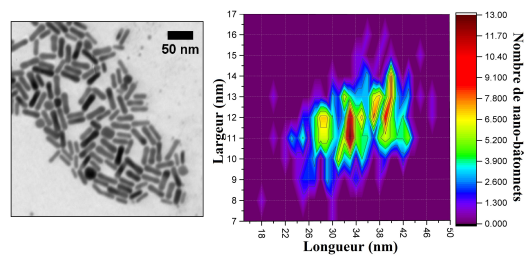
Figure 5.3: CTAB



(a) Spectroscopie d'absorption



(b) TEM - 45 μL AgNO_3



(c) TEM - 90 μL AgNO_3

Figure 5.4: Spectres d'absorption pour des solutions de nano-bâtonnets formés avec différentes quantités de nitrate d'argent dans le milieu réactionnel, et clichés TEM pour des nano-bâtonnets préparés avec 45 et 90 μL de nitrate d'argent (0,1 M), avec les distributions de tailles correspondantes (pour 300 AuNRs)

Tableau 5.1: Tableau résumant les propriétés caractéristiques des nano-bâtonnets en fonction de la quantité de nitrate d'argent introduite dans la solution de croissance

Quantité d'argent (μL)	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Rapport d'aspect	Position du pic plasmon longitudinal (nm)
45	26	9	2,8	706
90	34	12	3,0	768
120	36	10	3,6	780

5.2.2.2 Bipyramides

La synthèse de bipyramides d'or est très similaire à celle des nano-bâtonnets et diffère seulement dans la préparation des germes[221].

5.2 SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR EN MILIEU AQUEUX¹²⁷

Le protocole que nous avons suivi est le suivant : des germes ont été synthétisés par ajout de borohydrure de sodium (NaBH_4) à un mélange de sel d'or (HAuCl_4) en solution aqueuse avec du citrate de sodium. Les germes ainsi formés sont laissés au repos 3 heures avant utilisation. L'anisotropie est obtenue en suivant le même protocole de croissance que pour les nano-bâtonnets d'or (mélange de CTAB, de sel d'or, de nitrate d'argent et d'acide ascorbique) en ajoutant en dernier les germes préparés. La solution est ensuite centrifugée afin d'éliminer les réactifs en excès et certains produits secondaires (petites sphères). La solution finale a une couleur allant du bleu foncé au violet en fonction de la polydispersité en forme et en taille des nanoparticules. Les nanoparticules formées selon cette méthode sont très polydisperses en taille, aux contours peu définis (cf. Figure 5.5), ce qui se traduit par un pic très large avec un épaulement en spectroscopie d'absorption.

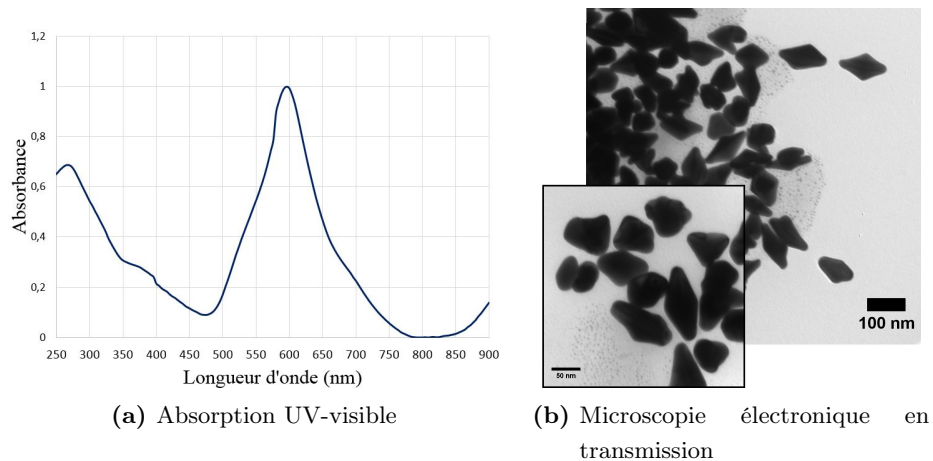


Figure 5.5: Spectre d'absorption UV-visible et clichés de TEM d'une solution de bipyramides d'or formées en suivant le même protocole que pour les nano-bâtonnets en changeant la nature des germes

Durant nos travaux, nous avons optimisé la synthèse de bipyramides d'or afin d'obtenir des solutions de nanoparticules plus monodisperses en taille et en forme. Pour ce faire, durant la croissance, une très légère quantité d'acide chlorhydrique pur est ajoutée en solution^[192]. Les quantités de nitrate d'argent et de germes ont également été adaptées afin d'avoir une anisotropie des bipyramides plus marquée. Le spectre d'absorption de ces nanoparticules montre deux pics d'absorption, comme attendu pour des particules anisotropes, et la meilleure monodispersité est vérifiée en TEM (cf. Figure 5.6). Il reste néanmoins quelques nanoparticules d'autres formes (sphères, nano-bâtonnets) en solution qui sont éliminées par centrifugation^[222] avant utilisation de la solution.

Les dimensions des bipyramides sont plus grandes que celles des nano-bâtonnets (typiquement, longueur = 70 nm et largeur = 27 nm) et le rapport d'aspect plus petit (environ 2,5), mais ces paramètres peuvent être ajustés en variant les quantités d'or et d'argent lors

de la synthèse[223]. Les nanoparticules formées selon ce protocole seront appelées par la suite nanoparticules *Kaloo*.

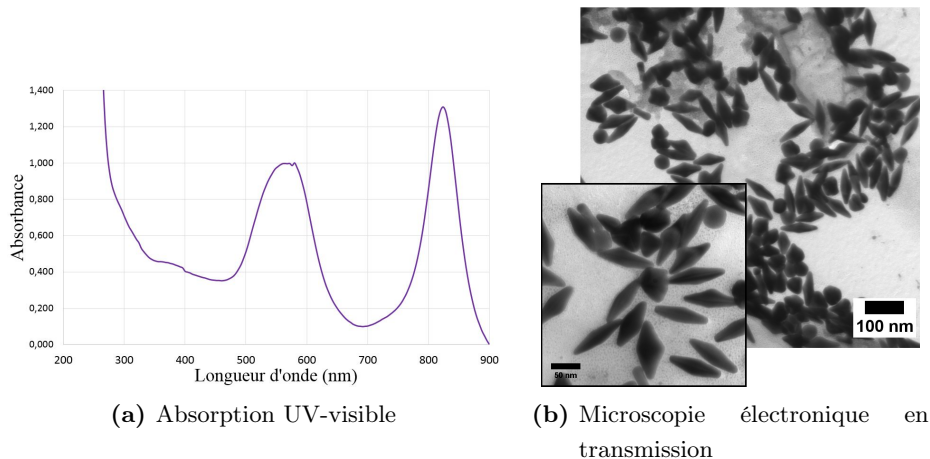


Figure 5.6: Spectre d'absorption UV-visible et clichés de TEM d'une solution de bipyramides d'or de type *Kaloo*, formées suivant le protocole optimisé

Conclusion sur la synthèse de nanoparticules en milieu aqueux : Dans cette partie, nous avons présenté les différentes nanoparticules que nous utiliserons par la suite pour l'insertion dans les films de copolymères. Les procédés de synthèse de nanoparticules isotropes (sphères) et anisotropes (bâtonnets et bipyramides) ont été étudiés et optimisés afin d'obtenir des solutions de nanoparticules les plus monodisperses en taille et en forme possible. Dans le cas des nano-bâtonnets et des bipyramides, nous avons pu contrôler efficacement l'anisotropie des particules en faisant varier le rapport d'aspect par un jeu sur les conditions de synthèse (quantité d'agent directeur et de germes). Nous pouvons maintenant étudier les méthodes d'insertion afin de confiner ces nanoparticules dans les cylindres de copolymères à blocs.

5.3 Incorporation dans des films poreux organisés

La première technique d'insertion des nanoparticules au sein d'un film de copolymère organisé en cylindres mise en œuvre dans cette étude repose sur la possibilité de reconstruire les surfaces de films de PS-b-PVP par immersion dans l'éthanol. Cette méthode de reconstruction de surface est présentée au paragraphe 3.3.2 du chapitre 3 et permet de former des films poreux à partir de cylindres perpendiculaires, ou des canaux parallèles au substrat à partir de cylindres parallèles. L'insertion des nanoparticules dans ces pores ou canaux se fait ensuite par immersion des films reconstruits dans une suspension aqueuse de nanoparticules (cf. Figure 5.7)

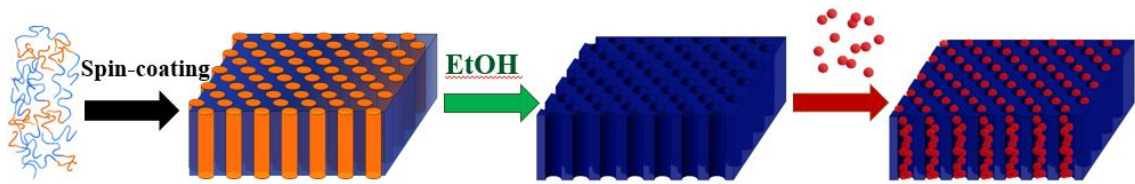


Figure 5.7: Illustration du schéma envisagé d'insertion de nanoparticules dans un film de PS-b-PVP organisé en pores perpendiculaires après reconstruction de surface

Ce type de procédé a déjà été étudié pour l'insertion de nanoparticules d'or (12 nm de diamètre) dans des membranes d'oxyde d'aluminium anodique poreuses[224]. Des brins de poly(acrylamide) (PAM) sont greffés dans une matrice poreuse rigide d'oxyde d'aluminium, le long des pores. L'immersion dans la suspension aqueuse de nanoparticules provoque le gonflement des chaînes de PAM et l'insertion des nanoparticules dans les pores. Puis, lors du séchage, les nanoparticules entourées de PAM se retrouvent piégées dans les pores. Le comportement binaire des chaînes de PAM, gonflées en milieu aqueux et relâchées en dehors, est appelé "phénomène de respiration".

Dans notre étude, nous avons suivi un protocole similaire, avec une matrice poreuse de PS réticulé dont les pores sont couverts de brins de PVP après la reconstruction de surface. Ces chaînes de PVP suivent ce même comportement de "respiration" et permettant l'accroche des nanoparticules d'or du fait de l'affinité de la PVP avec l'or. La figure 5.8 représente le phénomène de gonflement des brins de PVP et l'insertion des nanoparticules.

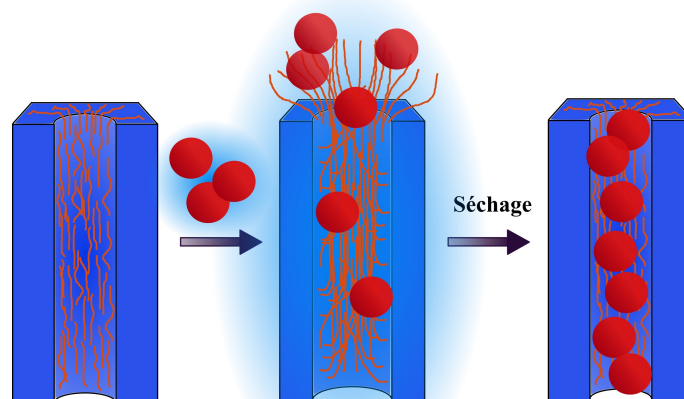


Figure 5.8: Illustration de l'insertion des nanoparticules d'or au sein de la matrice poreuse de PS réticulée grâce au gonflement des brins de PVP

5.3.1 Insertion dans des canaux parallèles au substrat

Dans un premier temps, nous avons testé le procédé d'insertion des nanoparticules dans des canaux parallèles. Pour ce faire, un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ a été déposé et recuit dans le chloroforme afin d'obtenir une structure de cylindres parallèles au substrat (comme vu au paragraphe 3.3.1 du chapitre 3). Puis, le film a été soumis à une reconstruction de surface par immersion dans l'éthanol durant 30 minutes après réticulation de la matrice de PS par irradiation UV. Des canaux parallèles au substrat sont alors formés (cf. Figure 5.10a), suivant le processus expliqué à la figure 3.10 du chapitre 3. Le diamètre moyen final des pores est d'environ 20 nm.

Le film est alors immergé dans une suspension de nanoparticules sphériques *Turkevitch* durant 5 minutes puis rincé à l'eau distillée pour éliminer les nanoparticules en surface. Cette procédure d'immersion est répétée trois fois afin d'assurer l'incorporation des nanoparticules au sein des canaux. La figure 5.9 montre les canaux parallèles au substrat avant et après immersion des nanoparticules. On peut voir les nanoparticules d'or (diamètre de 20 nm environ) alignées dans les canaux parallèles.

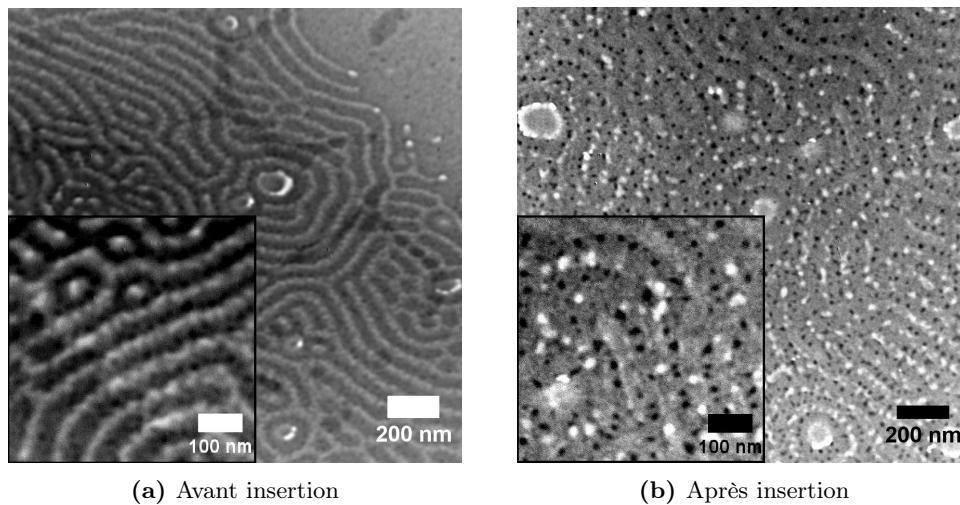


Figure 5.9: Clichés de microscopie électronique en transmission des canaux parallèles avant et après immersion dans une suspension de nanoparticules *Turkevitch* (points noirs et blancs)

Le même procédé a été effectué pour un film de PS₃₄-b-P2VP₁₈, traité pour présenter lui aussi des canaux parallèles (de diamètre 20 nm), mais en opérant l'immersion dans une solution de nano-bâtonnets ($L = 34$ nm ; $l = 12$ nm). La figure 5.10 montre les images AFM du film en topographie avant et après immersion dans la solution de nano-bâtonnets. Des nano-bâtonnets sont visibles à la surface du film, mais il n'y a aucune indication de leur présence spécifiquement au sein des canaux.

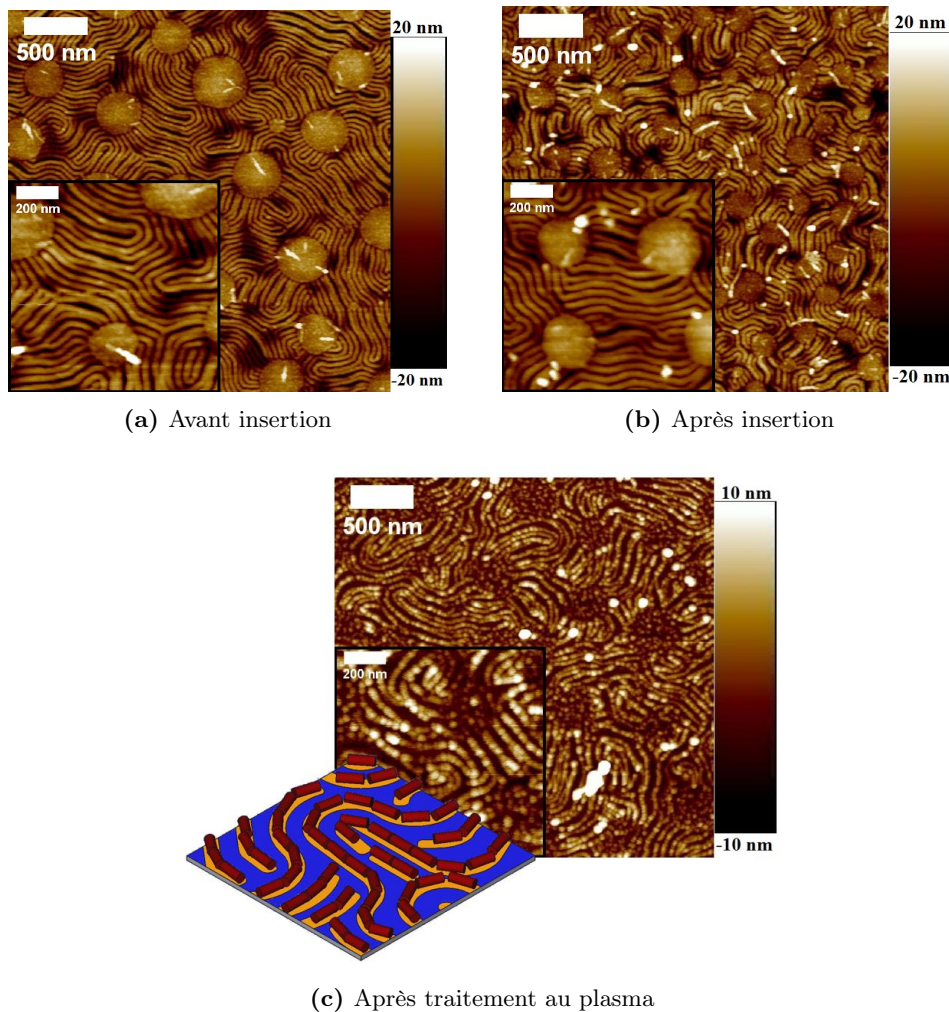


Figure 5.10: Images AFM en topographie pour un film de $PS_{34}\text{-}b\text{-}P_{2VP_{18}}$ de 65 nm d'épaisseur organisé en canaux parallèles avant et après immersion dans une solution de nano-bâtonnets, et après destruction du film au plasma (avec schéma représentant l'alignement des nano-bâtonnets)

Afin de vérifier la présence des particules dans les canaux, nous avons détruit le film de copolymère par traitement au plasma (20 minutes, sous flux d'oxygène à basse pression, à l'aide d'un Oxygen Plasma Cleaner de la marque Harrick Scientific). L'image AFM du substrat qui en résulte (cf. Figure 5.10c) montre l'alignement d'objets, suivant le motif des canaux : les nano-bâtonnets sont présents et s'alignent dans les canaux. L'épaisseur vue en AFM correspond au diamètre des nano-bâtonnets, ce qui confirme que la matrice de polymère est bien détruite par le traitement plasma. Les nano-bâtonnets sont donc bien intégrés dans les canaux parallèles et stabilisés par les brins de PVP en tapissant les parois. On peut supposer que la présence des bâtonnets et leur lien avec les brins de PVP induit une contraction des pores autour d'eux, ce qui expliquerait que seules les pores

soient visibles par AFM, tant que la matrice de polymère est présente.

5.3.2 Insertion dans des pores perpendiculaires au substrat

La même étude a été faite sur des films présentant des pores perpendiculaires. Un film de PS₉₃-b-P4VP₃₅ organisé en cylindres perpendiculaires au substrat a été irradié aux rayons UV afin de réticuler la matrice de polystyrène, puis immergé dans l'éthanol durant 3 heures. Le film produit présente des pores perpendiculaires au substrat d'un diamètre de 50 nm. L'immersion dans une suspension de nano-bâtonnets ($L = 34 \text{ nm}$; $l = 12 \text{ nm}$) a été répétée 3 fois 5 minutes. Tout comme pour l'insertion dans les canaux parallèles, un rinçage à l'eau distillée a été opéré entre chaque période d'immersion et à la fin, afin d'éliminer tout dépôt en surface et ne conserver que les nano-bâtonnets inclus dans les pores.

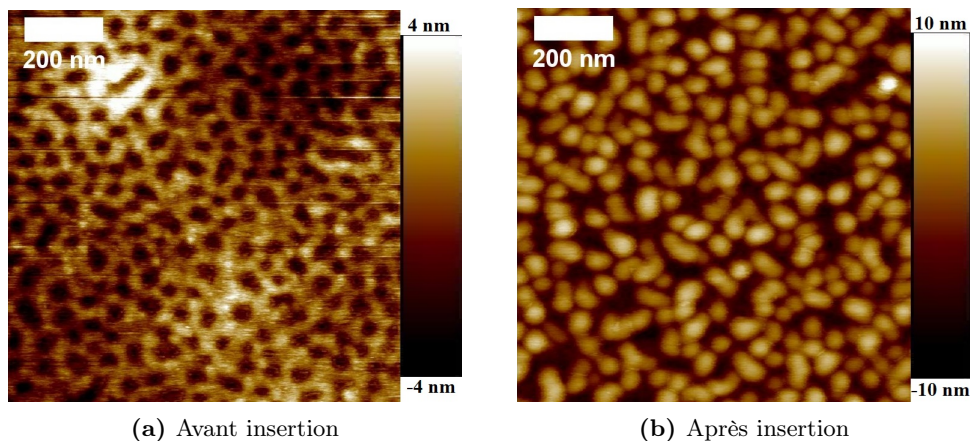


Figure 5.11: Images AFM en topographie pour un film mince (25 nm) de PS₉₃-b-P4VP₃₅ organisé en pores perpendiculaires a/ après immersion dans l'eau et b/ après immersion dans une suspension aqueuse de nano-bâtonnets d'or

On peut voir par AFM (cf. Figure 5.12) qu'à la place de chaque pore se trouve maintenant un objet, haut d'une dizaine de nanomètres, aussi peut-on supposer que l'insertion des nano-bâtonnets dans les pores est effective. Les images AFM ne permettent pas de déterminer le nombre de nano-bâtonnets présent dans chaque pore, ni même l'orientation des bâtonnets. L'épaisseur du film est de 25 nm pour des nano-bâtonnets longs de 34 nm. Une hypothèse est que les nano-bâtonnets se placent verticalement, ce qui expliquerait qu'ils dépassent du film. Chaque pore peut contenir plusieurs nano-bâtonnets organisés verticalement en fuseau (le diamètre des cylindres autorise une quantité théorique de nano-bâtonnets de 17 par pore), mais les images AFM semblent ne montrer qu'un seul objet par pore. Il est également possible que les nano-bâtonnets soient orientés horizontalement ou

inclinés et se superposent dans les pores (cf. Figure 5.12c). Une analyse en SEM en haute résolution sur la tranche du film pourrait lever le voile sur cette incertitude.

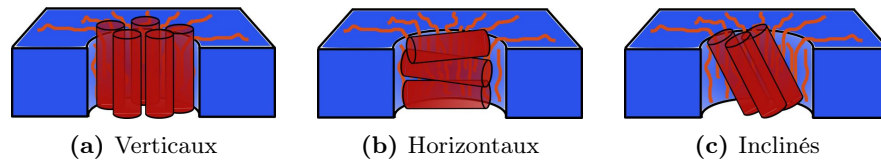


Figure 5.12: Schéma présentant les différentes positions pouvant être adoptées par les nano-bâtonnets incorporés dans les pores

Le procédé d'insertion a été répété sur des films de PS_{93} - b - $P4VP_{35}$ organisés en pores perpendiculaires de plus grande épaisseur. On constate qu'on n'observe aucun arrangement préférentiel des nano-bâtonnets dans les pores, que ce soit en TEM ou en AFM. Seuls quelques nano-bâtonnets sont visibles en surface (cf. Figure 5.13). Le gonflement des pores dû à l'immersion dans la suspension aqueuse de nano-bâtonnets est peut-être minimisé du fait de l'épaisseur du film, n'autorisant pas l'incorporation des nano-bâtonnets dans les pores. Ceux-ci sont donc évacués lors du rinçage du film à l'eau distillée, à la fin du processus, à l'exception des quelques bâtonnets visibles en surface.

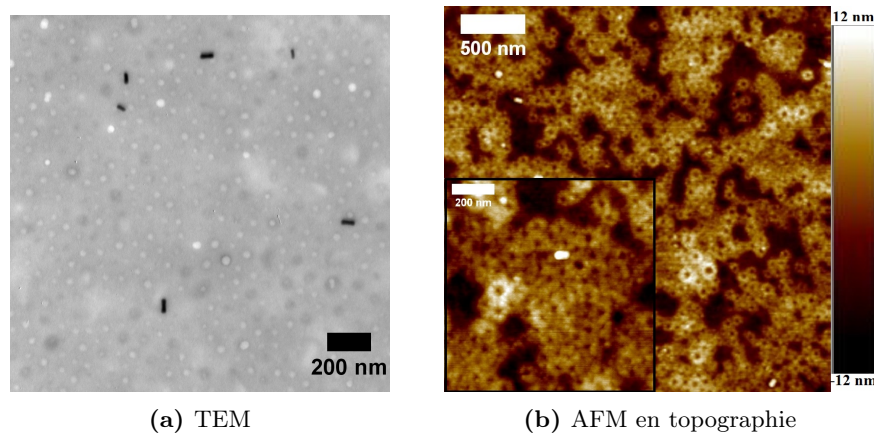


Figure 5.13: Images TEM et AFM pour un film épais (200 nm) de PS_{93} - b - $P2VP_{35}$ organisé en pores perpendiculaires avant et après immersion dans une solution de nano-bâtonnets

Conclusion sur l'incorporation de nanoparticules d'or dans des films poreux organisés :
 Nous avons montré dans cette partie l'incorporation de nanoparticules isotropes et anisotropes (nano-bâtonnets) au sein de films de PS - b - PVP reconstruits par immersion dans l'éthanol. Les nano-bâtonnets d'or s'alignent sans difficulté dans les films présentant des canaux poreux parallèles au substrat. En revanche, dans le cas de l'insertion de nano-bâtonnets

dans des films présentant des pores perpendiculaires au substrat, l'incorporation est moins aisée. L'épaisseur du film semble être la clef de l'insertion dans ce dernier cas. L'incorporation de nano-bâtonnets d'or a néanmoins été réalisée dans des films fins (épaisseur = 25 nm). La limitation à de faibles épaisseurs de films ne permet pas l'obtention de métamatériaux 3D, qui sont le but de ce projet, mais peuvent constituer une base à la formation de métasurfaces composées d'arrangements 2D de nano-résonateurs (ici, les nanoparticules d'or). Ces métasurfaces sont également des systèmes prometteurs pour des applications optiques, en agissant sur la lumière incidente afin de l'orienter ou l'absorber totalement.

5.4 Incorporation de nanoparticules fonctionnalisées

La deuxième technique d'incorporation de nanoparticules pré-formées dans des films organisés en cylindres perpendiculaires a été effectuée à travers la fonctionnalisation des nanoparticules d'or, puis leur mélange en solution avec le copolymère avant dépôt du film (cf. Figure 5.14). La fonctionnalisation des nanoparticules a été réalisée grâce à l'usage d'une chaîne polymère présentant une fonction thiol. Ce type de molécule a été largement décrit dans la littérature pour fonctionnaliser et insérer les nanoparticules dans des polymères, notamment dans des matrices de polystyrène avec l'usage d'un PS-thiol[100, 225].

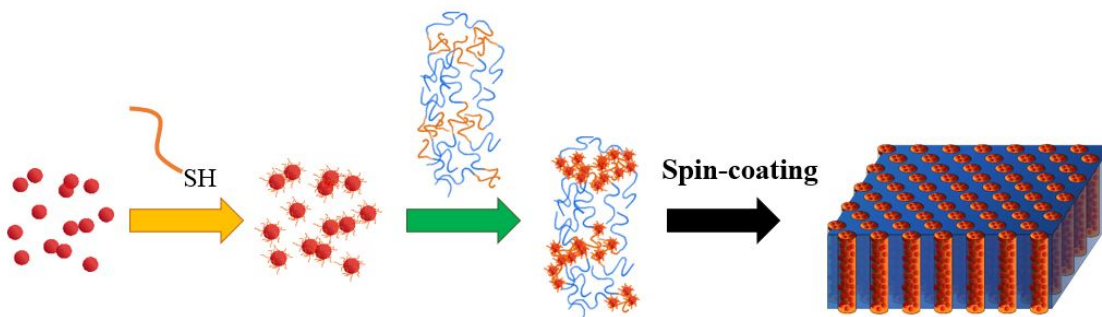


Figure 5.14: Illustration du protocole de fonctionnalisation de nanoparticules d'or et du mélange avec le PS-b-PVP en solution avant le dépôt en film organisé en cylindres perpendiculaires

5.4.1 Fonctionnalisation de nanoparticules d'or et transfert en phase organique

La fonctionnalisation des nanoparticules d'or a été opérée en utilisant un ligand poly(vinylpyridine)-thiol (PVP-thiol) ($M_n = 1300 \text{ g.mol}^{-1}$). Une suspension aqueuse de nanoparticules d'or ($[Au] = 1.10^{-3}$) a été mélangée avec

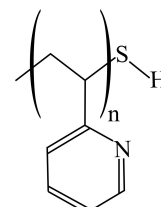


Figure 5.15: P2VP-thiol

une solution de P2VP-thiol dans l'éthanol ($[P2VP\text{-thiol}] = 2.10^{-3} \text{ M}$) et laissée sous agitation douce durant 1 heure (détails en annexe A). L'échange de ligand résulte en un dépôt des nanoparticules fonctionnalisées le long des parois du flacon. Le surnageant est alors éliminé et le dépôt de nanoparticules est lavé à l'éthanol avant d'être séché sous flux d'azote. Les nanoparticules fonctionnalisées sont ensuite redispersées dans le tétrahydrofurane.

Plusieurs formes de nanoparticules (sphères, nano-bâtonnets, bipyramides) ont été fonctionnalisées selon cette méthode et transférées dans un solvant organique pour permettre leur incorporation dans les copolymères à blocs. Les deux pics de résonance plasmon caractéristiques de l'anisotropie des nano-bâtonnets sont conservés après le transfert (cf. Figure 5.16), avec un léger déplacement vers le rouge ($\Delta\lambda_{SPR} = 50 \text{ nm}$) qui confirme la fonctionnalisation par le PVP-thiol. Celle-ci est également vérifiée en microscopie électronique en transmission par l'apparition d'une couronne de polymère (d'une épaisseur sèche d'environ 3 nm) autour des nano-bâtonnets (cf. Figure 5.17) après fonctionnalisation et transfert.

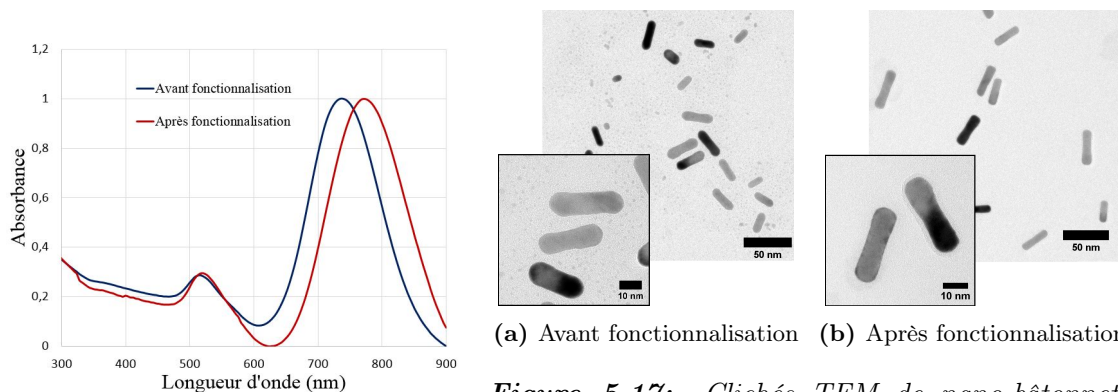


Figure 5.16: Spectres d'absorption des AuNRs avant et après la fonctionnalisation par le PVP-thiol

Figure 5.17: Clichés TEM de nano-bâtonnets a/avant et b/après la fonctionnalisation par le PVP-thiol. Une couronne (gris clair) de PVP-thiol entoure les nano-bâtonnets fonctionnalisés

5.4.2 Mélange et insertion en solution de copolymère

Les suspensions de nanoparticules ainsi préparées ont été mélangées en solution avec le copolymère. Selon la masse moléculaire des blocs pour chaque copolymère PS-b-PVP, le ratio toluène/tétrahydrofurane est ajusté pour obtenir une orientation perpendiculaire des cylindres (tel que déterminé au paragraphe 3.2.2.4 du chapitre 3). Le mélange est laissé sous agitation afin de lier les nanoparticules aux chaînes PVP avant le dépôt du film par spin-coating. Dans chacun des cas, et en fonction des dimensions des nanoparticules

introduites, la concentration en nanoparticules a été ajustée pour avoir un certain nombre (théorique) de nanoparticules par cylindre (de 1 à 10).

5.4.2.1 Incorporation de nanoparticules sphériques

Dans un premier temps, une suspension de nanoparticules sphériques du type *Reverse Turkevitch* a été fonctionnalisée et transférée dans une solution de PS₂₅₂-b-P4VP₃₅ (1,5 wt%) dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (80:20 en volume). La solution finale ([Au] = 0,4 wt%) est laissée sous agitation durant 2 heures. La présence des nanoparticules est confirmée par spectroscopie UV-visible (cf. Figure 5.19). Les concentrations en nanoparticules ont été calculées afin d'avoir 10 nanoparticules par cylindre (la quantité maximale théorique est de 65 nanosphères par cylindre, pour un film de 100 nm, et pour des cylindres vides).

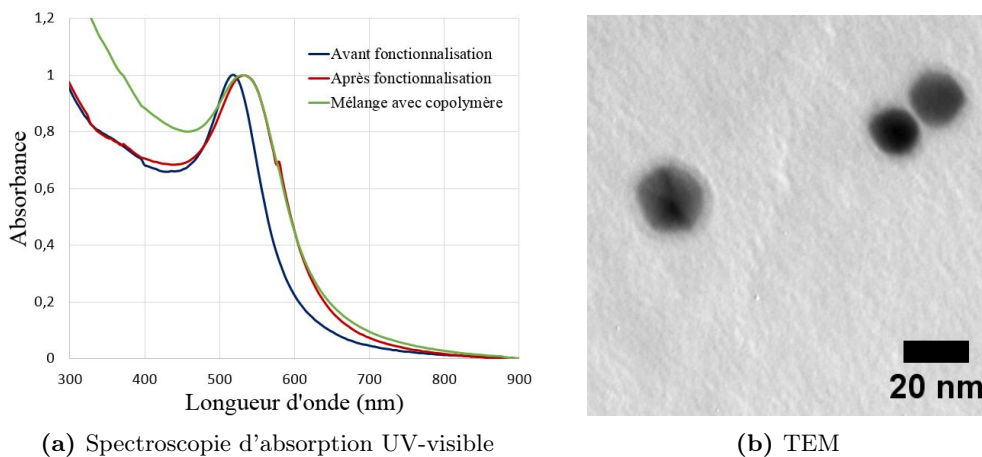


Figure 5.18: a/ Spectres UV-visible pour une solution de nanoparticules de type *Reverse Turkevitch* avant et après fonctionnalisation, et après mélange avec le copolymère ; b/ cliché TEM de nanoparticules de type *Reverse Turkevitch* fonctionnalisées, avant le mélange avec le copolymère

Le dépôt d'un film de PS₉₃-b-P4VP₃₅ sans nanoparticules donne un film de cylindres perpendiculaires avec un diamètre de 32 nm et une distance inter-cylindres de 54 nm (cf. Tableau 3.7 du chapitre 3). Le diamètre des nanoparticules *Reverse Turkevitch* est d'environ 17 nm et atteint environ 20 nm avec la couronne de PVP. Le film contenant les nanoparticules a été étudié en TEM afin de vérifier le positionnement des nanoparticules d'or.

La figure 5.19a montre que les nanoparticules se dispersent à la surface du film sans interaction préférentielle notable pour les cylindres de PVP. Afin de modifier la disposition des AuNPs, nous avons réalisé un recuit dans des vapeurs de chloroforme/éthanol (10:1

en volume) durant 1 minute. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.1 du chapitre 3, le traitement par solvant permet une mobilité des blocs qui, dans notre cas, facilite le positionnement des nanoparticules dans les cylindres.

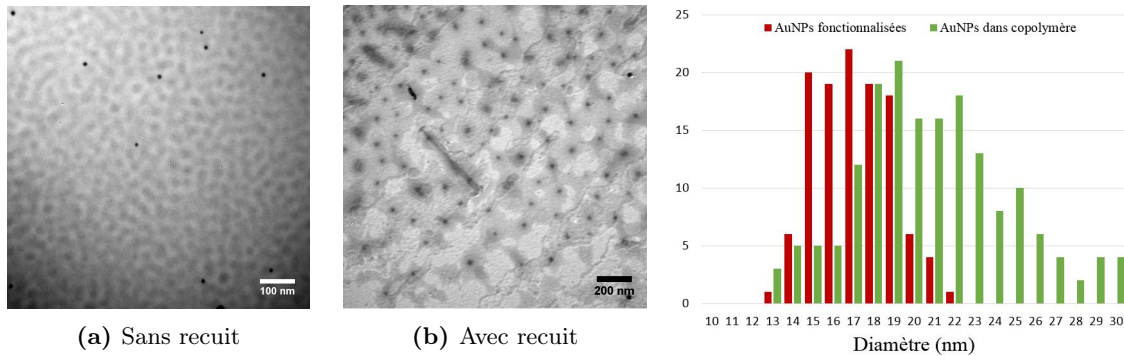


Figure 5.19: Clichés de TEM pour un film de $PS_{93}\text{-}b\text{-}P_{4}VP_{35}$ contenant des nanoparticules de type Reverse Turkevitch fonctionnalisées au PVP-thiol, avant et après un recuit par solvant

Figure 5.20: Distribution du diamètre des nanoparticules avant et après incorporation dans le film de copolymère soumis au recuit par solvant, mesuré sur les clichés de TEM pour 200 nanoparticules

La microscopie électronique (cf. Figure 5.19b) montre cette fois une disposition des nanoparticules dans les domaines PVP. La baisse de contraste des nanoparticules laisse supposer une incorporation au sein du film. La comparaison des dimensions des nanoparticules (cf. Figure 5.20) montre un diamètre plus grand dans le cas des nanoparticules insérées qui atteste d'un couche de PVP entourant les nanoparticules. Ceci confirme leur incorporation dans le film au sein des domaines de PVP, comme le montrent les deux contrastes visibles en TEM (cf. Figure 5.19b), l'un plus sombre pour les nanoparticules et l'autre pour les domaines PVP. Cependant, les dimensions de ces domaines et les jonctions entre les domaines semblent indiquer une perte de la structure cylindrique perpendiculaire. Les nanoparticules d'or réorganisent le copolymère durant le dépôt sur la grille TEM. Ceci confirme que la fonctionnalisation est efficace, puisque la réorganisation n'est possible que si les nanoparticules interagissent fortement avec le PVP, grâce aux ligands PVP-thiol. Il est important de noter que ce dépôt sur grille TEM forme un film très mince et il est possible d'attendre une structure cylindrique moins affectée par les nanoparticules pour le film plus épais déposé sur un substrat de silicium. Au vu des dimensions des nanoparticules, on peut donc supposer une incorporation des nanoparticules au sein des cylindres pour les films préparés sur wafer de silicium.

5.4.2.2 Incorporation de nano-bâtonnets d'or

Compte-tenu des résultats établis pour l'incorporation des nanoparticules sphériques, nous avons fonctionnalisé des nano-bâtonnets ($L = 34 \text{ nm}$; $l = 11 \text{ nm}$) par du PVP-thiol, puis les avons mélangées avec un copolymère $\text{PS}_{252}\text{-b-P4VP}_{43}$ dans un mélange toluène/THF (80:20 en volume). Les films de $\text{PS}_{252}\text{-b-P4VP}_{43}$ donnent des cylindres perpendiculaires avec un diamètre d'environ 35 nm . La concentration en nano-bâtonnets introduits en solution avec le copolymère a été calculée pour avoir deux nano-bâtonnets par cylindre (la quantité maximale théorique est de 55 nano-bâtonnets par cylindre, orientés le long des cylindres, pour un film de 100 nm).

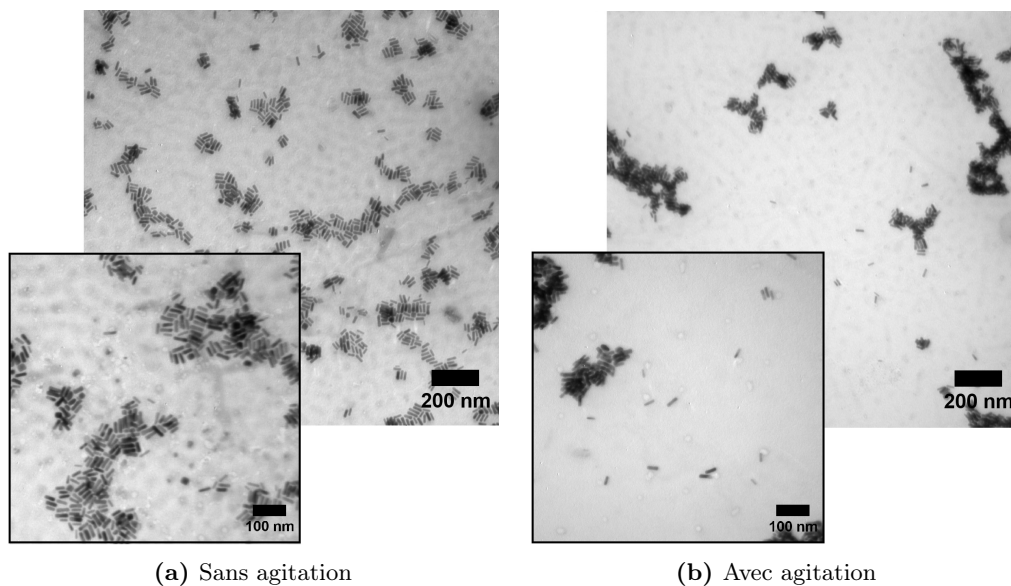


Figure 5.21: Cliché TEM pour des suspensions de nano-bâtonnets après fonctionnalisation et mélange avec le copolymère $\text{PS}_{252}\text{-b-P4VP}_{43}$, avec et sans agitation

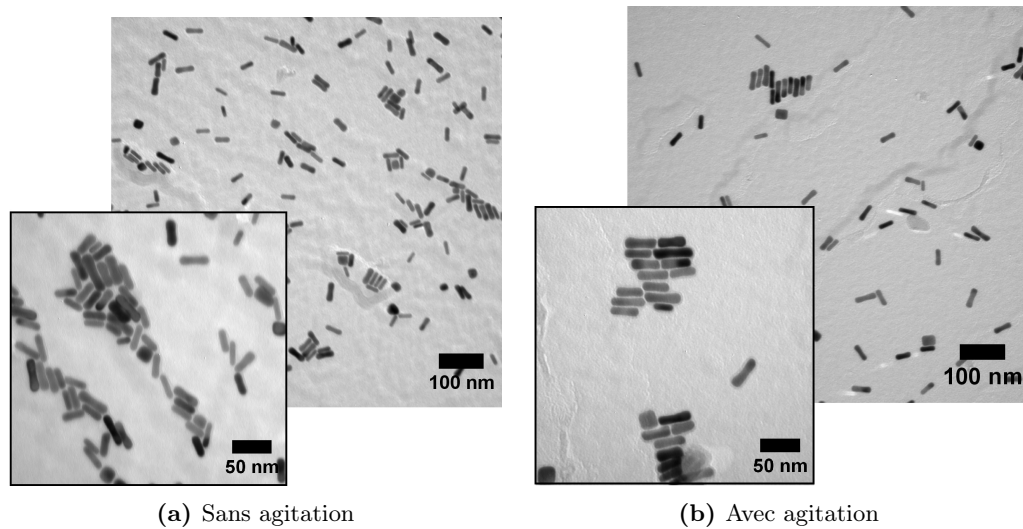


Figure 5.22: Cliché TEM pour des suspensions de nano-bâtonnets fonctionnalisés par le PVP-thiol, avec et sans agitation

L'effet de l'agitation de la solution sur le positionnement des nano-bâtonnets a été étudié en comparant le même mélange de nano-bâtonnets fonctionnalisés avec le copolymère laissé au repos ou sous agitation douce durant 8 heures. Les clichés de microscopie électronique de la figure 5.21 montrent comment les nano-bâtonnets s'organisent côte-à-côte de manière très régulière sur les films de copolymère dans le cas où la solution n'est pas agitée tandis qu'ils forment des amas denses quand il y a agitation. Dans aucun des cas cependant les nano-bâtonnets ne sont incorporés au sein des cylindres : on peut apercevoir le réseau hexagonal des cylindres, en plus faible contraste, sous la couche des nano-bâtonnets dans les deux cas.

Afin de comprendre à quel moment se produit l'agglomération des nano-bâtonnets, nous avons comparé des suspensions de nano-bâtonnets fonctionnalisés par le PVP-thiol laissées au repos ou sous agitation douce durant 8 heures. On constate sur les clichés de TEM (cf. Figure 5.22) que l'agitation n'a aucun effet sur la dispersion des nano-bâtonnets : ceux-ci sont plutôt dispersés avec quelques regroupements côte-à-côte. Les agglomérats observés quand on fait le mélange avec le copolymère sont donc le résultat de ce mélange. Une hypothèse est que les nano-bâtonnets se regroupent par déplétion osmotique, ce qui conduit à la formation d'agrégats.

Dans le but de forcer l'incorporation des nano-bâtonnets, nous avons opéré un traitement par solvant sur le film de PS-b-PVP avec les nano-bâtonnets fonctionnalisés au PVP-thiol préparés à partir de la suspension qui n'avait pas été agitée. Nous avons vu précédemment l'efficacité d'un tel procédé pour l'incorporation de nanoparticules sphériques (cf. Paragraphe 5.4.2.1). L'alignement a été opéré dans les vapeurs d'un mélange chloro-

forme/éthanol (10:1 en volume) durant 1 minute.

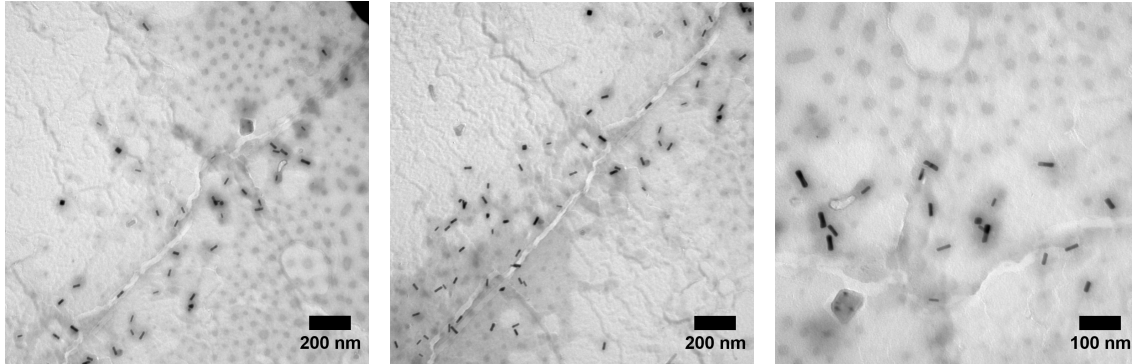


Figure 5.23: Clichés TEM d'un film de $PS_{252}\text{-}b\text{-}P_{4}VP_{43}$ organisé en cylindres, contenant des nano-bâtonnets d'or fonctionnalisés au PVP-thiol, après traitement par solvant

La figure 5.23 montre que la mobilité induite par l'alignement par solvant permet de relocaliser les nano-bâtonnets : ceux-ci se dispersent au sein des domaines de PVP. Cependant, les dimensions de ces domaines et la comparaison avec les cylindres présents ne contenant aucun bâtonnet indiquent non pas l'organisation des nano-bâtonnets dans les cylindres mais plutôt l'organisation du copolymère autour des nano-bâtonnets. Tout comme les nanoparticules sphériques, les nano-bâtonnets d'or fonctionnalisés réorganisent la structure du copolymère durant le dépôt.

Ces résultats sont à mettre en comparaison avec d'autres études réalisées sur le sujet. Les récents travaux de Rasin et al. [118] (2016) ont postulé l'incorporation de nano-bâtonnets d'or dans des cylindres de PS-*b*-P4VP. Dans leur étude, les dimensions des bâtonnets ont une largeur $L \approx 0.62 \times R$ et un diamètre $l \approx 0.18 \times R$ (avec R le rayon des cylindres). Leur travail théorique stipule que la position des nano-bâtonnets au sein des cylindres dépend des dimensions des bâtonnets par rapport à celles des cylindres de PVP. Dans notre cas, les dimensions sont plus grandes ($L \approx 0.97 \times R$ et $l \approx 0.31 \times R$) afin de forcer l'orientation verticale des cylindres. Cependant, la contrainte du système, due à ces dimensions, provoque une rupture de la microséparation de phase et une réorganisation du copolymère dans le voisinage des nano-bâtonnets.

5.4.2.3 Incorporation de bipyramides d'or

Parallèlement à l'insertion de nano-bâtonnets, une courte étude a été menée sur l'insertion de bipyramides d'or dans les cylindres de PS-*b*-PVP. Pour ce faire, une suspension de bipyramides d'or de type *Kaloo* ($L \approx 80$ nm ; $l = 30$ nm) fonctionnalisées par du PVP-thiol (cf. Figure 5.24) a été mélangée avec un copolymère $PS_{93}\text{-}b\text{-}P_{4}VP_{35}$ dans un mélange toluène/tétrahydrofurane (80:20 en volume).

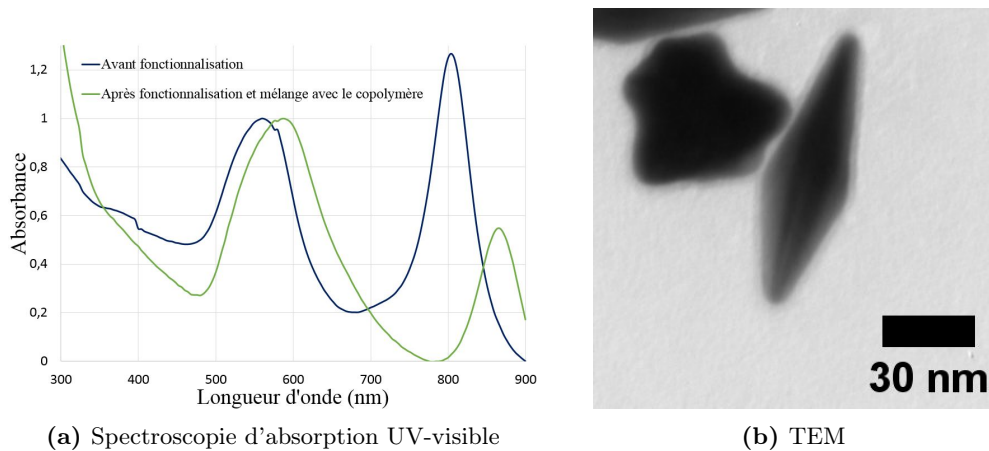


Figure 5.24: a/ Spectres UV-visible pour une suspension de nanoparticules de type Kaloo avant fonctionnalisation, et après fonctionnalisation et mélange avec le copolymère ; b/ cliché TEM de nanoparticules de type Kaloo fonctionnalisées, avant le mélange avec le copolymère

Le diamètre des bipyramides est juste inférieur à celui des cylindres (35 nm) et l'insertion est très peu probable mais, dans le cas où elle aurait lieu, devrait forcer l'insertion des bipyramides selon leur axe perpendiculaire dans les cylindres. La concentration des bipyramides ajoutée en solution de copolymère a été calculée pour obtenir une bipyramide par cylindre (la quantité maximale théorique est de 5 bipyramides par cylindre (pour des cylindres vides), pour un film de 100 nm d'épaisseur).

Après mélange avec les bipyramides, le copolymère est déposé sous la forme d'un film et recuit dans les vapeurs de chloroforme/éthanol (10:1 en volume). Les clichés de microscopie électronique (cf. Figure 5.25) montrent les nanoparticules à la surface du film. Aucune incorporation au sein du film n'est visible. Comme attendu, les fortes contraintes stériques entre les bipyramides et le copolymère, du fait des larges dimensions des bipyramides, sont trop fortes pour permettre l'insertion au sein des cylindres.

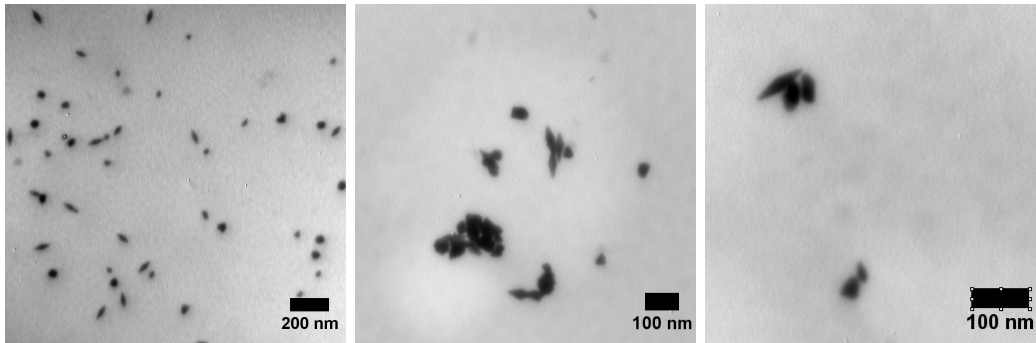


Figure 5.25: Clichés TEM d'un film de $PS_{93}\text{-}b\text{-}P_4VP_{35}$ organisé en cylindres perpendiculaires, contenant des bipyramides de type Kaloo fonctionnalisées au PVP-thiol

Conclusion sur l'incorporation de nanoparticules d'or fonctionnalisées : Dans cette partie, nous avons réalisé la fonctionnalisation de nanoparticules d'or de morphologies diverses (sphères, bâtonnets, bipyramides) par un poly(vinylpyridine)-thiol, ce qui permet le transfert de leur solution aqueuse initiale à une solution organique. L'incorporation de ces nanoparticules au sein de solutions de copolymères à blocs a ensuite été tentée. La morphologie et la taille des nanoparticules, relativement aux dimensions des cylindres, influencent directement l'incorporation des nanoparticules. Ainsi, les sphères et les bâtonnets ont été incorporés au sein des copolymères, tandis que les bipyramides, plus grandes, restent à la surface après le dépôt du film. Les sphères et les nano-bâtonnets se localisent au sein des domaines PVP après avoir facilité leur mobilité au sein du film par un traitement par solvant. Les images TEM montrent qu'ils restructurent le copolymère sous l'effet du recuit par solvant en s'entourant d'un domaine de PVP qui désorganise l'organisation des cylindres perpendiculaires dans leur voisinage. On peut néanmoins supposer une incorporation des nanosphères au sein des cylindres pour des films épais, du fait de leurs dimensions plus modestes que celles des bâtonnets. Cette technique d'insertion, bien que pleine de promesses, révèle donc des limites. L'usage d'un copolymère formant des cylindres de plus grand diamètre, ou la synthèse de nanoparticules plus petites peuvent être envisagées bien que dans les deux cas, ce contrôle de dimensions soit encore limité, à notre connaissance.

5.5 Synthèse *in situ* de nanoparticules d'or par réduction chimique

Une autre manière d'introduire les nanoparticules dans les films organisés de copolymères à blocs est par la synthèse *in situ* des nanoparticules d'or. Ce procédé est similaire à celui développé au chapitre 4, à savoir la synthèse de nanoparticules d'or par sonication et radiolyse dans les copolymères. Il en diffère par deux points essentiels : tout d'abord, la synthèse des nanoparticules se fait directement dans le film et non dans la solution de

copolymère ; et la réduction du précurseur d'or en nanoparticules est réalisée à l'aide d'un réducteur chimique et non plus selon un procédé physique.

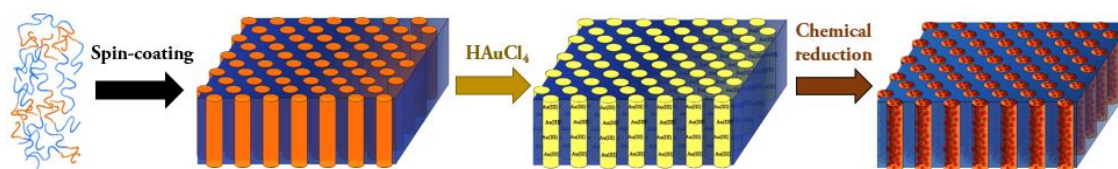


Figure 5.26: Illustration du protocole de synthèse *in situ* des nanoparticules d'or par réduction chimique au sein d'un film de copolymère organisé en cylindres perpendiculaires

Ce type de synthèse *in situ* des nanoparticules d'or par voie chimique au sein de films de polymère a été étudiée, notamment pour l'insertion de nanoparticules d'or dans des lamelles de copolymères[39, 226]. La synthèse des nanoparticules directement au sein du film permet un meilleur contrôle de la morphologie, celle-ci étant déjà fixée avant l'insertion des nanoparticules, contrairement au cas où on forme les nanoparticules en solution avec le copolymère, qui peuvent affecter l'organisation lors du dépôt du film[113, 114].

Le protocole de synthèse *in situ* des nanoparticules dans les films de copolymère est le suivant : un film de PS₁₃₅-b-P2VP₅₃ déposé avec un mélange toluène/tétrahydrofurane (80:20 en volume) s'organise en cylindres perpendiculaires au substrat. Le film est ensuite immergé successivement dans une solution aqueuse d'acide chloraurique (0,05 M), puis dans une solution de réducteur (cf. Figure 5.26). Ces immersions successives sont répétées selon plusieurs cycles appelés "cycles de réduction". Un rinçage à l'eau distillée est opéré entre chaque immersion.

5.5.1 Cas d'un réducteur fort sur un film non-réticulé

Le protocole de synthèse *in situ* a été réalisé en suivant les travaux de Wang et al. [39]. Un film de PS₂₇-b-P4VP₇ organisé en cylindres perpendiculaires est immergé successivement dans une solution aqueuse de HAuCl₄ (0,05 M), puis dans une solution de borohydrure de sodium (NaBH₄) (0,5 M), pour plusieurs cycles de réduction. Durant le processus, le film est dégradé dès deux cycles de réduction par l'apparition de bulles d'hydrogène (dues à la présence de NaBH₄ dans l'eau) et est quasiment détruit.

Afin de contourner cet obstacle, le NaBH₄ est remplacé par l'acide ascorbique (6.10⁻³ M), un réducteur réagissant moins violemment avec l'eau. Le processus est répété sur un film de PS₂₇-b-P4VP₇ durant 10 cycles de réduction, sans dégradation forte du film.

Les images de microscopie électronique en balayage montrent des amas d'or à la surface du film (cf. Figure 5.27a). Les dimensions de ces objets sont très grandes (environ 500 nm) mais on peut constater que ces amas sont constitués de plusieurs objets plus petits

organisés en suivant le réseau hexagonal des cylindres.

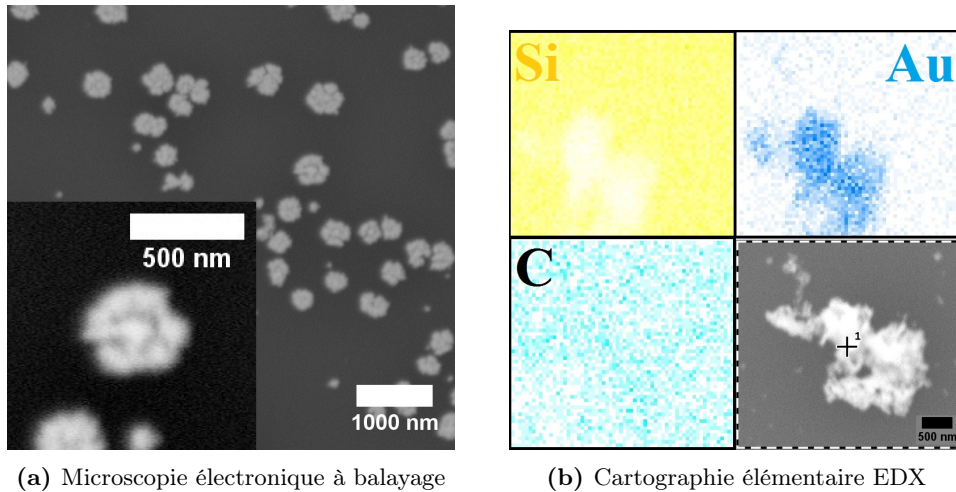


Figure 5.27: Cliché de microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire par EDX (espèces silicium (Si), or (Au) et carbone (C)) des objets à la surface d'un film de PS_{27} - b - P_4VP_7 organisé en cylindres perpendiculaires dans lequel a été effectuée la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or (10 cycles de réduction avec l'acide ascorbique)

La composition en or de ces objets a été vérifiée par analyse élémentaire (cf. figure 5.27b) grâce à la spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX). On constate que l'or constitue les objets en surface mais n'est pas présent ailleurs dans le film. La réduction de l'or crée donc ces amas sans pénétrer dans les cylindres. Cette réduction en surface est expliquée par le gonflement du PVP lors de l'immersion dans les solutions aqueuses de sel d'or et de réducteur : le PVP sort des pores pour recouvrir la surface. Lors de la réduction, l'or métallique se forme sur ce "tapis" de PVP, sous la forme d'objets de grandes dimensions car non-confiné par les cylindres ou les brins de PVP.

Pour limiter le gonflement et l'expulsion du PVP hors des cylindres, nous opérerons par la suite une réticulation de la matrice de polystyrène par irradiation UV (cf. Paragraphe 3.3.2.2 du chapitre 3) afin de figer la structure du film, avant toute immersion en milieu aqueux.

La réduction *in situ* par réduction chimique a ensuite été réalisée, en faisant varier la nature du réducteur chimique pour en étudier l'influence sur la taille et la morphologie des nanoparticules formées.

5.5.2 Effet du réducteur sur un film réticulé

Un paramètre influençant la forme et la taille des nanoparticules formées selon ce procédé est la nature du réducteur chimique utilisé.

5.5.2.1 Borohydrure de sodium

Dans un premier temps, nous avons utilisé le borohydrure de sodium (NaBH_4) pour réduire le sel d'or. Le NaBH_4 est un réducteur fort qui favorise la nucléation des germes de petite taille[211], n'autorisant qu'une croissance limitée des nanoparticules. Après deux cycles de réduction, où le film de $\text{PS}_{135}\text{-b-P2VP}_{35}$, réticulé par irradiation UV, a été successivement immergé dans le sel d'or (0,05 M) et le borohydrure de sodium (0,26 M), on obtient des nanoparticules d'or localisées spécifiquement dans les cylindres de copolymère (cf. Figure 5.28a). Les nanoparticules d'or ont un diamètre d'environ 7 nm et ne perturbent pas la structure du copolymère du fait de la réticulation du poly(styrène) : en effet, les paramètres caractéristiques des cylindres (diamètre et distance inter-cylindres) sont conservés malgré la présence des nanoparticules, comme le présente la figure 5.28c.

La synthèse de nanoparticules en utilisant le NaBH_4 permet un confinement de nanoparticules plasmoniques, plutôt monodisperses en taille, au sein des cylindres de copolymères à blocs.

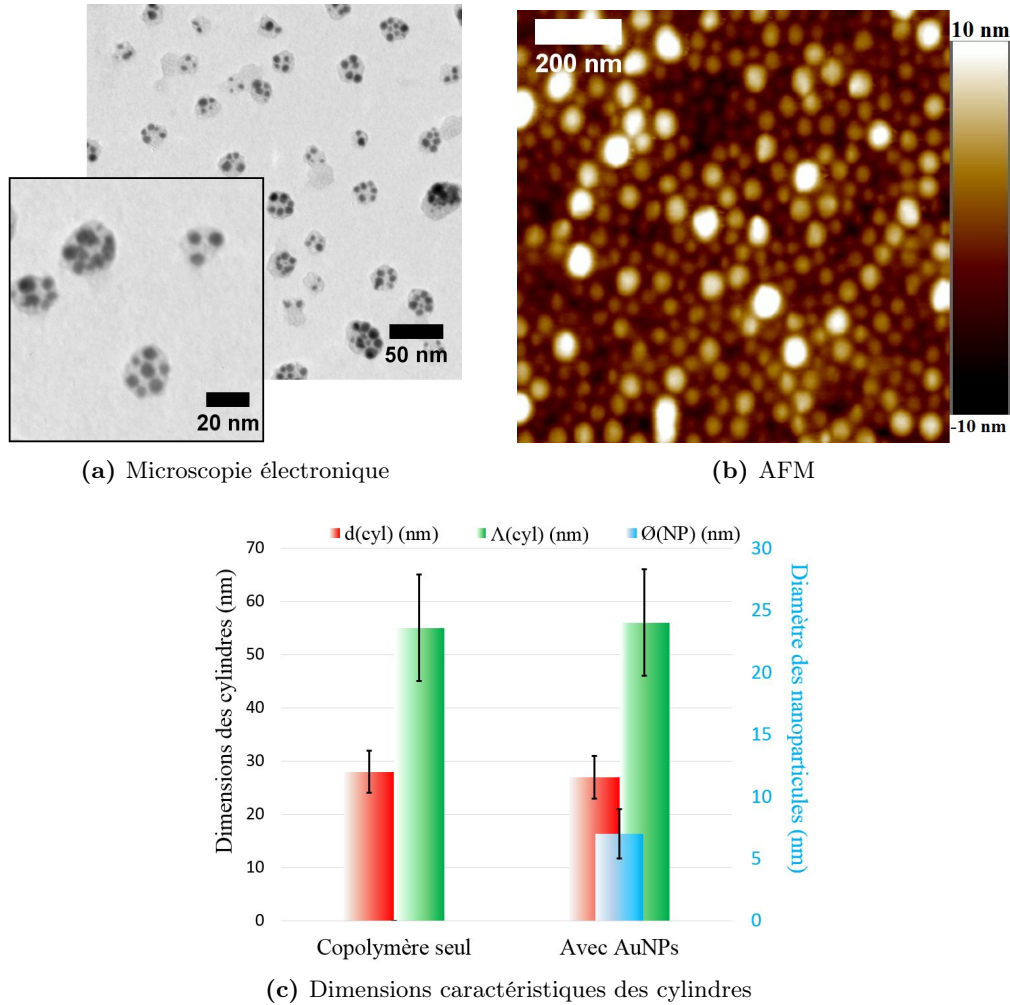


Figure 5.28: a/ Cliché TEM et b/ image AFM en topographie pour un film de PS_{135} - b - $P2VP_{53}$ de 55 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires avant et après formation *in situ* de nanoparticules en utilisant $NaBH_4$ comme réducteur ; c/ comparaison du diamètre des cylindres (d) et de la distance inter-cylindres (Δ) mesurés par AFM pour un film sans et un avec les nanoparticules formées par réduction chimique en utilisant $NaBH_4$ comme réducteur

5.5.2.2 Acide ascorbique

Dans la continuité de nos résultats avec le borohydrure de sodium, nous avons cherché à faire croître les nanoparticules le long des cylindres afin d'obtenir une anisotropie induite par le copolymère lui-même. Pour ce faire, après un premier cycle de réduction avec le $NaBH_4$ permettant de former des germes dans les cylindres, nous avons opéré trois cycles de réduction en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur. Ce réducteur doux est très utilisé dans les synthèses de nanoparticules anisotropes (comme présentées au paragraphe

5.2.2) pour faire croître les germes.

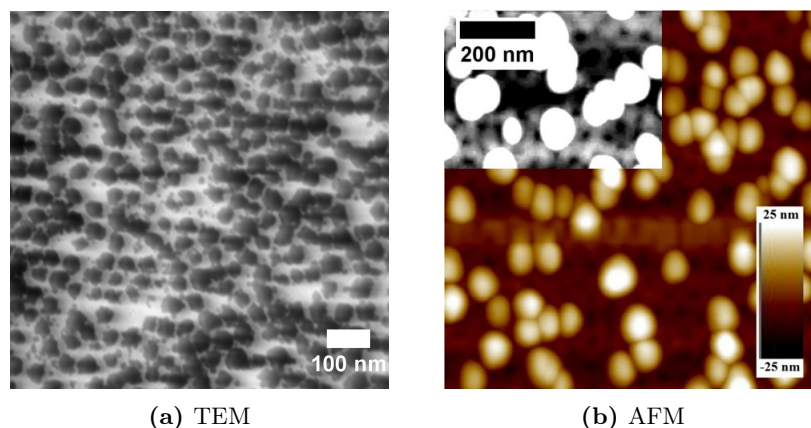


Figure 5.29: Cliché TEM et image AFM d'un film de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P2VP_{53}$ de 150 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur pour la croissance sur des germes formés avec du borohydrure de sodium. la partie en noir et blanc sur l'image AFM correspond à un contraste plus fort pour la même image, permettant de voir le réseau des cylindres sous les particules

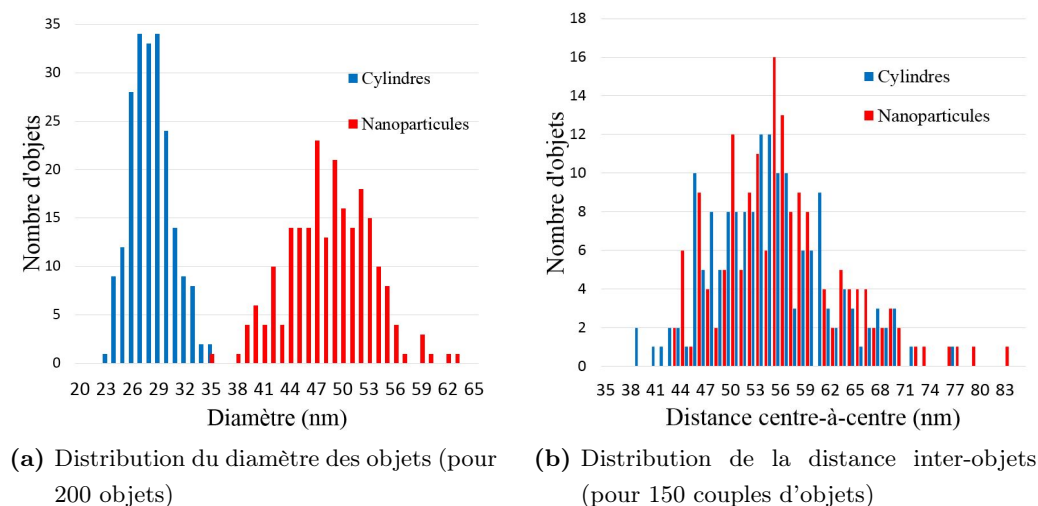


Figure 5.30: Comparaisons du diamètre des nanoparticules avec celui des cylindres (mesuré avant la synthèse des AuNPs) et de la distance inter-particules avec la distance inter-cylindres pour un film de $PS_{135}\text{-}b\text{-}P2VP_{53}$ de 150 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur

En suivant ce processus, les particules obtenues sont réellement différentes de celles formées

avec le NaBH_4 . La figure 5.29a montre des nanoparticules de plus grandes dimensions dont la morphologie n'est plus sphérique. L'organisation de ces nanoparticules suit le réseau hexagonal des cylindres (cf. Figure 5.30), avec une distance inter-particules équivalente à la distance inter-cylindres du copolymère. Cependant, le diamètre des nanoparticules d'or, supérieur à celui des cylindres, suggère que les nanoparticules se situent au dessus des cylindres. Cette hypothèse est confirmée par les images AFM en topographie qui montrent le réseau hexagonal des cylindres dans un plan inférieur à celui des nanoparticules d'or (cf. Figure 5.29b).

La position des nanoparticules au-dessus des cylindres peut nous mener à nous interroger sur la pénétration de ces particules, même partielle, au sein des cylindres. Des analyses en microscopie électronique à balayage sur la tranche d'un film permettrait de vérifier la forme et l'emplacement exacts de ces nanoparticules.

5.5.2.3 Hydroquinone

Toujours dans le but de faire croître les nanoparticules anisotropiquement, un réducteur encore plus doux, l'hydroquinone, a été utilisé. Comme l'acide ascorbique, l'hydroquinone est utilisée pour faire croître les nano-bâtonnets dans certaines synthèses[227]. Un film de $\text{PS}_{135}\text{-b-P2VP}_{53}$ organisé en cylindres perpendiculaires et réticulé par irradiation UV a été immergé tout d'abord dans une solution de précurseur d'or (HAuCl_4) puis dans une solution de NaBH_4 afin de former des germes au sein des cylindres. Il a ensuite subi deux cycles de réduction par immersions successives dans la solution de HAuCl_4 (0,05 M) et dans une solution aqueuse d'hydroquinone (0,1 M). Après les deux cycles, l'échantillon a été laissé 30 minutes dans la solution d'hydroquinone afin de laisser croître les nanoparticules.

Les nanoparticules formées avec ce réducteur sont très similaires à celles formées avec l'acide ascorbique. Les images AFM et TEM de la figure 5.32 montrent des nanoparticules assez grosses (dimensions de l'ordre de 120 nm), non-sphériques, à la surface du film. On peut cependant noter en TEM le contraste des cylindres, visibles malgré la présence des grosses particules en surface, ce qui nous permet de déduire la présence de nanoparticules d'or de plus petite taille ou de sel d'or non-réduit au sein des cylindres. La question de l'insertion partielle des grandes nanoparticules au sein des cylindres, comme dans le cas de l'acide ascorbique reste à étudier.

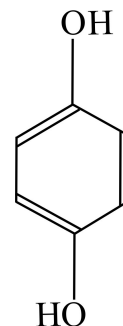


Figure 5.31: Hydroquinone

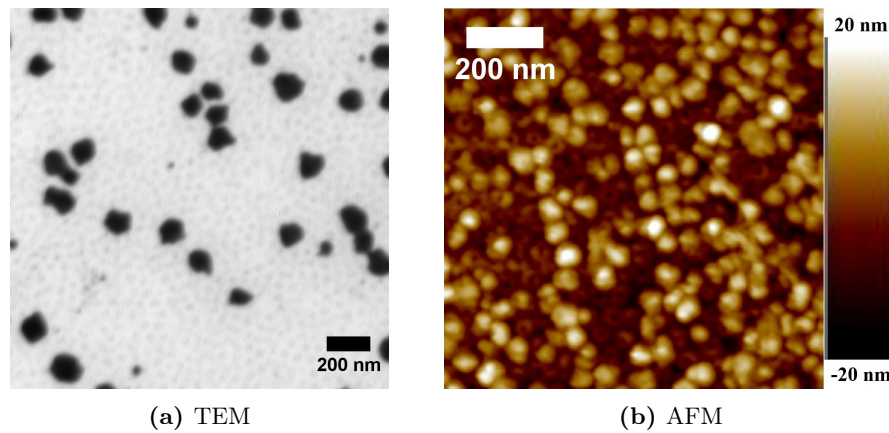


Figure 5.32: Cliché TEM et image AFM d'un film de PS_{135} - b - $P2VP_{53}$ de 190 nm d'épaisseur organisé en cylindres perpendiculaires, après la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or en utilisant l'hydroquinone comme réducteur

5.5.3 Propriétés résonantes des films

Les films formés par le dépôt d'un copolymère suivi de la formation *in situ* des nanoparticules d'or au sein des cylindres ont été étudiés par ellipsométrie spectroscopique.

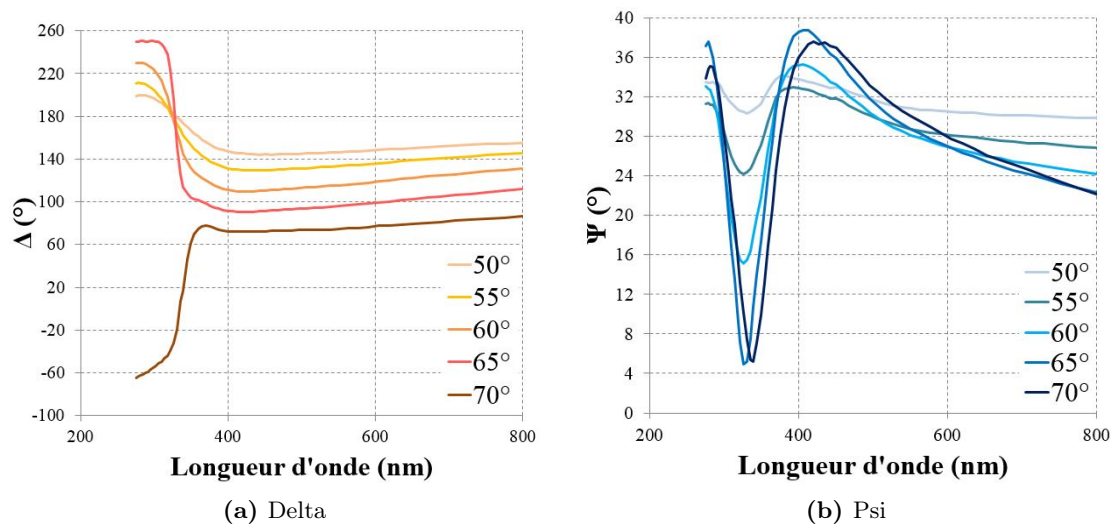


Figure 5.33: Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS_{135} - b - $P4VP_{53}$ de 55 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules formées par réduction avec le borohydrure de sodium (7 nm de diamètre)

Dans le cas d'un film de PS_{135} - b - $P4VP_{53}$ contenant les nanoparticules formées par réduc-

tion du sel d'or par le borohydrure de sodium (comme présenté au paragraphe 5.5.2.1), on constate un effet d'extinction topologique (cf. Figure 5.33) du même type que celui observé sur les échantillons du chapitre 4 (cf. Section 4.4.1).

Le système, formé de cylindres perpendiculaires contenant des nanoparticules de 7 nm diamètre, est très proche de celui contenant les nanoparticules formées par sonication, ce qui explique leur réponse optique similaire. La brusque variation de Δ , accompagnée par la diminution de Ψ pour une incidence de 70° , à la longueur d'onde de 340 nm correspondent à cette extinction topologique, qui caractérise un film absorbant présentant une résonance plasmon. On peut noter que la résonance plasmon se manifeste sous la forme de cette extinction mais ne présente aucun pic de Δ visible à l'oeil. Cette absence est supposée provenir d'une densité en or trop faible et, possiblement, à une polydispersité de taille.

En changeant la taille et disposition des nanoparticules (en changeant le type de réducteur utilisé), on peut modifier cette réponse optique. La figure 5.34 montre l'évolution des angles ellipsométriques Δ et Ψ avec la longueur d'onde du faisceau incident, à diverses incidences (de 50° à 70°), pour un film de PS₁₃₅-b-P4VP₅₃ contenant les nanoparticules formées par réduction du sel d'or par l'acide ascorbique (comme présenté au paragraphe 5.5.2.2).

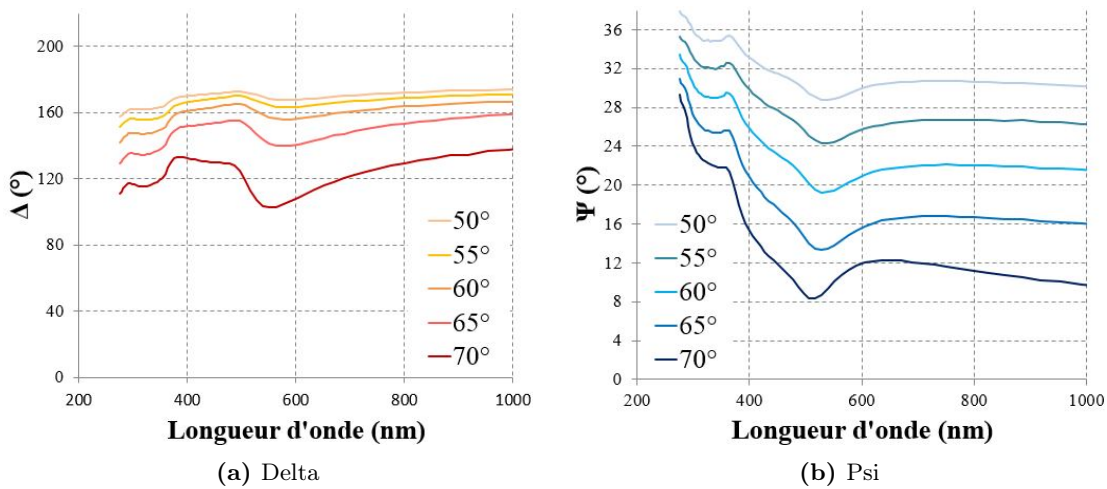


Figure 5.34: Évolution des angles Δ et Ψ en fonction de la longueur d'onde et de l'incidence de l'angle d'un faisceau polarisé après réflexion sur un film de PS₁₃₅-b-P4VP₅₃ de 150 nm d'épaisseur contenant des nanoparticules formées par réduction avec l'acide ascorbique (50 nm de diamètre)

On peut constater sur cette figure que Δ forme une bosse autour de la longueur d'onde de 540 nm, et que Ψ atteint un minimum dans cette même gamme de longueurs d'onde. Ces résultats peuvent être attribués à un effet de plasmon de surface des nanoparticules d'or contenues dans le film. Dans ce cas-ci, la résonance plasmon se manifeste donc sous

la forme de ce pic et l'extinction topologique n'est pas visible pour la gamme d'incidences étudiée.

Conclusion sur la synthèse in situ des nanoparticules d'or par voie chimique au sein des films de copolymère: Dans cette partie, nous avons réussi à synthétiser des nanoparticules d'or dans des films déjà déposés de copolymères organisés en cylindres perpendiculaires au substrat. En opérant des cycles de réduction consistant en l'immersion des films dans des solutions de précurseur d'or puis de réducteur, il est possible de former les nanoparticules directement dans le film. Des résultats préliminaires ont montré la nécessité d'adapter la concentration en réducteur (particulièrement pour le NaBH_4) afin de conserver l'intégrité du film et de réticuler la matrice de polystyrène par irradiation UV pour limiter le gonflement et l'étalement du PVP sur la surface du film. La nature du réducteur joue un grand rôle sur la morphologie des nanoparticules finales : le borohydrure de sodium, réducteur fort, provoque la formation de nombreuses particules de petites tailles au sein des cylindres. L'acide ascorbique et l'hydroquinone, réducteurs plus doux, mènent à la formation de plus grandes particules (jusqu'à 120 nm de diamètre dans le cas de l'hydroquinone) à la surface du film. Dans le cas de l'acide ascorbique, les nanoparticules se situent juste au-dessus des cylindres ce qui nous laisse nous interroger sur la possibilité qu'une partie de ces particules non-sphériques soit réellement dans les cylindres. Nous avons aussi pu vérifier, dans le cas de la réduction par le borohydrure de sodium et par l'acide ascorbique, que la présence des nanoparticules formées in situ confèrent au film des propriétés de résonance plasmonique de surface.

5.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre de nouvelles méthodes d'inclusion de nanoparticules d'or au sein de films de copolymères à blocs organisés en cylindres perpendiculaires ou parallèles au substrat. L'incorporation de nanoparticules pré-formées, selon des procédures de synthèse que nous avons optimisées, permet un meilleur contrôle sur la forme et la taille des nanoparticules qui sont insérées dans les films. Cette incorporation peut se faire en évitant les cylindres ou en mélangeant les nanoparticules avec la solution de copolymère avant le dépôt, après une fonctionnalisation par un thiol adapté. Dans le cas de l'insertion des nanoparticules dans les pores, on constate une meilleure insertion pour les canaux parallèles au substrat. Cette méthode s'est révélée très dépendante de l'épaisseur du film, en raison de la présence de PVP en surface lors du gonflement des cylindres durant la formation des pores. La fonctionnalisation des nanoparticules a été effectuée à l'aide d'un PVP-thiol et a permis le transfert des nanoparticules en phase organique, opération nécessaire au mélange avec la solution de copolymère. Cependant, on constate qu'après dépôt les nanoparticules ne se placent pas dans les pores. Un recuit par solvant peut être appliqué afin

de relocaliser les nanoparticules sphériques dans les cylindres. Le même procédé, appliqué aux films avec des nano-bâtonnets incorpore ces derniers dans le film mais leurs dimensions désorganisent localement l'arrangement du copolymère. Enfin, nous avons également développé une méthode de synthèse in situ des nanoparticules d'or par réduction chimique au sein des films organisés. Cette technique permet la formation directe des nanoparticules préférentiellement dans les cylindres de PVP. La morphologie et la taille des nanoparticules formées dépendent du réducteur utilisé. Des premiers résultats d'ellipsométrie ont montré que les nanoparticules synthétisées in situ confèrent aux films nanocomposites ainsi formés des propriétés résonantes. Des études plus précises (XPS, SEM en tranche, tomographie) doivent être menées afin d'avoir une meilleure caractérisation des particules formées et de leur localisation dans le film.

Conclusion et perspectives

Dans le but de former des matériaux très anisotropes activement, nous avons fabriqué des films composites diélectrique/métal nanostructurés. L'organisation à l'échelle nanométrique est une condition essentielle pour que ces matériaux se comportent comme des milieux effectifs adaptés vis-à-vis des ondes lumineuses du domaine visible (300–700 nm). La nanostructuration est obtenue par auto-assemblage de copolymères diblocs poly(styrène)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP), en rangées de cylindres perpendiculaires au substrat. La nature résonante du système est obtenue par l'insertion de nanoparticules d'or plasmoniques au sein de ces cylindres. L'état de l'art sur les procédés de fabrication de matériaux hybrides formés par l'insertion de nanoparticules dans des matrices polymères a montré les conditions physico-chimiques que doivent respecter les copolymères et nanoparticules utilisées. En nous basant sur les procédés déjà élaborés, nous avons pu déterminer plusieurs voies d'approche pour l'incorporation sélective de nanoparticules d'or dans des films de copolymères à blocs constitués de cylindres perpendiculaires au substrat. Ces différentes voies sont la post-incorporation, l'incorporation directe et la synthèse *in situ*, qui ont toutes été traitées durant ce projet.

Dans un premier temps, nous avons étudié les paramètres influençant l'orientation des cylindres perpendiculairement au substrat. Le traitement de surface permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique mais nécessite un apport d'énergie pouvant endommager les nanoparticules d'or. Nous avons donc opté pour un contrôle de l'orientation grâce au solvant utilisé pour dissoudre et déposer le copolymère. En choisissant un solvant non-sélectif (n'ayant pas d'affinité privilégiée pour un des deux blocs), il est possible d'obtenir un système métastable présentant des rangées de cylindres perpendiculaires. La non-sélectivité du solvant a été atteinte en mélangeant du toluène et du tétrahydrofurane, dans des proportions dépendant de la fraction volumique de poly(vinylpyridine) dans le copolymère. Des traitements post-dépôt ont été effectués sur les films ainsi formés afin de i/figer la structure pour éviter la perte de l'organisation métastable (réticulation aux rayons UV), ii/ améliorer la séparation de phases des domaines du copolymère ou les rediriger dans une orientation parallèle (alignement dans des vapeurs de solvant), ou iii/ creuser les cylindres en pores ou canaux (reconstruction de surface). Tous ces traitements ont été utiles pour l'insertion des nanoparticules d'or.

La structure du copolymère à travers l'épaisseur du film a été étudiée par des analyses en diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) qui ont confirmé l'orientation perpendiculaire des cylindres à travers l'intégralité du film et les effets des différents traitements post-dépôt sur cette organisation.

L'incorporation des nanoparticules d'or dans ces structures a été effectuée tout d'abord par incorporation directe. Les nanoparticules ont été formées par réduction physico-chimique (sonication ou irradiation aux rayons γ) en solution de copolymère avant le dépôt du film

hybride. Dans le cas de la formation par sonication, la taille des nanoparticules a pu être contrôlée (de 2 à 4 nm de diamètre) en faisant varier la quantité d'or initiale. Une méthode de croissance de germes a également pu être réalisée sur ces nanoparticules formées par sonication, en opérant des cycles de réduction (ajout de sel d'or/sonication). Cette technique, plus économique en quantité d'or utilisée, permet d'étendre la gamme de taille de nanoparticules pour atteindre des diamètres allant jusqu'à 8 nm. La structure des films composites formés a été étudiée par GISAXS et AFM. Les nanoparticules ne perturbent pas l'orientation perpendiculaire des cylindres, ni leur organisation hexagonale, mais ont un effet marqué sur l'organisation des cylindres parallèles en détruisant leur orientation. Dans le cas des particules les plus grandes (4 nm de diamètre), on observe un gonflement des cylindres perpendiculaires. Dans ce cas, les images de tomographie électroniques ont révélé que les nanoparticules se positionnent exclusivement dans la partie supérieure du film. Nous avons pu déterminer par ellipsométrie un phénomène d'extinction topologique pour ces films, effet confirmant leurs propriétés de résonance plasmon.

La réduction par voie physico-chimique a aussi été effectuée en irradiant des mélanges copolymère/sel d'or en milieu organique à l'aide d'un rayonnement γ . Ce procédé de radiolyse conduit à des résultats similaires à ceux de la sonication, à savoir la formation de nanoparticules d'or (d'environ 3–4 nm de diamètre) au sein des cylindres. La formation de nanoparticules par irradiation aux rayons γ a été élargie à un procédé de synthèse *in situ* des nanoparticules, par irradiation d'un film organisé en cylindres perpendiculaires contenant du sel d'or. Dans ce cas, les nanoparticules sont formées au sein des cylindres, sans que l'irradiation n'endommage le film.

Nous avons aussi élaboré des procédés d'insertion faisant intervenir des nanoparticules pré-formées par des méthodes de synthèse en solution. À cette fin, nous avons optimisé les synthèses de sphères et de bipyramides d'or, et adapté celle des nano-bâtonnets pour nos systèmes. L'insertion s'est ensuite faite selon la technique de post-incorporation, à savoir l'immersion de films présentant des pores perpendiculaires dans une solution de nano-bâtonnets d'or. L'insertion est possible pour des films fins (épaisseur d'une trentaine de nanomètre) mais n'a pu être validée pour des films plus épais. En revanche, le même protocole permet l'insertion de sphères et de nano-bâtonnets d'or dans des films présentant des canaux parallèles.

Ces nanoparticules pré-formées ont aussi été utilisées pour une technique d'incorporation directe en solution de copolymère. Pour ce faire, nous avons procédé à un échange de ligand afin de fonctionnaliser les nanoparticules avec des chaînes de poly(vinylpyridine) compatibles avec le bloc constituant les cylindres afin de les insérer avec le copolymère en solution. Les sphères d'or et les nano-bâtonnets ont ainsi pu être incorporés avec succès au sein des films mais induisent une perturbation locale de l'organisation des domaines de PVP dans le film, du moins pour des films minces. Les bipyramides, dont les dimensions

sont plus grandes que celles des sphères et bâtonnets, ne pénètrent pas dans le film et restent sur la surface.

La réduction *in situ* a également été étudiée dans le cas d'une réduction par voie chimique. Un film de copolymère organisé en cylindres perpendiculaire contenant un sel d'or a été immergé dans une solution de réducteur en suivant plusieurs cycles de réduction. La forme, la taille et la position des nanoparticules d'or dépendent du réducteur utilisé. Dans le cas d'un réducteur fort, des nanoparticules sphériques sont formées au sein des cylindres. Dans le cas de réducteurs doux, les nanoparticules formées sont plus grandes et de géométrie étoilée, et se placent en surface du film. Dans les deux cas, la résonance plasmon des films nanocomposites formés a été vérifiée par ellipsométrie spectroscopique.

Les protocoles de fabrication que nous avons élaborés durant ce projet permettent la fabrication de films nanocomposites plasmoniques. Particulièrement, les procédés d'incorporation directe par formation des nanoparticules en solution de copolymère par voie physico-chimique permettent la fabrication de films concentrés en nanoparticules de taille contrôlée. Les effets de couplage qui en résultent peuvent donner lieu à des propriétés électromagnétiques qu'il reste à étudier. Les procédés de synthèse *in situ*, formant les nanoparticules d'or directement au sein des films déposés présentent également l'avantage de minimiser les modifications structurelles du film, induites par la présence des nanoparticules. L'organisation nanométrique est donc mieux contrôlée et supposée avoir un grand impact sur les propriétés finales du matériau.

L'étude de l'insertion des nanoparticules fonctionnalisées reste à approfondir, en faisant varier systématiquement les dimensions des nanoparticules et les masses moléculaires du copolymère, afin de déterminer avec précision les conditions d'insertion. Une fois obtenues, ces conditions permettront l'insertion de nanoparticules de formes contrôlées, ce qui permet d'accéder à des couplages et effets de forme inaccessibles avec les nanoparticules sphériques. Toutes ces méthodes d'insertion ouvrent la voie à la compréhension et l'étude des propriétés électromagnétiques des matériaux hydrides copolymère/nanoparticules plasmoniques, et au domaine d'applications qui leur est associé.

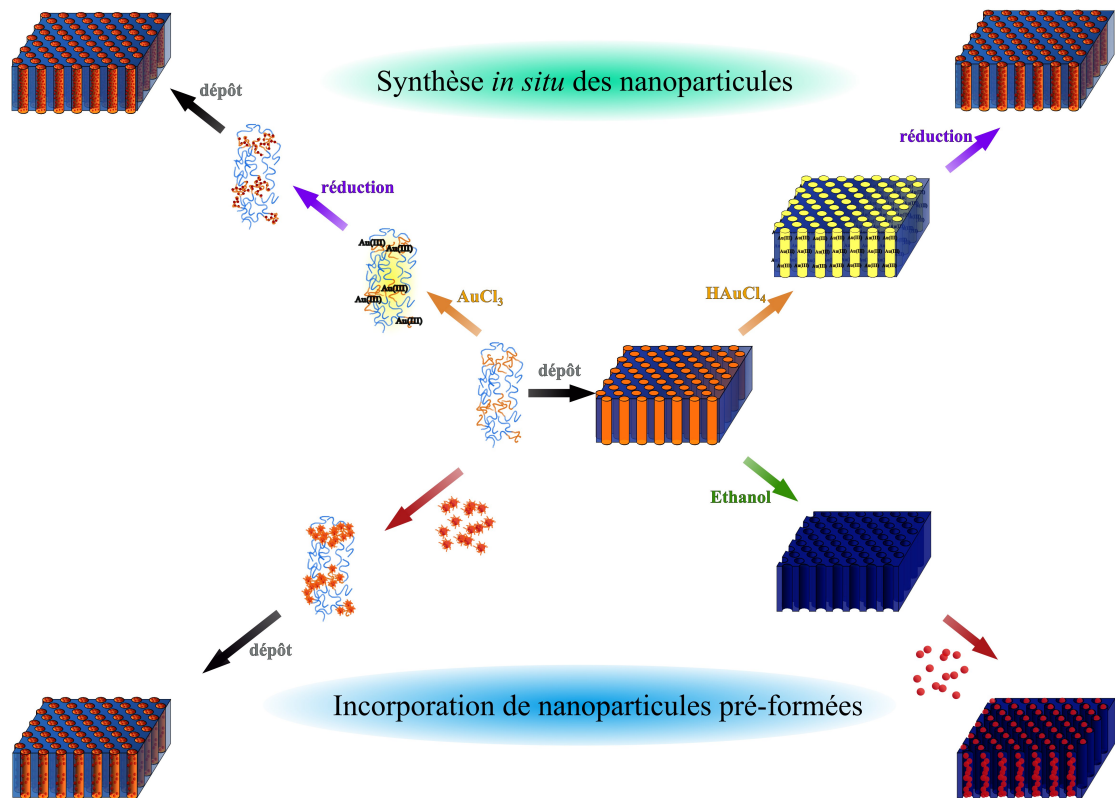


Figure 5.35: Schéma résumant les divers procédés de fabrication de films hybrides plasmoniques, à partir de l'auto-assemblage de copolymères à blocs et l'insertion de nanoparticules d'or, élaborés durant ce projet

Annexe A

Protocoles expérimentaux

A.1 Synthèses de nanoparticules d'or

A.1.1 Nanoparticules sphériques de type *Turkevitch*



Figure A.1: Photographie d'une solution de AuNPs de type *Turkevitch*

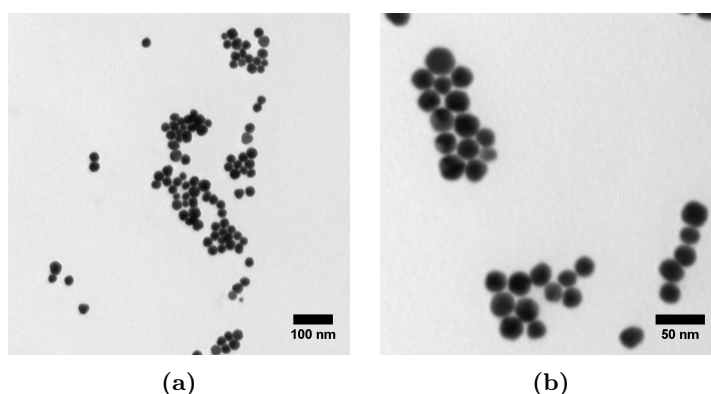
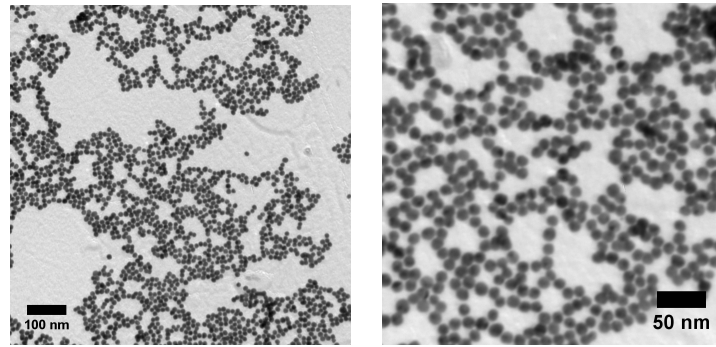


Figure A.2: Clichés TEM de nanoparticules sphériques de type *Turkevitch*

1. Dans un erlenmeyer en verre, verser 24,84 mL d'eau distillée.
2. Ajouter 125 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Mettre la solution à ébullition.
4. Ajouter sous forte agitation magnétique 1 mL de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) en solution aqueuse (0.04 M).
5. Laisser à ébullition 10 minutes sous faible agitation magnétique.
6. La solution devient progressivement violette, puis prend une couleur rouge sanguin.

A.1.2 Nanoparticules sphériques de type *Reverse Turkevitch*

(a)

(b)

Figure A.3: Photographie d'une solution de AuNPs de type *Reverse Turkevitch*

Figure A.4: Clichés TEM de nanoparticules sphériques de type *Reverse Turkevitch*

1. Dans un erlenmeyer en verre, verser 24,84 mL d'eau distillée.
2. Mettre la solution à ébullition.
3. Ajouter sous forte agitation magnétique 1 mL de citrate de sodium en solution aqueuse (0.04 M).
4. Ajouter sous forte agitation magnétique 125 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M).
5. Laisser à ébullition 10 minutes sous faible agitation magnétique.
6. La solution devient progressivement violette, puis prend une couleur rouge sanguin.

A.1.3 Nano-bâtonnets d'or



Figure A.5: Photographie d'une solution de nano-bâtonnets d'or

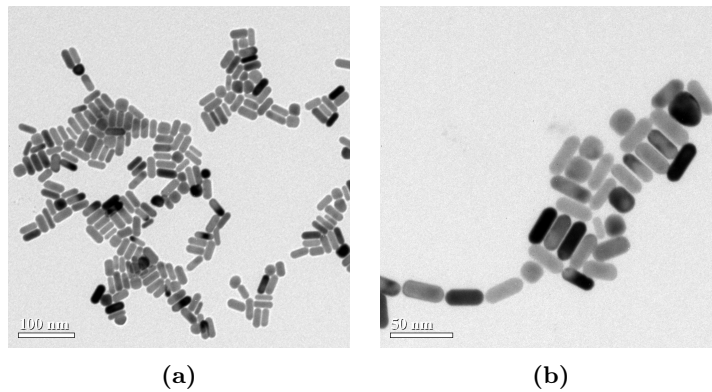


Figure A.6: Clichés TEM de nano-bâtonnets d'or

A.1.3.1 Germes

1. Dans un flacon en plastique, verser 4,7 mL de bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) en solution aqueuse (0.1 M).
2. Ajouter 25 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Ajouter sous forte agitation magnétique 108 μL de borohydrure de sodium (NaBH_4) en solution aqueuse refroidie (0.025 M).
4. La solution devient immédiatement brun "mignon"
5. Laisser 20 secondes sous forte agitation magnétique.
6. Laisser au repos 1 heure

A.1.3.2 Croissance

1. À 30 °C, dans un flacon en plastique, verser 10 mL de CTAB en solution aqueuse (0.1 M).
2. Ajouter 100 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Ajouter 45-120 μL de nitrate d'argent (AgNO_3) en solution aqueuse (0.01 M), agiter manuellement.
4. Ajouter 75 μL d'acide ascorbique (AA) en solution aqueuse (0.1 M), agiter manuellement.
5. La solution se décolore instantanément.
6. Ajouter 120 μL de germes.
7. Laisser au repos, à 30 °C, durant 45 minutes.
8. La solution prend progressivement une couleur brune.

N.B : La quantité d'argent est à ajuster en fonction du rapport d'aspect désiré (voir paragraphe 5.2.2.1 du chapitre 5)

A.1.4 Bipyramides d'or



Figure A.7: Photographie d'une solution de bipyramides d'or

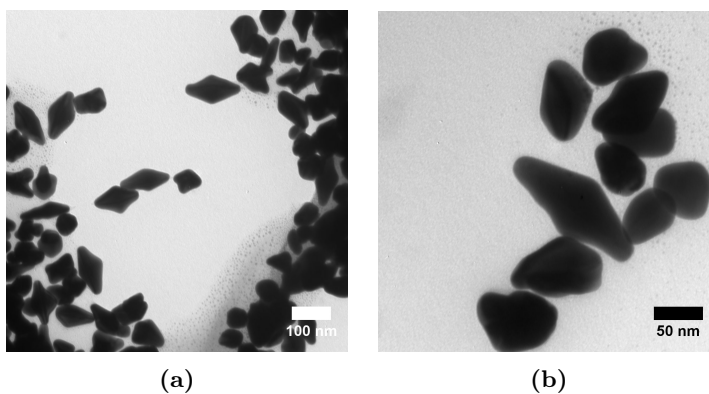


Figure A.8: Clichés TEM de bipyramides d'or

A.1.4.1 Germes

1. Dans un flacon en plastique, verser 9,7 mL d'eau distillée.
2. Ajouter 50 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Ajouter 250 μL de citrate de sodium en solution aqueuse (0.01 M), agiter manuellement.
4. Ajouter sous forte agitation magnétique 300 μL de borohydrure de sodium (NaBH_4) en solution aqueuse refroidie (0.1 M).
5. La solution devient immédiatement rouge
6. Laisser 20 secondes sous forte agitation magnétique.
7. Laisser au repos 3 heures

A.1.4.2 Croissance

1. À 30 °C, dans un flacon en plastique, verser 10 mL de CTAB en solution aqueuse (0.1 M).
2. Ajouter 100 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Ajouter 45 μL de nitrate d'argent (AgNO_3) en solution aqueuse (0.01 M), agiter manuellement.
4. Ajouter 75 μL d'acide ascorbique (AA) en solution aqueuse (0.1 M), agiter manuellement.
5. La solution se décolore instantanément.
6. Ajouter 40 μL de germes.
7. Laisser au repos, à 30 °C, durant 45 minutes.
8. La solution prend progressivement une couleur bleue.

A.1.5 Bipyramides de type *Kaloo*



Figure A.9: Photographie d'une solution de nanoparticules Kaloo

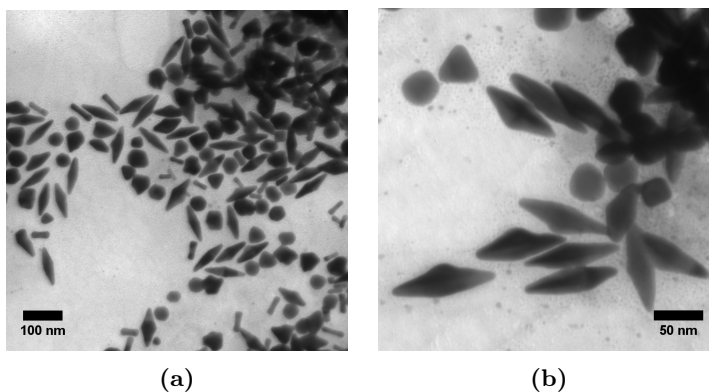


Figure A.10: Clichés TEM de bipyramides de type Kaloo

A.1.5.1 Germes

La synthèse des germes est la même que pour la synthèse classique des bipyramides d'or

A.1.5.2 Croissance

1. À 30 °C, dans un flacon en plastique, verser 10 mL de CTAB en solution aqueuse (0.1 M).
2. Ajouter 100 μL d'acide chloraurique (HAuCl_4) en solution aqueuse (0.05 M), agiter manuellement.
3. Ajouter 100 μL de nitrate d'argent (AgNO_3) en solution aqueuse (0.01 M), agiter manuellement.
4. Ajouter 20 μL d'acide chlorhydrique (HCl) (10 M), agiter manuellement.

5. Ajouter 80 μL d'acide ascorbique (AA) en solution aqueuse (0.1 M), agiter manuellement.
6. La solution se décolore instantanément.
7. Ajouter 60 μL de germes.
8. Laisser au repos, à 30 °C, durant 45 minutes.
9. La solution prend progressivement une couleur bleu-violet.

A.2 Fonctionnalisation de nanoparticules d'or

1. Dans un falcon, mélanger 2 mL de solution aqueuse de nanoparticules d'or (concentration d'environ 1×10^{-3} M) avec 10 mg de poly(vinylpyridine)-thiol ($M_n = 1300$ g/mol) et 4 mL d'éthanol absolu.
2. Laisser sous agitation mécanique durant 1 heure.
3. Éliminer le surnageant afin de ne garder que le dépôt coloré sur les parois du falcon.
4. Rincer doucement à l'éthanol afin d'éliminer l'excès de PVP-thiol.
5. Sécher le dépôt à l'azote afin d'éliminer toute trace d'éthanol.
6. Redisperser le dépôt dans 200 μL de tétrahydrofurane.
7. La solution prend la couleur de la solution aqueuse initiale

N.B : À la solution de nanoparticules dans le tétrahydrofurane, il est possible ensuite d'ajouter du toluène afin d'obtenir les proportions désirées pour le mélange avec le copolymère (cf. Tableau 3.4 du chapitre 3). La redispersion dans le toluène directement est moins facile et nécessite une étape de sonication pour dissoudre le dépôt de nanoparticules.

Annexe B

Publication soumise

LIGAND-FREE SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES INCLUDED WITHIN CYLINDRICAL BLOCK COPOLYMER FILMS

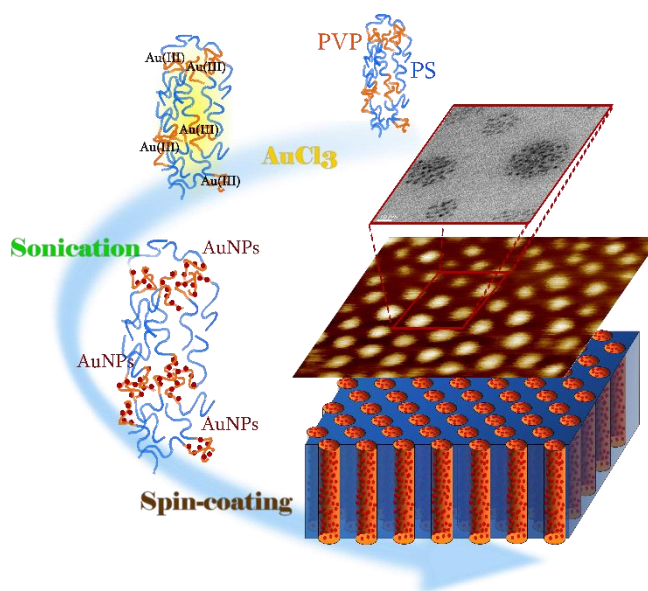
Florian Aubrit^{§, ‡}, Fabienne Testard[§], Aurélie Paquirissamy[§], Frédéric Gobeaux[§], Xuan Wang[‡], Frédéric Nallet[‡], Philippe Fontaine[◊], Virginie Ponsinet[‡], Patrick Guenoun[§]

[§]Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS), NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (France)

[‡]Univ. Bordeaux, CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UPR 8641, 33600 Pessac (France)

[◊]Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin-BP 48, F-91192 Gif-sur Yvette Cedex (France)

ABSTRACT: We report the inclusion of gold nanoparticles (AuNPs) without pre-functionalization step in oriented films of poly(styrene)-b-poly(vinylpyridine) (PS-b-PVP) block copolymer on a substrate. Deposition with appropriate solvents of PS-b-P4VP and PS-b-P2VP produces films presenting perpendicular or parallel cylinders. By including gold salt in these solutions and operating an ultra-sound treatment, AuNPs (with a diameter of 2 nm) are synthesized, and found located inside the cylinders of PVP after deposition of the film by spin-coating. Increasing the initial amount of gold precursors allows the formation of larger AuNPs ($d=4$ nm). The seeded-growth of the pre-formed AuNPs was also achieved in order to get larger AuNPs ($d=8$ nm) with plasmon resonance properties. This method was found more efficient in order to get larger nanoparticles with a lower quantity of gold precursor. The presence of AuNPs in the PVP domains disturbs the organization of the parallel cylinders, while swelling the PVP domains in the case of the perpendicular cylinders without changing their orientation. The formation of AuNPs inside a copolymer was also performed by radiolysis, through the irradiation of the copolymer solution and the copolymer film, both containing the gold salt, and led to similar results. The presence of plasmonic AuNPs of small diameter ($\sim 3-4$ nm) was also evidenced in both cases.



KEYWORDS: block copolymer, gold nanoparticles, self-assembly, sonochemistry

❖ INTRODUCTION

Hybrid nanocomposites including gold nanoparticles (AuNPs) have become of great interest for their unique optical, electrical, and mechanical properties^{1, 2}. In particular, the incorporation of nanoparticles into block copolymer (BCP)

matrices allows the combination of the specific physical properties of the AuNPs – their plasmon resonance^{3, 4} – with the ability of the BCP to self-assemble into well-organized 3D nanostructures^{5, 6, 7, 8}, such as lamellae, cylinders or micelles. These nanostructures can be produced homogeneously oriented on large areas by

casting polymer films onto a substrate to provide in-plane cylinders or cylinders normal to the substrate^{9, 10}. Such materials, patterned at the nanometer scale, can provide bricks to a wide range of applications in optics^{11, 12, 13, 14, 15} and electronics^{16, 17}. Particularly, block copolymers provide anisotropic templates of interest for reaching unusual light propagation properties such as the one of the so-called “hyperbolic metamaterials”, with several promising applications^{18, 19}.

The last few years have seen the development of various methodologies to incorporate nanoparticles in self-assembled block copolymer matrices^{20, 21}. These studies can be divided in two main paths whether the nanoparticles are pre-formed and then inserted inside the polymer matrix (often called *ex situ* method), or they are synthesized *in situ* through a reduction of metal ion directly in one of the block domain. The first method often uses nanoparticles functionalized with a ligand similar to the polymer block in which they are inserted: for instance, in the case of a matrix of poly(styrene)-*b*-poly(vinylpyridine) (PS-*b*-PVP) presenting cylinders of PVP, insertion has been achieved through the functionalization with thiol-PVP or pyridine²² ligands, or with copolymer chains themselves²³. This method allows good control on the shape and size of the nanoparticles^{24, 25}. However, the insertion of large quantities of nanoparticles within block copolymer mesophases can be difficult to achieve, because of steric hindrance, especially for particles of diameter above 5 nm. This issue can be tackled by the second method of *in situ* formation of the nanoparticles. Gold nanoparticle synthesis by liquid chemical permeation of a gold salt and then a reducing agent in a deposited PS-*b*-PVP

film has already been achieved^{11, 26, 27}. However, the immersion in aqueous or ethanolic solutions – containing the gold salt and/or the reducing agent – can damage the film structure by swelling the PVP nanodomains²⁸. Problems related to the penetration of the gold salt/reducing agent inside the copolymer film can also occur, limiting the formation of the nanoparticles in the copolymer phase and the homogeneity of their distribution in the film.

The alternative strategy, which we are considering here, is to synthesize the AuNPs directly in the copolymer solution prior to the film formation. Different chemical and physical processes have been described for the reduction of gold salt. Physical methods include the reducing of a gold salt in solution by γ -irradiation^{29, 30, 31} or sonication^{32, 33, 34} – with no need of reducing agent addition. However, few advances were produced in order to get gold nanoparticles directly in organic media, which allows an incorporation of nanoparticles without any former functionalization. The study of Surendran *et al* on the formation of platinum nanoparticles in liquid crystal by radiolysis³⁵ is close to our goals, but no process of NPs formation by sonication in a copolymer solution was reported to our knowledge.

Here, we report on the formation of PS-*b*-PVP films organized in cylindrical mesophases and containing AuNPs. First, the full characterization of the perpendicular or parallel cylinders of PS-*b*-P4VP and PS-*b*-P2VP was achieved with Atomic Force Microscopy (AFM), Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GISAXS) experiments.

Name	Copolymer	$M_n(\text{PS})$ (g.mol ⁻¹)	$M_n(\text{PVP})$ (g.mol ⁻¹)	M_n/M_w	Solvent
PS ₂₇ - <i>b</i> -P4VP ₇	P8372-S4VP	27,000	7,000	1.15	Toluene/THF (80 :20)
PS ₄₈ - <i>b</i> -P4VP ₂₅	P11258-S4VP	48,000	25,000	1.15	Toluene/THF (90 :10)
PS ₃₄ - <i>b</i> -P2VP ₁₈	P8404-S2VP	34,000	18,000	1.12	Chloroform

Table 1. Properties of the copolymers used

Then, the incorporation of AuNPs is obtained by a two steps procedure: 1/the AuNPs are produced directly by sonication of the solution prior to 2/the casting of the film. The sonication of a mixed solution of the copolymer and the gold salt triggers the gold reduction and AuNPs are formed. This synthesis method avoids adding extra-species such as a ligand or reducing agent in the solution. A kinetics analysis characterizes the size and yield in the formation of the AuNPs. A regrowth procedure is used to form larger AuNPs, exhibiting plasmon resonance. The solution (copolymer+AuNPs) is in both cases spin-cast onto a substrate to form the mixed film. We found that the AuNPs presence has no impact on the perpendicular cylinders, but leads to quasi-perpendicular orientation instead of parallel cylinders in the absence of AuNPs.

AuNPs formation was also achieved by radiolysis in solution before casting, as well as directly on the previously deposited film, leading to films containing AuNPs of small diameter located into the cylinders and exhibiting a plasmon resonance. These processes of sonication, or irradiation, and spin-coating of a gold-containing copolymer solution allow an easy formation of self-organized plasmonic hybrid films.

❖ EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Two different block copolymers of poly(styrene)-block-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) and one block copolymer of poly(styrene)-block-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP), of formula (C₈H₈)_n-*b*-(C₇H₇N)_m, were purchased from Polymer Source, Inc., and used as received. Table 1 summarized the composition of the three different polymers. In this work, these polymers will be referred to as PS_x-*b*-PVP_y with x and y the molecular mass of each block, respectively, in kg/mol.

Gold (III) chloride (AuCl₃, 99,99%) and sodium bromide (NaBr) were purchased from Sigma Aldrich and used as received.

Substrate preparation. Silicon (Si) substrate of $\approx 1 \text{ cm}^2$ were cleaned by immersion for 2 hours in a mixture of deionized water/hydrogen peroxide (H₂O₂)/ammonia (NH₃) (5:1:1) before conservation in a Petri dish. Before any utilization, the wafers were exposed to a plasma (created from ionized dioxygen) at low pressure during 3 min, for a thorough cleaning. For glass substrates, microscope glass slides (with a thickness of 3 mm) were cut into pieces of $\approx 1 \text{ cm}^2$. Those pieces were treated by the same plasma cleaning for 3 min before utilization.

Film Preparation.

a/ Perpendicular cylinders

The PS₄₈-*b*-P4VP₂₅ and PS₂₇-*b*-P4VP₇ copolymers were dissolved in a mixture of toluene/tetrahydrofuran (THF) ³⁶ (with various ratios according to the nature of the copolymer, for details see Table 1) in order to yield $\approx 1 \text{ wt}\%$ solutions. These solutions were spin-cast at 2000 rpm for 1 minute to yield $\approx 100 \text{ nm}$ -thick films. The residual solvent in the spin-cast films was removed by placing the films in vacuum for 2 h. For some samples, a solvent annealing in vapors of a mixture chloroform/ethanol (CHCl₃/EtOH) (10:1) was performed for 1 min at 60°C. The films were then quickly removed from the vapor chamber and dried with nitrogen and finally placed in vacuum for 2 h.

b/ Parallel cylinders

The PS₃₄-*b*-P2VP₁₈ copolymer was dissolved in CHCl₃ in order to yield $\approx 0.5 \text{ wt}\%$ solutions. This solution was spin-cast at 2000 rpm for 1 minute to yield $\approx 80 \text{ nm}$ -thick films, then dried with nitrogen. A solvent annealing in CHCl₃ vapors was performed for 1 min at 60°C. The films were then dried again with nitrogen and placed in vacuum for 2 h.

***In situ* formation of the gold nanoparticles (AuNPs) by sonication.** Copolymer solutions were prepared as described above, then mixed with a 0.1 M AuCl₃ solution in toluene (in chloroform for

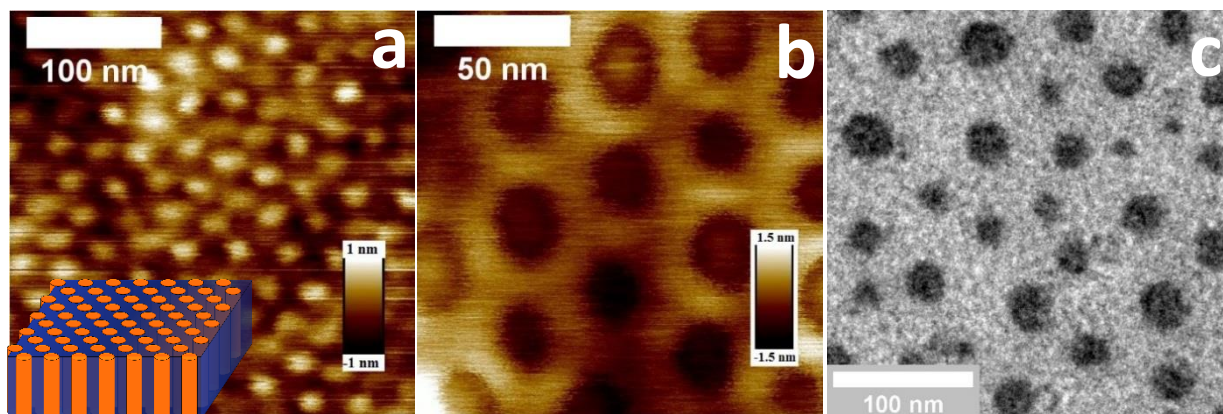


Figure 1. a/AFM height image of a PS₂₇-b-P4VP₇ film oriented in perpendicular cylinders, with a schematic of the film 3D organization; b/AFM height image of the same sample after annealing in vapors of CHCl₃:EtOH (10:1), showing a phase separation with higher contrast and inverted topography; c/TEM picture of a PS₄₈-b-P4VP₂₅ film.

parallel cylinders) in order to obtain various ratios gold/pyridine (from Au/pyr = 0.1 to Au/pyr = 5.5). The solution was stirred overnight, away from any light. The AuNPs were synthesized by sonication as follows: the solution vial was immersed in the sonication bath (Elmasonic P 30 H, 37 kHz, 120 W) and maintained in position with a poly(styrene) raft. The solution was sonicated for a given time (from 1 to 10 min) at room temperature. A film was then spin-cast as described above.

Seeded growth kinetics were performed by adding gold salt (Au/pyr = 0.2, each addition) in the copolymer solution containing the previously formed AuNPs (initially with a ratio Au/pyr = 0.5). The mixture was sonicated again to grow metallic gold on the surface of the AuNPs. This process of gold addition/sonication was repeated three times, in order to get AuNPs larger in size.

***In situ* formation of the gold nanoparticles (AuNPs) by radiolysis.**

Copolymer solutions were prepared as described, then mixed with a 0.03 M AuCl₃ solution in toluene in order to obtain a solution with a ratio Au/pyr = 0.5. The solution was stirred for 1 hour, away from any light. A film was obtained by spin-coating some of the solution on a glass slide as described above.

Both solution and film were then irradiated with a Gammacell (300 Elan) equipped with a Cesium 137 source with energy 660 keV. The dose rate used was 5.6 Gy/min, as determined by Fricke dosimetry. For both approaches, the kinetics of the formation were studied *ex situ* (with UV-visible spectroscopy) by varying the irradiation time from 1 h to 24 h (0.33 to 8 kGy). Such a dose range is expected to have minimal damaging on aromatic polymers like the one used here.

Characterization. Atomic Force Microscopy (AFM) measurements were carried out with a Bruker-NanoDimension 3000 AFM equipped with a Nanoscope V controller in tapping mode using NanoWorld ARROW-NCR silicon cantilevers ($f_0 = 240 - 380$ kHz, $k = 27 - 80$ N/m, as specified by the manufacturer). AFM images were typically obtained with scan ranges of $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ and $300 \times 300 \text{ nm}^2$ at a frequency of 0.8 line/second. Film thicknesses were measured by scratching the film on the whole length with a razor blade followed by scanning across the scratch edges.

Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements were performed on a CM30 transmission electron microscope operating at an accelerating voltage of 300 kV. The solution were drop-cast on a carbonated copper grid and let evaporate

overnight before analysis. There was no addition of contrast agent before the TEM observation.

UV-visible spectroscopy was carried out on a UV-2550 Shimadzu spectroscope in a wavelength range from 190 to 900 nm. The subtraction of the signal components of the solvent and the copolymer was performed manually to get the signal of the gold species (salt and NPs). For the samples prepared on glass substrates, a reference glass slide was studied with spectroscopy over irradiation and its signal subtracted from the sample signal, since glass evolves while irradiated.

GISAXS experiments were performed on the SIRIUS beamline³⁷ of SOLEIL synchrotron (Gif-sur-Yvette, FRANCE). The configuration was obtained with a 2D Pilatus3 (Dectris Ltd, Switzerland) detector positioned at 4.45 meters from the samples allowing for one single distance acquisition for all the samples. A vertical beamstop is mounted to catch the vertical specular and off-specular reflection from the surface. The energy of the incident X-Ray beam was fixed at 7.8 keV and the beamsize was 100×500 μm^2 (vertical×horizontal). Various incidence angles (from 2 mrad to 4 mrad) were measured starting from below the critical angle of the silicon substrate (4.02 mrad). Data were fitted with a monodisperse 2D-hexagonal model, with the help of the FitGISAXS software elaborated by D. Babonneau³⁸ (see Supp. Info for detail).

❖ RESULTS AND DISCUSSION

a. Organization of the block copolymer film.

Two types of PS-b-P4VP (see Table 1) were used to produce spin-cast films (with a thickness typically 100 nm) presenting arrays of cylinders normal to the substrate. In order to obtain a perpendicular orientation of the cylinders, the copolymer was dissolved in a non-selective solvent – a mixture toluene/THF, with a ratio depending on the molecular mass of each

Sample	wt %	D (nm)	Λ (nm)	H (nm)
PS ₂₇ -b-P4VP ₇	1	25	45	85
PS ₂₇ -b-P4VP ₇	3	24	37	100
PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅	1.5	35	65	160
PS ₄₈ -b-P4VP ₂₅	2	32	63	270

Table 2. Structural parameters of the block copolymer films: D is the diameter of the cylinders, Λ is the center-to-center distance between two neighboring cylinders, and H is the thickness of the film. These parameters depends on the molecular weight of each block of the copolymers and on the weight concentration (wt%) of the copolymer in solution.

block – as described in the literature³¹. Figure 1 shows AFM height images of a PS₂₇-b-P4VP₇ with a 2D-hexagonal organization of perpendicular cylinders. The spin-coating process with the chosen non-selective solvent is able to orient the cylinders normal to the surface, on various substrates like glass slide or silicon wafers, suggesting that the surface energy has no effect and that a metastable state is reached: the final perpendicular organization disappears when energy is provided, like during a thermal annealing of the film. From the AFM images, in which the contrast comes from a slight height difference between two block domains, the structural parameters such as the cylinder center-to-center distance and cylinder diameter can be estimated. The Table 2 summarizes the average values obtained for the different samples, depending on their composition and concentration before spin-coating. The spin-coating parameters were the same for all the samples presented in this table.

The influence of the solvent annealing is visible on the upper end of the PVP cylinders: while the cylinders are higher than the PS matrix before annealing, they become lower with the annealing procedure, due to the matrix expansion after the solvent exposition.

TEM analysis (Figure 1.c) realized by drop-casting the copolymer solution on a TEM

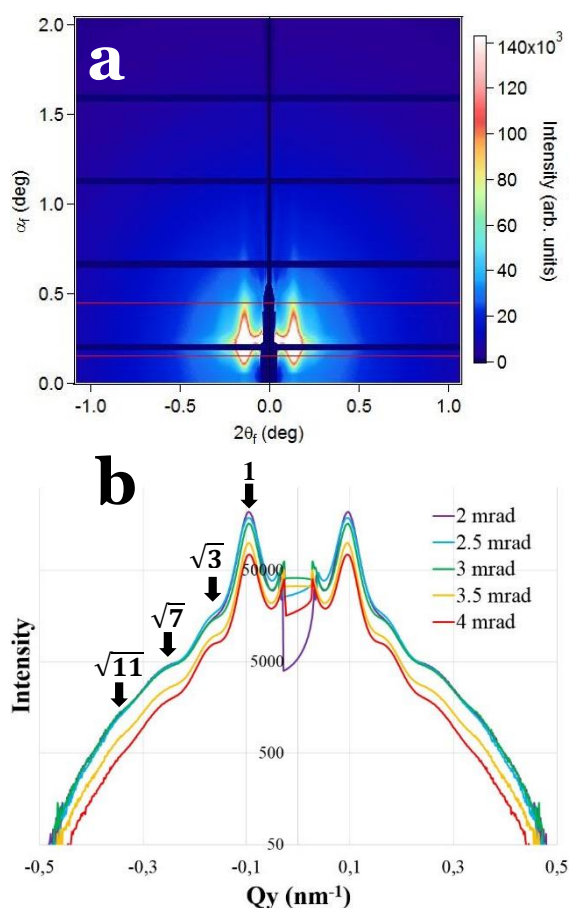


Figure 2. a/ GISAXS pattern of a PS₄₈-b-P4VP₂₅ film for an incidence angle of 3 mrad and the corresponding intensity versus Q_y curve (integrated between the two red lines of a)) with b/ intensity versus Q_y curves for all the incidence angles analyzed, after fitting and removal of the Gaussian-shaped background. The black arrows point out the structural peaks, corresponding to a hexagonal lattice.

carbonated-grid shows a well-organized microphase-separated film, although it was not evident that such an inhomogeneous procedure would produce the same cylindrical morphology as spin-coating. It is remarkable that without added contrast agent, the PVP domains are clearly visible for both copolymers (PS₂₇-b-P4VP₇ and PS₄₈-b-P4VP₂₅).

The persistence of the morphology through the whole film thickness was investigated by Grazing-Incidence Small-Angle X-rays Scattering (GISAXS). The 2D patterns (Figure 2.a) present typical features of an ordered film. Integration of the scattered intensity for $0.20 < Q_z < 0.50 \text{ nm}^{-1}$ yields a

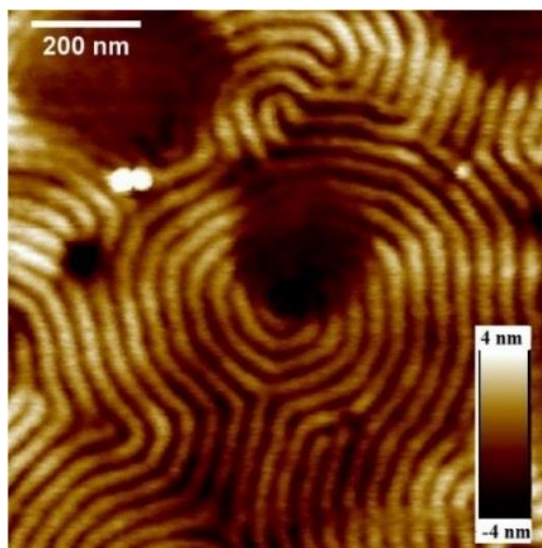


Figure 3. AFM height pictures of PS₃₄-b-P2VP₁₈ films after the annealing in chloroform vapors. The solvent annealing allows the parallel orientation of the cylinders.

function $I(Q_y)$ giving access to the in-plane organization in the films. After removing a Gaussian-shaped background originating from the polymer matrix and independently measured (see Supp. Info), the resulting graphs present several peaks (shown with black arrows on Figure 2.b), in accordance with the different orders of a 2D hexagonal packing. Several incidence angles (from 2 mrad to 4 mrad) were analyzed to determine the geometry of the films for different penetration depths. For the different angles, the first order is well defined, as well as the second and third orders; the fourth order is less visible. A first conclusion is that the microphase separation is present all over the thickness of the film although with a slight increasing disorder with thickness. The position of the first peak gives information about the distance between the centers of two neighboring cylinders. The GISAXS curve after removal of the background at 3 mrad and the Fast Fourier Transform (FFT) from a AFM height image of a PS₄₈-b-P4VP₂₅ film surface (shown in sup. info.; S4) were compared to check the consistency of both methods. The position of the first peak from both method leads to a same value around 0.10 nm^{-1} , corresponding to a cylinder center-to-center distance $\Lambda = 60 \text{ nm}$. The

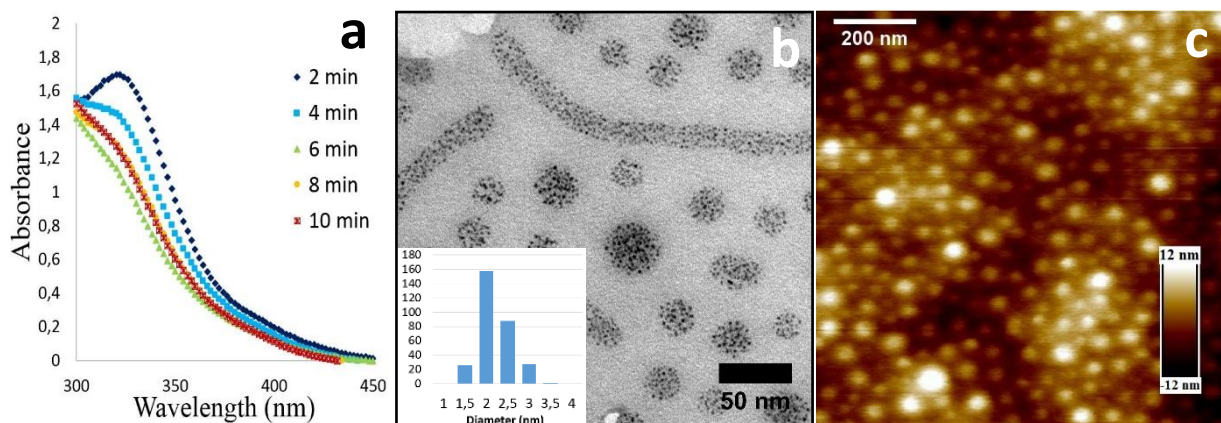


Figure 4. a/ UV-visible spectra (without the contribution of the copolymer) showing the decrease of the characteristic peak for Au(III) over time; b/ TEM picture of the AuNPs confined in the cylinders of PS₂₇-b-P4VP₇, with inset the size distribution of the AuNP diameter over 300 particles. The average diameter is around 2 nm; c/ the equivalent AFM height picture showing the cylinder organization in surface. The ratio gold/pyridine for this sample was 0.5.

higher order peaks are found close to a 2D disordered hexagonal packing thanks to a FitGISAXS fit of the data (fitting is described in Supp. Info.). The conservation of these orders through the whole film thickness confirms the perpendicular orientation of the cylinders all over the thickness.

The agreement between AFM and GISAXS experiments is of importance since the sample areas studied by these two methods are quite different in size. While the GISAXS experiments investigate the whole sample (1 cm²), the AFM method focuses on the local organization (1 μm²). The GISAXS I(Q_y) presents a limited number of peaks with significant width (four orders). This suggests a limited range of the hexagonal correlation. It is in agreement with the presence of packing defects in the AFM images (e.g. Figure 1.a). Nevertheless, this local organization is confirmed by the fit of the GISAXS data to persist through the whole film thickness.

Films (thickness 80 nm) of PS-b-P2VP organized in parallel cylinders were also prepared, by spin-coating a PS₃₄-b-P2VP₁₈ solution in chloroform. A further annealing in chloroform vapors for 1 min was found essential to obtain the parallel orientation of the cylinders (Figure 3).

b. Formation of plasmonic gold nanoparticles by sonication.

The incorporation of the inorganic salt into one of the copolymer block is one possible way to go towards single-step synthesis with an organization of the NPs in the copolymer film³⁹. Generally, the reduction step is obtained *via* a chemical reducing agent and no example of sonication in copolymer solution is described in the literature.

Addition of a gold salt (AuCl₃) in the PS₂₇-b-P4VP₇ copolymer solution and further sonication leads to the formation of AuNPs. The formation of AuNPs over time was demonstrated by UV-visible spectroscopy, evidencing the decrease of the Au(III) peak at 325 nm (Figure 4.a). Au(III) has a typical signature in UV-visible in the 200-350 nm range in function of the nature of the ligand and solvent⁴⁰. The optimal sonication time was found to be 6 min at this concentration, since for longer times an increase of the Au(III) signal is observed, indicating the re-oxidation of a gold species into Au(III). This phenomenon could be attributed to an effect of oxidizing agents formed by the sonication process, but this point was not further studied. TEM pictures (Figure 4.b) of a drop-cast film from the solution shows the AuNPs formed by sonication, confined

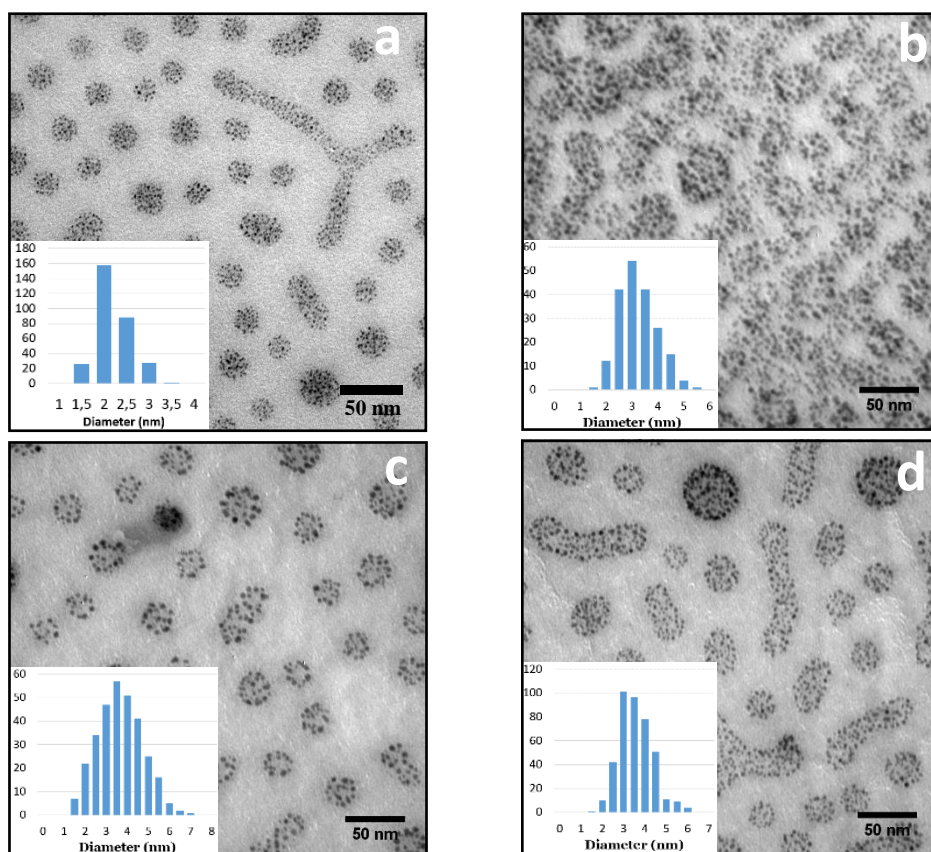


Figure 5. TEM pictures of the cylinders of PS₂₇-b-P4VP₇ containing AuNPs formed by sonication for an initial ratio gold/pyridine of a/ 0.5, b/ 2, c/ 3.5, and d/5.5, with inset the size distribution of the AuNP diameter over 300 particles.

inside the P4VP domains, due to the affinity between gold and the pyridine group of P4VP⁴¹. The average NP diameter determined by image analysis on the TEM micrographs (inset in Figure 4.c) was found to be 2-3 nm. This size is not large enough to provide the AuNPs with a defined plasmonic properties and, thus, explains the absence of a plasmon peak in the UV-visible spectra.

A study of the initial amount of gold in solution was performed, with the preparation of copolymer solutions containing gold salt, with a ratio Au/pyr from 0.1 to 5.5. Figure 5 (and Supp. Info.; S5) shows the TEM pictures of the films produced with these increasing concentrations: while the AuNPs are barely visible for a ratio Au/pyr = 0.2 (and not visible at all for 0.1, not shown), they become quite visible beyond a ratio of 0.5. With increasing the ratio gold/pyridine, the AuNPs produced by sonication seem more

numerous and larger. From 2 nm for Au/pyr = 0.5, a diameter of 4 nm was reached when increasing the ratio to 5.5.

Another way to get larger nanoparticles is through a seeded-growth process over a solution of AuNPs formed by sonication in the copolymer, with an initial ratio gold/pyridine = 0.5. After the first reduction by sonication, a second amount of gold salt (Au/pyr = 0.2) was added in the solution AuNPs/copolymer, and sonicated. The process was repeated again (up to three times) to obtain AuNPs large enough to exhibit plasmonic properties: indeed, a small bump is visible at a wavelength of 560 nm in the UV-visible spectroscopy data obtained for the AuNPs/copolymer suspension (Figure 6.a). This bump can be attributed to a plasmon resonance damped by small-size effects⁴². TEM picture of the film formed with such a solution shows larger AuNPs inside the P4VP domains (Figure 6.b). The average diameter of these

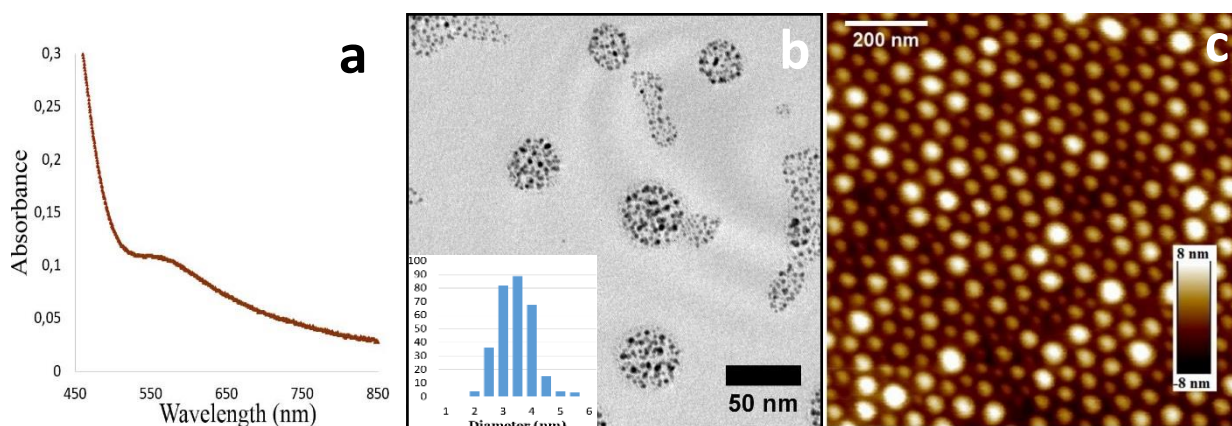


Figure 6. a/ UV-visible spectra (minus the copolymer contribution) showing the plasmon resonance of the AuNPs after their growth; b/ TEM picture of the larger AuNPs (3-4 nm) confined in the cylinders of PS₂₇-b-P4VP₇, formed by seeded-growth with sonication, with inset the size distribution of the AuNP diameter. The average NP diameter is 3.5 nm; c/AFM height picture of the same sample. If the 2D-hexagonal organization seems unaffected by the presence of the AuNPs, a disparity in the diameters of the cylinders can be noticed as well as an increase of the mean diameter when compared to the films without AuNPs.

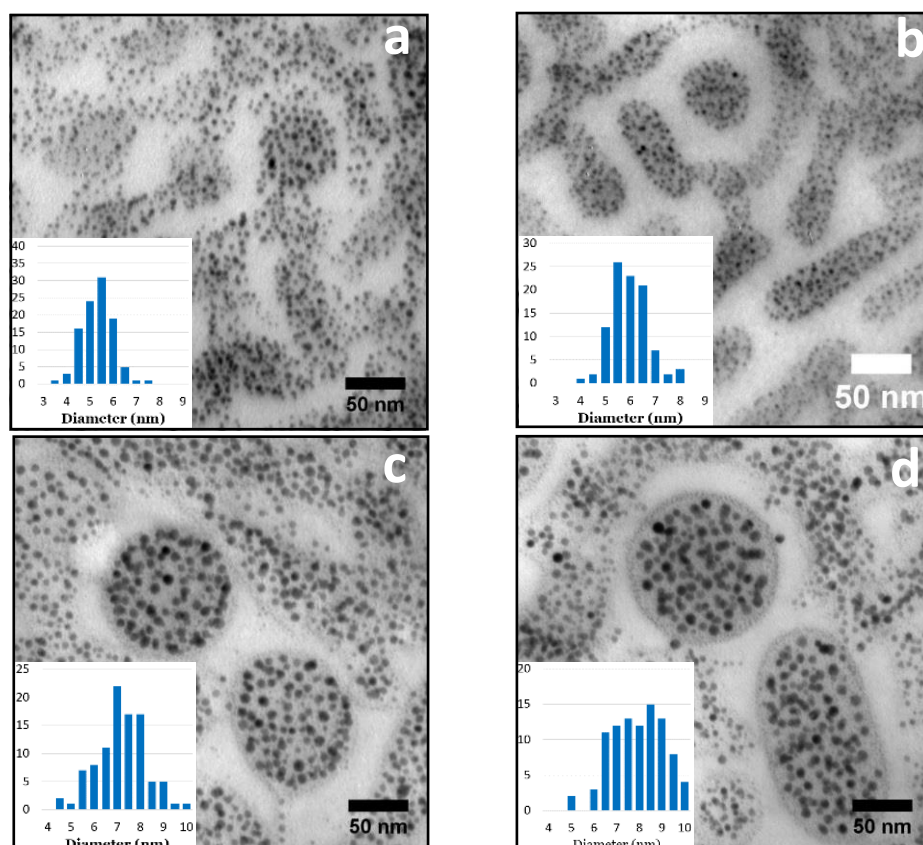


Figure 7. TEM pictures of the cylinders of PS₄₈-b-P4VP₂₅ containing AuNPs pre-formed by sonication for an initial ratio Au/pyr = 0.5 and a seeded-growth process (growth cycles adding a ratio Au/pyr = 0.2 each time) with a/ none, b/ 1, c/ 2, and d/3 growth cycles, with inset the size distribution of the AuNP diameter over 100 AuNPs. The average AuNP diameter is respectively 5, 5.5, 7.5 and 8 nm.

AuNPs is 3-4 nm. This seeded-growth process was found interesting for it used a total ratio Au/pyr of 1 in order to reach the

same sizes of particles as the solution with an initial ratio Au/pyr = 3.5. This difference between the two processes is supposed to

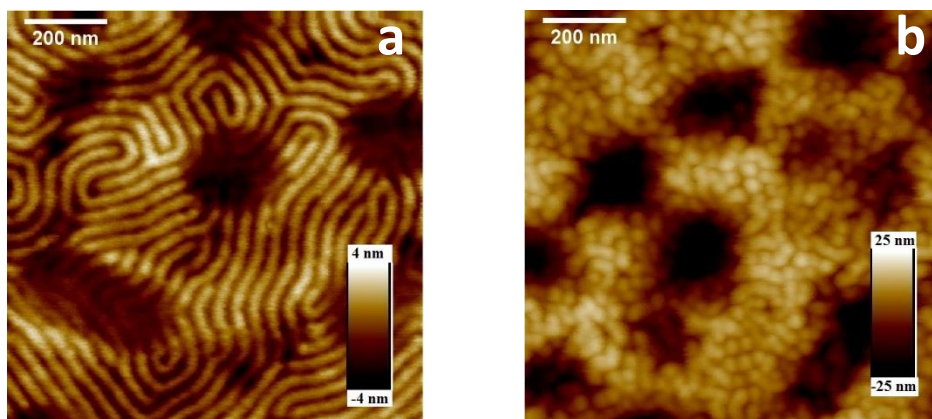


Figure 8. AFM height pictures of the cylinders of PS₃₄-b-P2VP₁₈ a/ without, and b/ with AuNPs formed by sonication (Au/pyr = 0.5). The presence of AuNPs triggers the re-orientation of the cylinders. Scale bar is 200 nm.

come from a favored growth over the nucleation in the case of the seeded-growth process. This seeded-growth process was performed over a solution containing AuNPs with a diameter of 4 nm (initial Au/pyr = 3.5) with cycles of addition/reduction adding a ratio Au/pyr = 0.2 each time and led to the formation of films containing larger AuNPs, with a diameter up to 8 nm, located preferentially in the PVP domains (Figure 7).

c. Impact of the AuNPs over the cylinders organization.

The incorporation of AuNPs inside PS₃₄-b-P2VP₁₈ copolymer film was found to prevent their parallel organization. Studies have already demonstrated the use of functionalized NPs to direct the orientation of block copolymers^{43, 44}. Here, we have observed the absence of the parallel orientation of cylinders after the *in situ* formation of AuNPs by sonication of the copolymer/Au salt solution. Figures 8.a and 8.b show the AFM height pictures of PS-b-P2VP films after solvent annealing without and with AuNPs. While the film without AuNPs present parallel cylinders, such as expected, the film spin-cast with AuNPs formed by sonication present a disorganization of the cylinders. This is linked to the presence of the AuNPs in the solution, since the same sample in absence of AuNPs and subject to sonication for 6

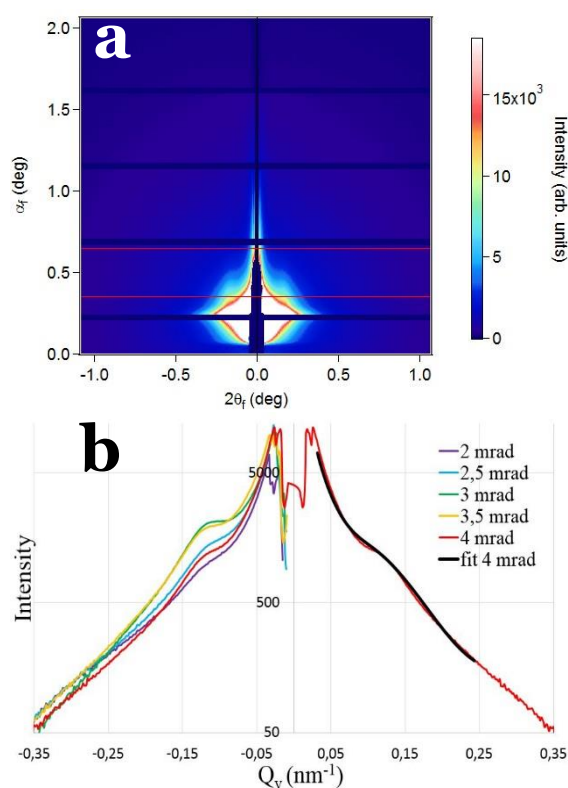


Figure 9. a/ GISAXS pattern for a PS₂₇-b-P4VP₇ film containing the AuNPs formed by sonication (AuNP diameter = 2 nm), for an incidence angle of 3 mrad, and the corresponding intensity versus Q_y curve (integrated between the two red lines of a)) with b/ intensity versus Q_y curves for all the incidence angle analyzed. A slight modification of the organization is seen for the incidence angle of 4 mrad. The fit of the data (see details in text) for 4 mrad is shown (black curve).

min prior to spin-coating produces identical pattern of parallel cylinders.

Angle (mrad)	D (nm)	Λ (nm)	H (nm)	σ (nm)
2	26.2	26.7	80.7	21.8
2.5	25.0	29.0	77.7	20.0
3	26.0	29.7	81.0	15.0
3.5	26.0	28.6	80.1	18.0
4	26.0	27.3	80.1	22.0
AFM	26.0	41.9	80.0	//

Table 3. Parameters of 2D-fit for every incidence angle, with 2D-hexagonal local monodisperse approximation, in comparison with AFM measurements for a PS₂₇-b-P4VP₇ film containing AuNPs formed by sonication (AuNP diameter = 2 nm). σ is the standard deviation from the cylinder diameter.

No effect of AuNPs was detected on the perpendicular orientation of the PS₂₇-b-P4VP₇ cylinders, as we can see in Figures 4 and 6.

The conservation of the perpendicular orientation when AuNPs are included in PS₂₇-b-P4VP₇ films is confirmed by the GISAXS experiments, with the appropriate fitting (Figure 9; Table 3), which demonstrate the same 2D-hexagonal organization in surface compared to the same film without gold. The stronger signal for Q_y around $Q_y=0$ is attributed to aggregates of AuNPs and partially masks the first peak of the cylinder hexagonal organization. The second peak is almost invisible, which means a 2D-hexagonal organization on a less-extended range than for the samples without AuNPs (see Supp. Info.; S6). It can be noticed that in the case of the sample with AuNPs, the first order peak is more pronounced at 3 and 3.5 mrad. If the AuNPs are responsible to the stronger disorganization of the cylinder orientation, it may indicate that they are mostly localized at the interfaces air/film and film/substrate, since the disorganization is stronger for these positions (corresponding to 2 and 4 mrad, respectively). Indeed, this localization is supported by preliminary tomography experiments (to be published). The FitGISAXS analysis (example of the fit curve for 4 mrad is shown in the Figure 9.b) allows a determination of the structural parameters (diameter of the cylinders (D),

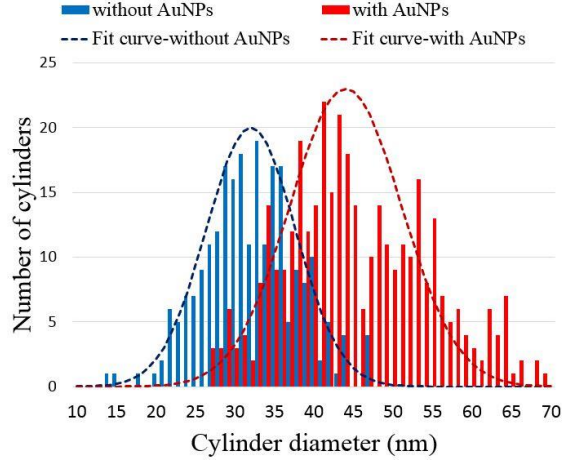


Figure 10. Size distribution of the diameter of the PS₄₈-b-P4VP₂₅ cylinders without (blue) and with (red) AuNPs formed by seeded-growth sonication process, over 200 and 300 cylinders respectively. The PVP domains swell in presence of the AuNPs (AuNP diameter = 4 nm) as shown by the increasing of the diameter of the cylinders.

center-to-center distance (Λ), and thickness of the film (H), as well as the standard deviation (σ)) for the films containing AuNPs for all incidence angle (Table 3). These results deduced from the fit are in accordance with the AFM pictures concerning the diameter and the thickness of the sample, which do not change in the case of films containing small AuNPs (diameter 2 nm) from the gold-free films.

In the case of the film containing the AuNPs formed by seeded-growth method, AFM measurements (Figure 10) show an increase in the mean diameter of the cylinders: from a mean diameter of 32 nm without the AuNPs to a mean diameter of 46 nm when containing the AuNPs. This result confirms the presence of the AuNPs inside the PVP domains and underlines the alteration such particles can operate on the film morphology.

d. Formation of AuNPs by radiolysis

Another approach to the *in situ* formation of AuNPs in an organized copolymer film was to use radiolysis. Interestingly, the irradiation of either a gold containing-copolymer solution or of the spin-cast film

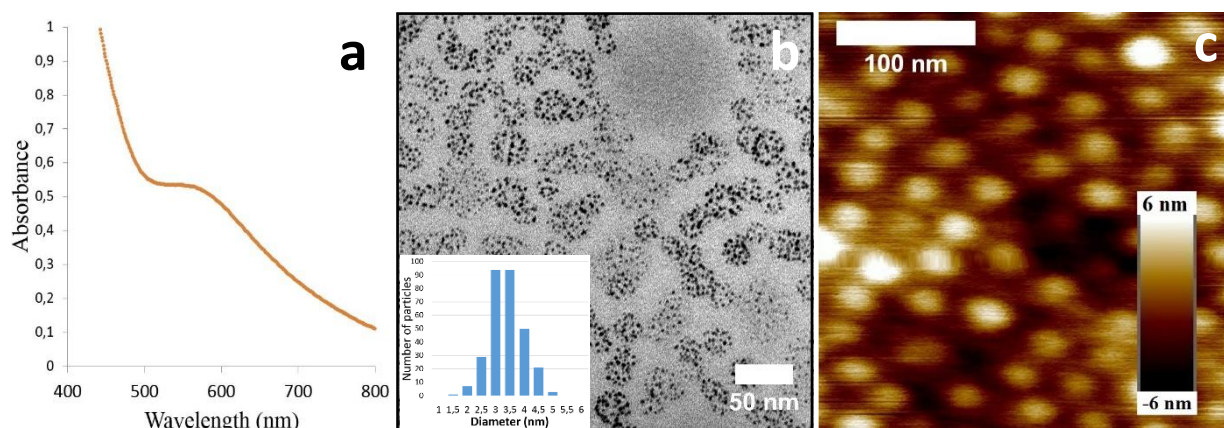


Figure 11. a/ UV-visible spectrum (minus the copolymer contribution) showing the plasmon resonance of the AuNPs containing-solution after 24 h of irradiation; b/ TEM picture of the same sample after deposition on a TEM grid, showing the AuNPs confined in the cylinders of PS₂₇-b-P4VP₇, with inset the size distribution of the AuNPs diameter over 300 particles. The average diameter of 3.5 nm is responsible for the plasmonic properties exhibited by the AuNPs; and c/ AFM height picture of the gold containing-film after radiolysis showing that the orientation of the cylinders is still normal to the substrate and the 2D organization is conserved.

obtained with this solution equally shows the formation of AuNPs. Möbmer *et al*⁴⁵ have shown that after incorporation of a gold salt in PS-b-P2VP micelles, the electron beam of the microscope can reduce the gold salt into small NPs located in the PVP core of the micelles. A similar case of palladium nanoparticles formation in organic media (toluene) has been studied by Abellan *et al*⁴⁶ and gives clues about the mechanism involved in such a reaction. UV-visible spectroscopy (Figure 11.a) shows a plasmon resonance at $\lambda \sim 565$ nm after 24 h of irradiating the mixture of gold salt and copolymer in solution, confirming the formation of AuNPs. The same plasmon peak appears in transmission for the irradiated film after 3 hours of irradiation and is still present after 24 hours (data not shown). The dose of irradiation is of 1 kGy after 3 hours, which is a weak dose⁴⁷. This could confirm a catalytic effect of the first AuNPs formed in solution which would enhance the reduction of gold on their surface and promote the AuNP growth. TEM micrographs (Figure 11.b) for the irradiated solution show the AuNPs inside the cylinders of the copolymer. The average diameter of these nanoparticles is around 3.5 nm, which is enough to observe a damped plasmon resonance. The deposition on the TEM grid induces some

disturbance of the 2D-organization but, as explained before, this can be due to the deposition process (by drop-casting), different from the spin-coating. For the gold-containing film after irradiation, the 2D organization is conserved in surface, as shown in AFM images as Figure 11.c.

❖ CONCLUSION

We produced films of block copolymer PS-b-PVP containing *in situ* synthesized AuNPs of controlled sizes between 2 nm and 4 nm pre-formed by. Well-ordered structures of perpendicular and parallel PVP cylinders embedded in the PS matrix were prepared, thanks to the appropriate solvent deposition and solvent annealing. The perpendicular cylinder morphology spans over the film thickness as demonstrated by GISAXS, even when AuNPs are present in the PVP cylinders.

AuNPs were formed from physically-activated reduction (by sonication or irradiation) of the gold salt mixed with the copolymer solution, prior to their casting as films.

The sonication of a mixture of gold salt/copolymer leads to the formation of AuNPs of small size (<2 nm), confined in the PVP block domains (*i.e* the cylinders)

after the film deposition. AuNPs formed by sonication were found to induce no significant deformation of the structure for perpendicular cylinders, while they affect the organization of the parallel cylinders, redirecting them to a quasi-perpendicular orientation. Larger size (~4 nm) AuNPs with plasmon resonance properties could also be obtained, either by increasing the initial gold quantity in the mixture, or by a seeded-growth method of the already formed AuNPs. In the latter case, the plasmonic particles formation was more efficient for less initial gold precursor. For these larger sizes, an average conservation of the 2D-hexagonal organization of the cylinders was observed, but with some modifications in the size of the cylinders diameters.

γ -ray irradiation of the gold salt/copolymer solution leads to similar AuNPs.

We have also demonstrated that the γ -ray irradiation of the film of a spin-cast gold salt/copolymer mixed solution leads to *in situ* formation of plasmonic AuNPs in the perpendicular cylinders of the copolymer. This alternative allows the formation of the AuNPs in a film already deposited without altering its morphology. Such simple methods for the formation of plasmonic AuNPs, paired with their selective location in a self-assembled copolymer film will be of great interest as a new top-down process

❖ REFERENCES

¹ Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293

² Boymelgreen, A.; Yossifon, G.; Miloh, T. Propulsion of Active Colloids by Self-Induced Field Gradients. *Langmuir* **2016**, 32, 9540

³ Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003**, 424, 824

for the formation of nanoplasmonic materials and metamaterials.

These methods also offer an unique way of easily inserting dense population of small size AuNPs (<2 nm) in an organic nanostructured film. Considering the luminescent and magnetic properties of the small size AuNPs, such materials could be a starting point for new applications in optical devices.

❖ ACKNOWLEDGEMENTS

We are very thankful for the help of Pierre-Eugène COULON (Laboratoire des Solides irradiés, Ecole Polytechnique; FRANCE) in the TEM characterization of our materials. The participation of Jean-Philippe RENAULT (Laboratoire Interdisciplinaire à l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, CEA-Saclay ; France) for the radiolysis part is also warmly acknowledged.

Allocation of beamtime on the beamline SIRIUS of the French synchrotron SOLEIL is gratefully acknowledged.

This work was supported by the Conseil régional d'Aquitaine. It has benefited from the support of the LabEx AMADEus (ANR-10-LABX-42) in the framework of IdEx Bordeaux (ANR-10-IDEX-03-02), France.

⁴ Kelly, K. L. ; Coronado, E. ; Zhao, L. L. ; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668

⁵ Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers – Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, 52, 32

⁶ Kim, H.-C.; Hinsberg, D. Surface patterns from block copolymer self-assembly. *J. Vac. Sci. Technol.* **2008**, 26, 1369

⁷ Hamley, I. W. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 1161

-
- ⁸ Darling, S. B. Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 1152
- ⁹ Han, E.; Stuen, K. O.; La, Y.-H.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions. *Macromolecules* **2008**, 41, 9090
- ¹⁰ Liu P.-H.; Thébault, P.; Guenoun, P.; Daillant, J. Easy Orientation of Diblock Copolymers on Self-Assembled Monolayers Using UV Irradiation. *Macromolecules* **2009**, 42, 9609
- ¹¹ Vignolini, S.; Yufa, N. A.; Cunha, P. S.; Guldin, S.; Rushkin, I.; Stefik, M.; Hur, K.; Wiesner, U.; Baumberg, J. J.; Steiner, U. A 3D Optical Metamaterial Made by Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2012**, 24, OP23
- ¹² Salvatore, S.; Demetriadou, A.; Vignolini, S.; Oh, S. S.; Wuestner, S.; Yufa, N. A.; Stefik, M.; Wiesner, U.; Baumberg, J. J., Hess, O.; Steiner, U. Tunable 3D Extended Self-Assembled Gold Metamaterials with Enhanced Light Transmission. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2713
- ¹³ Wang X., Ehrhardt K., Tallet C., Warengem M., Baron A., Aradian A., Kildemo M., Ponsinet V. Hyperbolic-by-design self-assembled metamaterial based on block copolymers lamellar phases. *J. Opt. & Laser Techn.* **2017**, 88, 85
- ¹⁴ Toudert J., Wang X., Tallet C., Barois P., Aradian A., Ponsinet V. Plasmonic Optical Interferences for Phase-Monitored Nanoscale Sensing in Low-Loss Three-Dimensional Metamaterials. *ACS Photonics* **2015**, 2, 1443–1450
- ¹⁵ Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nat. Mat.* **2010**, 9, 193
- ¹⁶ Armao J. J.; IV, Domoto, Y.; Umehara, T.; Maaloum, M.; Contal, C.; Fuks, G.; Moulin, E.; Decher, G.; Javahiraly, N.; Giuseppone, N. Supramolecular Organic Nanowires as Plasmonic Interconnects. *ACS Nano* **2016**, 10, 2082
- ¹⁷ Black, C. T.; Ruiz, R.; Breyta, G.; Cheng, J. Y.; Colbum, M. E.; Guarini, K. W.; Kim, H.-C.; Zhang, Y. Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *J. Res. & Dev.* **2007**, 51, 605
- ¹⁸ Ferrari, L.; Wu, C.; Lepage, D.; Zhang, X.; Liu, Z. Hyperbolic metamaterials and their applications. *Progress in Quantum Electronics* **2015**, 40, 1
- ¹⁹ Sreekanth, K. V.; Alapan, Y.; ElKabbash, M.; Ilker, E.; Hinczewski, M.; Gurkan, U. A.; De Luca, A.; Strangi, G. Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials. *Nature Materials* **2016**, 15, 621
- ²⁰ Cohen, R. E. Block copolymers as templates for functional materials. *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* **1999**, 4, 587
- ²¹ Sohn, B. H.; Seo, B. H. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1752
- ²² Chen, C.-M.; Huang Y.-J.; Wei, K.-H. Structural development of gold and silver nanoparticles within hexagonally ordered spherical micellar diblock copolymer thin films. *Nanoscale* **2014**, 6, 5999
- ²³ Zhao, J.; Chen, X. C.; Green, P. F. Nanoparticle encapsulation in thin film micella structures: a physical method for functional materials design. *Soft Matter* **2013**, 9, 6128
- ²⁴ Rasin, B.; Chao, H.; Jiang, G.; Wang, D.; Riggleman, R. A.; Composto, R. J. Dispersion and alignment of nanorods in cylindrical block copolymer thin films. *Soft Matter* **2016**, 12, 2177
- ²⁵ Jang, s. G.; Khan, A.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. Morphology Evolution of PS-b-P2VP Diblock Copolymers via Supramolecular Assembly of Hydroxylated Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **2012**, 45, 1553
- ²⁶ Mistark, P. A.; Park, S.; Yalcin, S. E.; Lee, D. H.; Yavuzcetin, O.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P.; Achermann, M. Block-

Copolymer-Based Plasmonic Nanostructures. *ACS Nano* **2009**, 3, 3987

²⁷ Kim, S.; Jeon, G.; Heo, S. W.; Kim, H. J.; Kim, S. B.; Chang, T.; Kim, J. K. High aspect ratio cylindrical microdomains oriented vertically on the substrate using block copolymer micelles and temperature-programmed solvent vapor annealing. *Soft Matter*. **2013**, 9, 5550

²⁸ Wang, L.; Montagne, F.; Hoffmann, P.; Heinzlmann, H.; Pugin, R. Hierarchical positioning of gold nanoparticles into periodic arrays using block copolymer nanoring templates. *J. Coll. Inter. Science* **2011**, 356, 496

²⁹ Abidi, W.; Selvakannan, P. R.; Guillet, Y.; Lampre, I.; Beaunier, P.; Pansu, B.; Palpant, B.; Remita, H. One-pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 14794

³⁰ Abidi, W.; Pansu, B.; Krishnaswamy, R.; Beaunier, P.; Remita, H.; Imperor-Clerc, M. Gold nanoparticles confined in lamellar mesophases. *RSC Advances* **2011**, 1, 434

³¹ Gachard, E.; Remita, H.; Khatouri, J.; Keita, B.; Nadjó, L.; Belloni, J. Radiation-induced and chemical formation of gold clusters. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 1257

³² González-Mendoza, A. L.; Cabrera-Lara, L. I. Reaction Parameters for Controlled Sonosynthesis of Gold nanoparticles. *J. Mex. Chem. Soc.* **2015**, 59, 119

³³ Okitsu, K.; Ashokkumar, M.; Grieser, F. Sonochemical Synthesis of Gold nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20673

³⁴ Li, J. K.-J.; Ke, C.-J.; Lin, C.-A.; Cai, Z.-H.; Chen, C.-Y.; Chang, W. H. Facile Method for Gold Nanocluster Synthesis and Fluorescence Control Using Toluene and Ultrasound. *Journal of Medical and Biological Engineering* **2011**, 33, 23

³⁵ Surendran, G.; Tokumoto, M. S.; Pena dos Santos, E.; Remita, H.; Ramos, L.; Kooyman, J.; Santilli, C. V.; Bourgaux, C.;

Dieudonné, P.; Prouzet, E. Highly Swollen Liquid Crystals as New Reactors for the Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Mater* **2005**, 17, 1505

³⁶ Park, S.; Wang, J.-Y.; Kim, B.; Chen, W.; Russell, T. P. Solvent-Induced Transition from Micelles in Solution to Cylindrical Microdomains in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2007**, 40, 9059

³⁷ Fontaine, P.; Ciatto, G.; Aubert, N.; Goldmann, M. Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source: A Surface X-ray Scattering Beamline to Study Organic Molecular Films at the SOLEIL Synchrotron. *Sci. Adv. Mater.* **2014**, 6, 2312

³⁸ Babonneau, D. FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, 43, 929

³⁹ Spatz, J. P.; Mößmer, S.; Möller, M. Mineralization of Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Microemulsion. *Chem. Eur.* **1996**, 12, 1552

⁴⁰ J-Liew, M.; Sobri, S.; Roy, S. Characterisation of a thisulphate-sulphite gold electrodeposition process. *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 877

⁴¹ Lu, J. Q.; Yi, S. S. Uniformly Sized Gold Nanoparticles Derived from PS-b-P2VP Block Copolymer Templates for the Controllable Synthesis of Si Nanowires. *Langmuir* **2006**, 22, 3951

⁴² Vieaud J.; Merchiers O.; Rajaoarivelo M., Warengem M.; Borensztein Y.; Ponsinet V.; Aradian A. Effective medium description of plasmonic couplings in disordered polymer and gold nanoparticle composites. *Thin Solid Films* **2016**, 603, 452-464

⁴³ Kim, B. J.; Chiu, J. J.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Kramer, E. J. Nanoparticle-Induced Phase Transitions in Diblock-Copolymer Films. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2618

⁴⁴ Kim, S.; Wang, H. S.; Jang, S. G.; Choi, S.-H.; Kim, B. J.; Bang, J. nanoparticles as Structure-Directing Agents for Controlling the Orientation of Block Copolymer

Supporting information

for

Ligand-Free Synthesis of Gold Nanoparticles Included Within Block Copolymer Films

Florian Aubrit^{§, ‡}, Fabienne Testard[§], Aurélie Paquirissamy[§], Frédéric Gobeaux[§], Xuan Wang[‡], Frédéric Nallet[‡], Philippe Fontaine[°], Virginie Ponsinet[‡], Patrick Guenoun[§]

[§]Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS), NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (France)

[‡]Univ. Bordeaux, CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal(CRPP), UPR 8641, 33600 Pessac (France)

[°]Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin-BP 48, F-91192 Gif-sur Yvette Cedex (France)

FitGISAXS description¹:

The FitGISAXS software uses various structural models for the GISAXS analysis. In the case of the analysis of arrays of cylinders perpendicular to a substrate, the analysis is made with the *Paracrystal 2D-hex model*, which uses the 2D-paracrystal theory² assuming a hexagonal lattice.

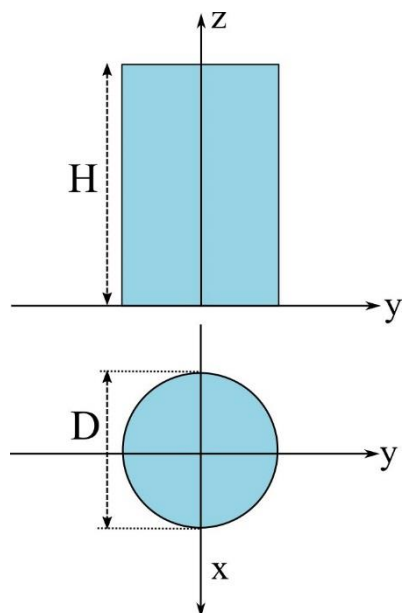


Figure S1. Cylinder form factor

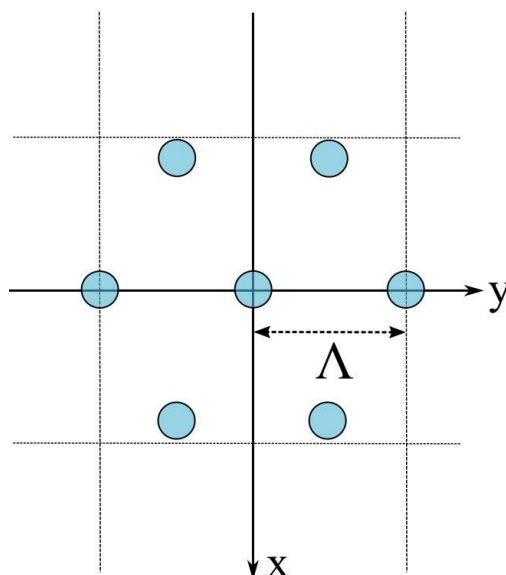


Figure S2. 2D-paracrystal model with hexagonal lattice

The structure factor corresponding to a hexagonal lattice is the following:

$$S(q_{//}) = \prod_{k=x,y} \frac{1 - \exp(-q_{//}^2 \cdot \sigma^2) \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)}{1 - 2 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot q_{//}^2 \cdot \sigma^2\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right) \cdot \phi_k + \exp(-q_{//}^2 \cdot \sigma^2) \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)}$$

with Λ , the lattice parameter (defined as in the figure S2), assumed to be proportional to D with a constant factor c ($\Lambda = c \cdot D$); Λ_0 , the correlation length taking into account the finite size effects; σ , the standard deviation for Λ ; $\phi_x = \cos\left(q_x \cdot \Lambda_y \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$ and $\phi_y = \cos(q_y \cdot \Lambda_y)$

The fit of GISAXS data for arrays of cylinders perpendicular to a substrate can be achieved by varying the parameters D , H , Λ and σ .

Polydispersity of the cylinder dimensions in the configuration can be simulated with a Gaussian function in order to get a more realistic structural information.

¹ Babonneau, D. FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, 43, 929

² Leroy, F.; Lazzari, R.; Renaud, G. Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal. *Acta Crystallographica Section A* **2004**, A60, 565

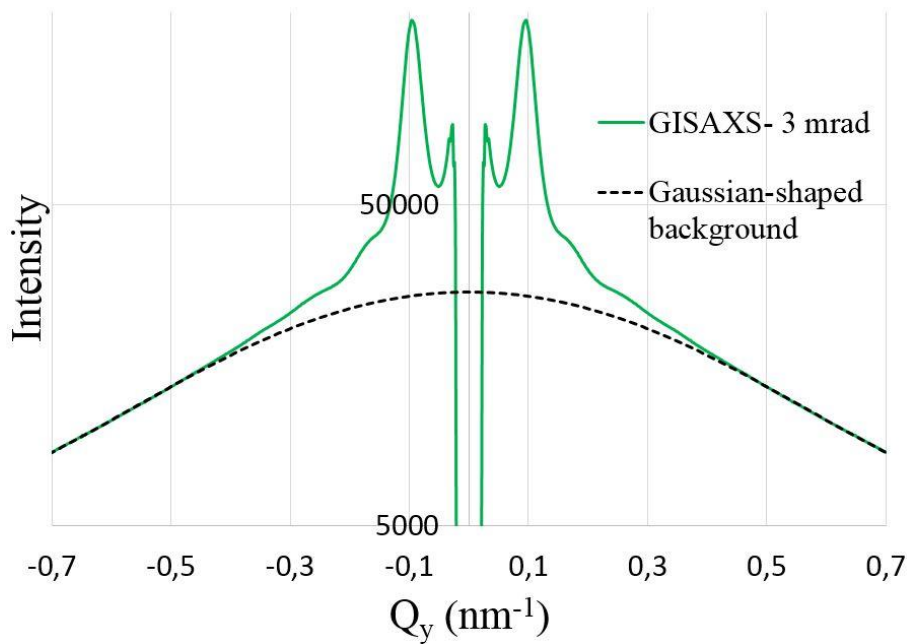


Figure S3. Intensity *versus* Q_y curves for the incidence of 3 mrad (green solid line) and corresponding Gaussian-shaped background curve (black dotted line) used to model the scattering from from the polymer matrix.

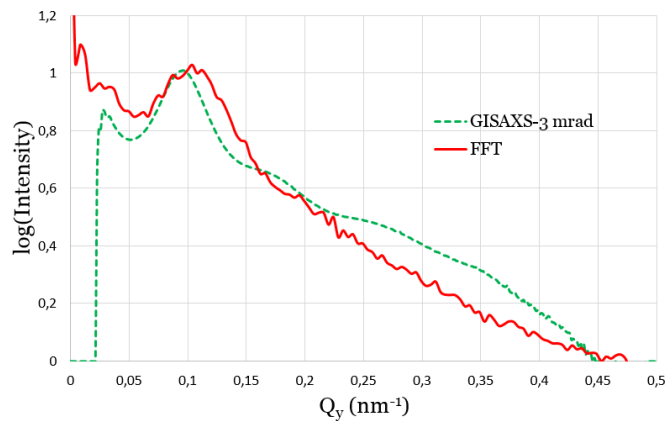


Figure S4. Comparison between the $\log(\text{Intensity})$ vs Q_y curves from GISAXS analysis (at an incidence angle of 3 mrad) and FFT of an AFM height image for a $\text{PS}_{48}\text{-b-P4VP}_{25}$ film. The Q_y position of the first peak is 0.100 nm^{-1} and 0.104 nm^{-1} , respectively. Both curves have been normalized for a better comparison.

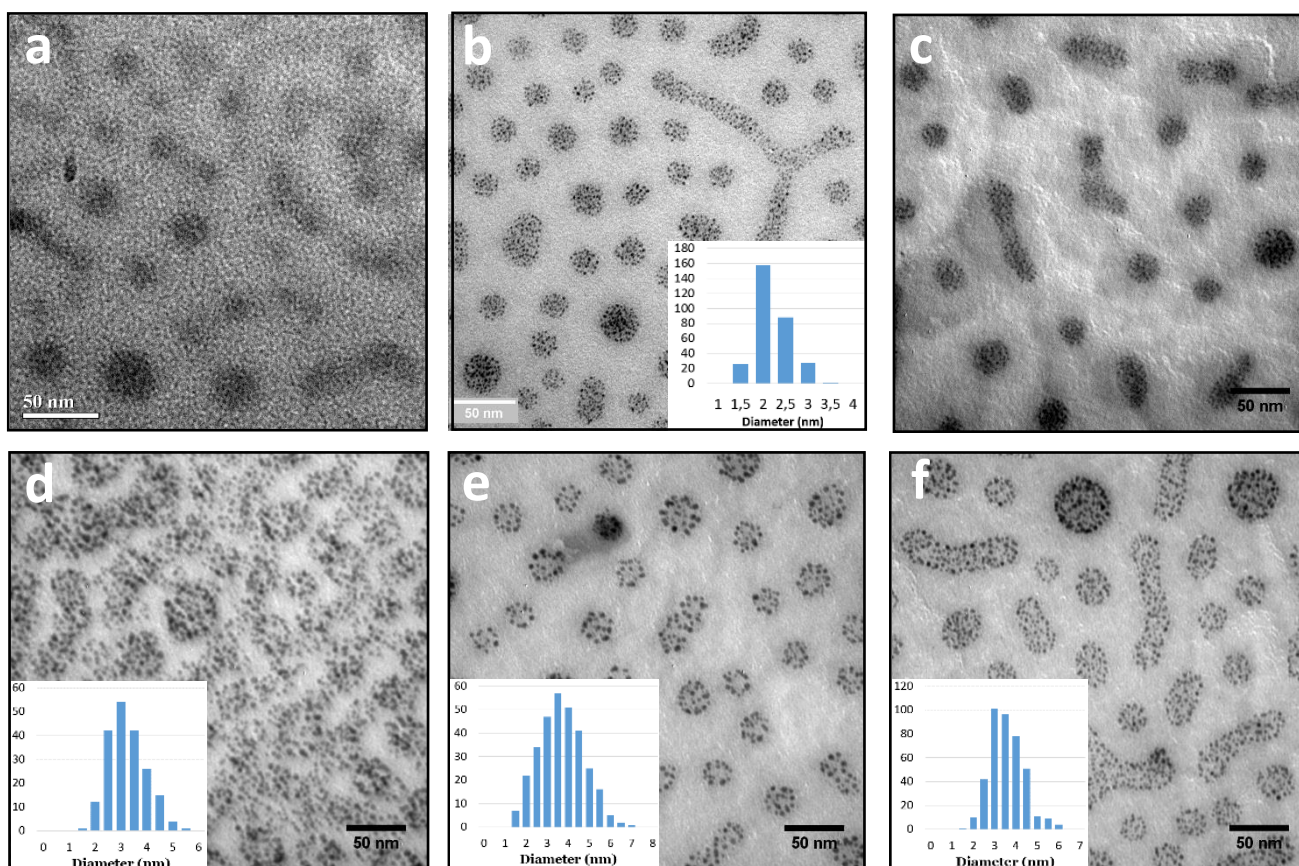


Figure S5. TEM pictures of the cylinders of PS₂₇-b-P4VP₇ containing AuNPs formed by sonication for an initial ratio gold/pyridine of a/ 0.2, b/0.5, c/ 1, d/2, e/3.5 and f/5.5, with inset the size distribution of the AuNP diameter over 300 particles.

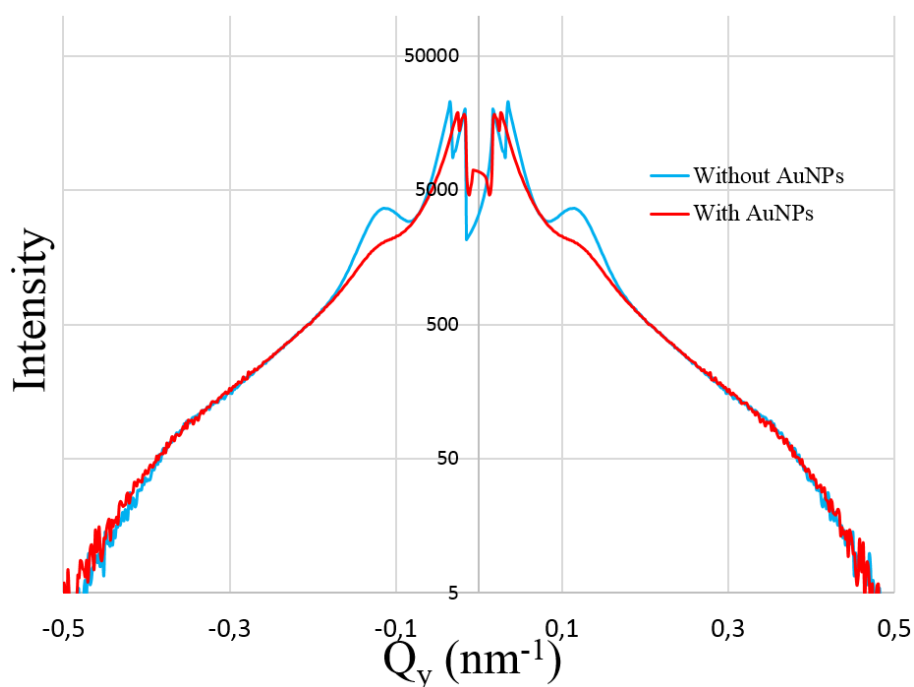


Figure S6. Intensity *versus* Q_y curves for the incidence of 4 mrad for a PS₂₇-b-P4VP₇ film without (blue line) and with (red line) AuNPs formed by sonication (AuNP diameter = 2 nm).

Références

- [1] V. G. Veselago. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ . *Soviet Physics Uspekhi*, 10:509–514, 1968.
- [2] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs. Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Microstructures. *Physical Review Letters*, 76:4773–4776, 1996.
- [3] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart. Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 305:788–2084, 1999.
- [4] D. R. Smith and N. Kroll. Negative Refractive Index in Left-Handed Materials. *Science*, 14:2933–2936, 2000.
- [5] D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. K. Wiltshire. Metamaterials and Negative Refractive Index. *Science*, 47:2075–792, 2004.
- [6] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science*, 292:77–79, 2001.
- [7] O. Vanbésien. Métamatériaux : des micro-ondes l’optique. *Techniques de l’ingénieur*, AF3 713:RE 45, 2005.
- [8] S. Guenneau and B. Gralak. Une optique sens dessus dessous. *Les Dossiers de la Recherche*, 38:32–36, 2010.
- [9] Sihvola A. Metamaterials in electromagnetics. *Metamaterials*, 1:2–11, 2006.
- [10] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [11] G. Körtum. *Reflectance spectroscopy: Principles, methods, applications*. Springer, 1969.
- [12] A. I. Căbuz, D. Felbacq, and D. Cassagne. Spatial dispersion in negative-index composite metamaterials. *Physical Review A*, 77:013807, 2008.
- [13] V. M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics*, 1:41–48, 2006.
- [14] C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Negative Refractive Index at Optical Wavelengths. *Science*, 315:47–49, 2007.
- [15] W. Cai and V. Shalaev. *Opticals Metamaterials: Fundamentals and Applications*. Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2010.

- [16] Y. Zhang and M. A. Fluegel, B. Mascarenhas. Total and negative refraction in real crystals for ballistic electrons and light. *Physics Review Letters*, 91:157404, 2003.
- [17] A. J. Hoffman, L. Alekseyev, S. S. Howard, K. J. Franz, D. Wasserman, V. A. Podolskiy, E. E. Narimanov, D. L. Sivco, and C. Gmachl. Negative refraction in semiconductor metamaterials. *Nature Materials*, 6:946–950, 2007.
- [18] P. A. Belov. Backward waves and negative refraction in uniaxial dielectrics with negative dielectric permittivity along the anisotropy axis. *Microwave and Optical Technology Letters*, 37:259–263, 2003.
- [19] P. A. Belov and Y. Hao. Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime. *Physical Review B*, 73:113110 (1–4), 2006.
- [20] S. Steshenko, F. Capolino, P. Alitalo, and S. Tretyakov. Effective model and investigation of the near-field enhancement and subwavelength imaging properties of multilayer arrays of plasmonic nanospheres. *Physical review E*, 84:016607 (1–12), 2011.
- [21] S. T. Chui, C. T. Chan, and Z. F. Lin. Multilayer structures as negative refractive and left-handed materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:L89–L95, 2006.
- [22] J. Yao, Z. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, and X. Zhang. Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires. *Science*, 321:930, 2008.
- [23] L. Ferrari, C. Wu, D. Lepage, X. Zhang, and Z. Liu. Hyperbolic metamaterials and their applications. *Progress in Quantum Electronics*, 40:1–40, 2015.
- [24] Y. Guo, W. Newman, C. L. Cortes, and Z. Jacob. Applications of Hyperbolic Metamaterials Substrates. *Advances in OptoElectronics*, 2012:1–9, 2012.
- [25] O. Kidwai, S. V. Zhukovsky, and J. E. Sipe. Effective-medium approach to planar multilayer hyperbolic metamaterials: Strengths and limitations. *Physical Review A*, 85:053842: 1–12, 2012.
- [26] J. B. Pendry. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Physical Review Letters*, 85:3966–3969, 2000.
- [27] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, and A. V. Kildishev. Negative index of refraction in optical metamaterials. *Optics Letters*, 30:3356–3358, 2005.
- [28] A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, and J. Petrovic. Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. *Nature*, 438:335–338, 2005.

- [29] V. G. Veselago and E. E. Narimanov. The left hand of brightness: past, present and future of negative index materials. *Nature Materials*, 5:759–762, 2006.
- [30] M. A. Noginov, Y. A. Bamakov, G. Zhu, T. Tumkur, H. Li, and E. E. Narimanov. Bulk photonic metamaterial with hyperbolic dispersion. *Applied Physics Letters*, 94:151105: 1–3, 2009.
- [31] S. Vignolini, N. A. Yufa, P. S. Cunha, S. Guldin, I. Rushkin, M. Stefik, K. Hur, U. Wiesner, J. J. Baumberg, and U. Steiner. A 3D Optical Metamaterial Made by Self-Assembly. *Advanced Optical Materials*, 24:OP23–OP27, 2012.
- [32] S. Salvatore, A. Demetriadou, S. Vignolini, S. S. Oh, S. Wuestner, N. A. Yufa, M. Stefik, K. Hur, U. Wiesner, J. J. Baumberg, O. Hess, and U. Steiner. Tunable 3D Extended Self-Assembled Gold Metamaterials with Enhanced Light Transmission. *Advanced Materials*, 25:2713–2716, 2013.
- [33] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang. Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens. *Science*, 308:534–537, 2005.
- [34] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith. Controlling Electromagnetic Fields. *Science*, 312:1780–1782, 2006.
- [35] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith. Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies. *Science*, 314:977–980, 2005.
- [36] J. Li, W. Gao, R. Dong, A. Pei, S. Sattayasamitsathit, and J. Wang. Nanomotor lithography. *Nature Communications*, 5:1–7, 2014.
- [37] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere Lithography: A versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:5599–5611, 2001.
- [38] T. Ito and S. Okasaki. Pushing the limits of lithography. *Nature*, 406:1027–1031, 2000.
- [39] X. Wang, K. Ehrhardt, C. Tallet, M. Warenghem, A. Baron, A. Aradian, M. Kildemo, and V. Ponsinet. Hyperbolic-by-design self-assembled metamaterial based on block copolymers lamellar phases. *Optics & Laser Technology*, 88:85–95, 2017.
- [40] X. Wang. *Fabrication, structural and optical study of self-assembled hyperbolic metamaterial*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux (France), 2017.
- [41] Colomban P. The Use of Metal Nanoparticles to produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State

- Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. *Journal of Nano Research*, 8:109–132, 2009.
- [42] F. J. Heiligtag and M. Niederberger. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16:262–271, 2013.
- [43] M. Faraday. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions Royal Society London*, 1857.
- [44] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, and T. Li. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *Journal of Physical Chemistry*, 109:13857–13870, 2005.
- [45] G. Schmid and B. Corain. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 147:3081–3098, 2003.
- [46] M.-C. Daniel and D. Astruc. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Review*, 104:293–346, 2004.
- [47] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, and J. Belloni. Radiation induced and chemical formation of gold clusters. *New Journal of Chemistry*, 22:1257–1265, 1998.
- [48] W. Abidi, P. R. Selvakannan, Y. Guillet, I. Lampre, P. Beaunier, B. Pansu, B. Palpant, and H. Remita. One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry*, 114:14794–14803, 2010.
- [49] O. Pluchery and M. Carrière. Nanoparticules d’or. *Techniques de l’ingénieur*, pages 1–23, 2011.
- [50] S. Porel, N. Venkatram, D. Narayana Rao, and T. P. Radhakrishnan. *In Situ* Synthesis of Metal Nanoparticles in Polymer Matrix and Their Optical Limiting Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7:1887–1892, 2007.
- [51] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6:4370–4379, 1972.
- [52] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. E.D. Palik, Academic Press, 1998.
- [53] P. Callet. Couleur et apparence visuelle - L’aspect métallique. *Techniques de l’ingénieur*, AF3253:1–19, 2007.

- [54] V. Myroshnychenko, Rodríguez-Fernández, I. Pastorizza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, and F. J. Garc de Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Review*, 37:1792–1805, 2008.
- [55] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995.
- [56] A. Ouzounian. *Élaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes*. PhD thesis, École Polytechnique, Palaiseau (France), 2009.
- [57] J. Vieaud. *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux (France), 2011.
- [58] P. Billaud. *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles*. PhD thesis, Université de Lyon, Lyon (France), 2006.
- [59] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York (US) London (UK), 1925.
- [60] S. Underwood and P. Mulvaney. Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. *Langmuir*, 10:3427–3430, 1994.
- [61] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size: comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116:514–523, 2006.
- [62] D. Philip. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A*, 71:80–85, 2007.
- [63] T. Siebrands, M. Giersig, P. Mulvaney, and Ch.-H. Fischer. Steric Exclusion Chromatography of nanometer-Sized Gold Particles. *Langmuir*, 9:2297–2300, 1993.
- [64] S. Link and M. A. El-Sayed. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 103:4212–4217, 1999.
- [65] L. B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. de Sanctis, and J. O. Tocho. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, 16:158–163, 2005.
- [66] A. Wulf. *Determining the Size and Shape of Gold Nanoparticles*. Carthage College, 2011.
- [67] M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, and S. Ravaine. Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 41:195–207, 2008.

- [68] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 24:5233–5237, 2008.
- [69] Liz-Marzán. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir*, 22:32–41, 2005.
- [70] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, and D. G. Fernig. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79:4215–4221, 2007.
- [71] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostchev, and P. Royer. Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles: Experiments and Theory. *Plasmonics*, 1:135–140, 2006.
- [72] L. M. Liz-Marzán. Nanometals: formation and color. *Materials Today*, 7:26–31, 2004.
- [73] C. J. Orendorff, T. K. Sau, and C. J. Murphy. Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles. *Small*, 2:636–639, 2006.
- [74] C. Tallet. *Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Talence (France), 2012.
- [75] A.-S. Keita. *Étude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de films minces composites matrice diélectrique et du silicium nanostructuré*. PhD thesis, Université de Lorraine, Metz (France), 2012.
- [76] F. S. Bates and G. H. Fredrickson. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 41:525–557, 1990.
- [77] M. Hillmyer. Block copolymer synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4:559–564, 1999.
- [78] J. Jennings, G. HE, S. M. Howdle, and P. B. Zetterlund. Block copolymer synthesis by controlled/living radical polymerisation in heterogeneous systems. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 41:525–557, 2016.
- [79] T. Ohta and K. Kawasaki. Equilibrium Morphology of Block Copolymer Melts. *Macromolecules*, 19:2621–2632, 1986.
- [80] I. W. Hamley. *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, West Sussex (England), 2004.
- [81] F. S. Bates and G. H. Fredrickson. Block Copolymer–Designer Soft Materials. *Physics Today*, 52:32–38, 1999.

- [82] M. Fontanille and Y. Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, Paris (France), 2002.
- [83] J.I. Kroschwitz. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. DWiley, West Sussex (England), 1990.
- [84] C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim. Determination of the Order-Disorder Transition Temperature of Block Copolymers. *Macromolecules*, 22:383–394, 1989.
- [85] W. Zha, C. D. Han, D. H. Lee, S. H. Han, J. K. Kim, J. H. Kang, and C. Park. Origin of the Difference in order-Disorder Transition Temperature between Polystyrene-*block*-(2-vinylpyridine) and Polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) Copolymers. *Macromolecules*, 40:2109–2119, 2008.
- [86] Y. Zhao, E. Sivaniah, and T. Hashimoto. SAXS Analysis of the Order-Disorder Transition and the Interaction Parameter of polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 41:9948–9951, 2008.
- [87] M. W. Matsen and F. S. Bates. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules*, 29:1091–1098, 1996.
- [88] J. N. L. Albert and T. H. Epps (III). Self-assembly of block copolymer thin films. *Materials Today*, 13:24–33, 2010.
- [89] J. Rodríguez-Hernández and C. Drummond. *Polymer Surfaces in Motion: Unconventional Patterning Methods*. Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- [90] E. Han, K. O. Stuen, M. Leolukman, C.-C. Liu, P. F. Nealey, and P. Gopalan. Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions. *Macromolecules*, 42:4896–4901, 2009.
- [91] P.-H. Liu, P. Thébault, P. Guenoun, and J. Daillant. Easy Orientation of Diblock Copolymers on Self-Assembled Monolayers Using UV Irradiation. *Macromolecules*, 42:9609–9612, 2009.
- [92] H.-C. Kim and W. D. Hinsberg. Surface patterns from block copolymer self-assembly. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 26:1369–1382, 2008.
- [93] Z. Qiang, Y. Zhang, J. A. Groff, K. A. Cavicchi, and B. D. Vogt. A generalized method for alignment of block copolymer films: solvent vapor annealing with soft shear. *Soft Matter*, 10:6068–6076, 2014.
- [94] S. Park, J.-Y. Wang, B. Kim, W. Chen, and T. P. Russell. Solvent-Induced Transition from Micelles in Solution to Cylindrical Microdomains in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules*, 40:9059–9063, 2007.

- [95] J. Yin, X. Yao, J.-Y. Liou, W. Sun, Y.-S. Sun, and Y. Wang. Membranes with Highly Ordered Straight Nanopores by Selective Swelling of Fast Perpendicularity Aligned Block Copolymers. *ACS Nano*, 11:9961–9974, 2013.
- [96] I. W. Hamley. Nanostructure fabrication using block copolymers. *Nanotechnology*, 14:R39–R54, 2003.
- [97] M.R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, and E. L. Thomas. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Advanced Materials*, 17:1331–1349, 2005.
- [98] B. Maxit, D. D. Bendejacq, and V. Ponsinet. Facile formulation of high density well-ordered nanoparticle-copolymer nanocomposites. *Soft Matter*, 8:1317–1320, 2012.
- [99] B. Maxit. *Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux (France), 2007.
- [100] A. Horechyy, B. Nandan, N. E. Zafeiropoulos, P. Formanek, U. Oertel, N. C. Bigall, A. Eychmüller, and M. Stamm. A Step-Wise Approach for Dual Nanoparticle Patterning via Block Copolymer Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 23:483–490, 2013.
- [101] Y. Zhao, K. Thorkelsson, A. J. Mastroianni, T. Schilling, J. M. Luther, B. J. Rancatore, K. Matsunaga, H. Jinnai, Y. Wu, D. Poulsen, J. M. J. Fréchet, A. P. Alivisatos, and T. Xu. Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites. *Nature Materials*, 8:979–985, 2009.
- [102] B. Hamdoun, D. Auserré, S. Joly, Y. Gallot, V. Cabuil, and C. Clinard. New Nanocomposite Materials. *Journal de Physique II*, 6:493–501, 1996.
- [103] B. Hamdoun. Morphology stability of lamellar composite magnetic materials. *European Polymer Journal*, 40:1559–1564, 2004.
- [104] S. Douadi-Masrouki, B. Frka-Petesic, M. Save, B. Charleux, V. Cabuil, and O. Sandre. Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films: Influence of the chain end-groups on nanostructuration. *Polymer*, 51:4673–4685, 2010.
- [105] J. J. Chiu, B. J. Kim, G.-R. Yi, J. Bang, E. J. Kramer, and Pine D. J. Distribution of Nanoparticles in Lamellar Domains of Block Copolymers. *Macromolecules*, 40:3361–3365, 2007.
- [106] R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, and A. C. Balazs. Predicting the Mesophases of Copolymer-Nanoparticle Composites. *Science*, 292:2469–2472, 2001.

- [107] M. W. Matsen and R. B. Thompson. Particle Distributions in a Block Copolymer Nanocomposite. *Macromolecules*, 41:1853–1860, 2008.
- [108] A. C. Balazs, T. Emrick, and T. P. Russell. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science*, 314:1107–1110, 2006.
- [109] A. I. Chervanyov and A. C. Balazs. Effect of particle size and shape on the order-disorder phase transition in diblock copolymers. *Journal of Chemical Physics*, 119:3529–3534, 2003.
- [110] J. Y. Lee, R. B. Thompson, D. Jasnow, and A. C. Balazs. Effect of Nanoscopic Particles on the Mesophase Structure of Diblock Copolymers. *Macromolecules*, 35:4855–4858, 2002.
- [111] A. J. Schultz, C. K. Hall, and J. Genzer. Computer Simulation of Block Copolymer/Nanoparticle Composites. *Macromolecules*, 38:3007–3016, 2005.
- [112] B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, J. J. Chiu, D. J. Pine, S. Gyu Jang, S.-M. Yang, and E. J. Kramer. Creating Surfactant Nanoparticles for Block Copolymer Composites through Surface Chemistry. *Langmuir*, 23:12693–12703, 2007.
- [113] S. Gyu Jang, A. Khan, C. J. Hawker, and E. J. Kramer. Morphology Evolution of PS-*b*-P2VP Diblock Copolymers via Supramolecular Assembly of Hydroxylated Gold Nanoparticles. *Macromolecules*, 45:1553–1561, 2012.
- [114] B. J. Kim, J. J. Chiu, G.-R. Yi, D. J. Pine, and E. J. Kramer. Nanoparticle-Induced Phase Transitions in Diblock-Copolymer Films. *Advanced Materials*, 17:2618–2622, 2005.
- [115] C.-T. Lo, B. Lee, V. G. Pol, N. L. Dietz Rago, S. Seifert, R. E. Winans, and P. Thiagarajan. Effect of Molecular Properties of Block Copolymers and Nanoparticles on the Morphology of Self-Assembled Bulk Nanocomposites. *Macromolecules*, 40:8302–8310, 2007.
- [116] K. Thorkelsson, A. J. Mastroianni, P. Ercius, and T. Xu. Direct Nanorod Assembly Using Block Copolymer-Based Supramolecules. *Nano-Letters*, 12:498–504, 2012.
- [117] R. D. Deshmukh, Y. Liu, and R. J. Composto. Two-Dimensional Confinement of Nanorods in Block Copolymer Domains. *Nano-Letters*, 7:3662–3668, 2007.
- [118] B. Rasin, H. Chao, G. Jiang, D. Wang, R. A. Riggleman, and R. J. Composto. Dispersion and alignment of nanorods in cylindrical block copolymer thin films. *Soft Matter*, 12:2177–2185, 2016.
- [119] R. B. Grubbs. Hybrid Metal-Polymer Composites from Functional Block Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43:4323–4336, 2005.

- [120] H. Yang, L. Xu, X. Li, and X. Zhang. A Facile Preparative Method for Au-Core, Block Copolymer-Shell Nanoparticles by UV Irradiation of Polystyrene-*block*-Poly(2-vinyl pyridine)/HAuCl₄ Solutions. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43:4323–4336, 2010.
- [121] S. Mössmer, J. P. Spatz, M. Möller, T. Aberle, J. Schmidt, and W. Burchard. Solution Behavior of Poly(styrene)-*block*-poly(2-vinylpyridine) Micelles Containing Gold Nanoparticles. *Macromolecules*, 33:4791–4798, 2000.
- [122] A. Fahmi, T. Pietsch, C. Mendoza, and N. Cheval. Functional hybrid materials. *Optics & Laser Technology*, 12:44–50, 2009.
- [123] C. Mendoza, T. Pietsch, J. S. Gutmann, D. Jehnichen, N. Gindy, and A. Fahmi. Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties. *Macromolecules*, 42:1203–1211, 2009.
- [124] C. Mendoza, N. Gindy, J. S. Gutmann, A. Frömsdorf, S. Förster, and A. Fahmi. In Situ Synthesis and Alignment of Au Nanoparticles within Hexagonally Packed Cylindrical Domains of Diblock Copolymers in Bulk. *Langmuir*, 25:9571–9578, 2009.
- [125] M.R. Bockstaller and E. L. Thomas. Optical Properties of Polymer-Based Photonic Nanocomposite Materials. *Journal of Physical Chemistry*, 107:10017–10024, 2003.
- [126] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage – Images, applications et développements. *Techniques de l'Ingénieur*, P866V2:1–20, 2013.
- [127] D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie. Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy (SEM-EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28:973–988, 2013.
- [128] G. Roblin. Microscopie. *Techniques de l'Ingénieur*, CR 6 710:1–12, 1998.
- [129] P. Hawkes. Future directions in high-resolution electron-microscopy: Novel optical components and techniques. *Comptes Rendus Physique*, 15:110–118, 2014.
- [130] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56:930–933, 1986.
- [131] J. P. Spatz, S. Sheiko, and M. Möller. Tapping Scanning Force Microscopy in Air-Theory and Experiment. *Langmuir*, 13:4699–4703, 1997.
- [132] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:7238–7248, 2006.

- [133] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. de Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esser, M. Galliet, R. Gajic, D. Hemzal, K. Hingerl, J. Humlicek, R. Ossikovski, Z. V. Popovic, and O. Saxl. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives. *Journal of Nanoparticle Research*, 11:1521–1554, 2009.
- [134] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley and Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex (England), 2007.
- [135] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehlé. Ellipsométrie. *Techniques de l'Ingénieur*, R 6 490:1–7, 2003.
- [136] N. Ghellai, A. Benmansour, and N.-E. Chabane Sari. Éllipsométrie spectroscopique. *Photoniques*, 51:22–27, 2011.
- [137] P. Müller-Buschbaum. Grazing incidence small-angle X-ray scattering: an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376:3–10, 2003.
- [138] G. Renaud. *Études in situ par GISAXS de la croissance de nanoparticules*. PhD thesis, Université de Grenoble, Grenoble (France), 2011.
- [139] H. Matsuoka, H. Tanka, T. Hashimoto, and N. Ise. Elastic scattering from cubic lattice systems with paracrystalline distortion. *Physical Review B*, 36:1754–1765, 1987.
- [140] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J.C. Davis. X-Ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50\text{--}30000$ eV, $Z=1\text{--}92$. *Atomic Data Nuclear Data Tables*, 54:181–342, 1993.
- [141] P. Fontaine, G. Ciatto, N. Aubert, and M. Goldmann. Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source: A Surface X-Ray Scattering Beamline to Study Organic Molecular Films at the SOLEIL Synchrotron. *Science of Advanced Materials*, 6:2312–2316, 2014.
- [142] D. Babonneau. FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography*, 43:929–936, 2010.
- [143] F. Leroy, R. Lazzari, and G. Renaud. Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal. *Acta Crystallographica, Section A*, pages 565–581, 2004.

- [144] A. L. González-Mendoza and L. I. Cabrera-Lara. Reaction Parameters for Controlled Sonosynthesis of Gold Nanoparticles. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 59: 119–129, 2015.
- [145] Y. Zhang, X. Cheng, Y. Zhang, X. Xue, and Y. Fu. Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423:63–68, 2013.
- [146] K. S. Suslick. Sonochemistry. *Science*, 247:1439–1445, 1990.
- [147] M. Kaiser and A. A. Berhe. How does sonication affect the mineral and organic constituents of soil aggregates? –A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 000:1–17, 2014.
- [148] K. Okitsu, M. Ashokkumar, and F. Grieser. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:20673–20675, 2005.
- [149] N. S. M. Yusof and M. Ashokkumar. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles by Using High intensity Focused Ultrasound. *ChemPhysChem*, 16:775–781, 2015.
- [150] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, 38:2039–2045, 1998.
- [151] M. Roy. *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*. Springer, 2013.
- [152] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley. Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films*, 201:97–108, 1991.
- [153] C. J. Brinker, P. R. and Frye G. C. Hurd, A. J. and Schunk, and C. S. Ashley. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147, 1992.
- [154] M. Bruening and D. Dotzauer. Polymer Films: Just Spray it. *Nature Materials*, 8: 449–450, 2009.
- [155] D. Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49:3993–3997, 1978.
- [156] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics*, 29:858–862, 1958.
- [157] J. L. Ihrig and D. Y. F. Lai. Contact angle measurement. *Journal of Chemical Education*, 34:196–198, 1957.

- [158] H. B. Eral, D. J. C. M. 't Mannetje, and J. M. Oh. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*, 291:247–260, 2012.
- [159] W. Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of Electrochemical Society*, 137:1887–1892, 1990.
- [160] S. B. Darling. Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 32:1152–1204, 2007.
- [161] I. W. Hamley. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science*, 34:1161–1210, 2009.
- [162] D. Bendejacq, V. Ponsinet, and M. Joanicot. Well-Ordered Microdomain Structures in polydisperse Poly(styrene)-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers form Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules*, 35:6645–6649, 2002.
- [163] U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, J. T. Goldbach, D. H. Kim, and T. P. Russell. Enhancement in the Orientation of the Microdomain in Block Copolymer Thin Films upon the Addition of Homopolymer. *Advanced Materials*, 16:533–536, 2004.
- [164] N. Lefèvre, K. Ch. Daoulas, M. Müller, J-F. Gohy, and C.-A. Fustin. Self-Assembly in Thin Films of Mixtures of Block Copolymers and Homopolymers Interacting by Hydrogen Bonds. *Macromolecules*, 43:7734–7743, 2010.
- [165] M. Vaye, A. Vital, and C. Sinturel. New Insights into Polymer-Solvent Affinity in Thin Films. *European Polymer Journal*, 93:132–139, 2017.
- [166] C.-S. Lim, S. I. Seok, and S. H. Im. Synthesis of uniform PS-b-P2VP nanoparticles via reprecipitation and their use as sacrificial templates for inorganic hollow nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 22:8772–8774, 2012.
- [167] S.-H. Kuo, C.-H. Wu, and F.-C. Chang. Thermal Properties, Interactions, Morphologies, and Conductivity Behavior in Blends of Poly(vinylpyridine)s and Zinc Perchlorate. *Macromolecules*, 37:192–200, 2004.
- [168] C. Sinturel, M. Vayer, M. Morris, and M. A. Hillmyer. Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 46:5399–5415, 2013.
- [169] X. Gu. *Self-Assembly of Block Copolymers by Solvent Vapor Annealing, Mechanism and Lithographic Applications*. PhD thesis, University of Massachusetts-Amherst, Amherst (US), 2014.
- [170] S. Kim, G. Jeon, S. W. Heo, H. J. Kim, S. B. Kim, T. Chang, and J. K. Kim. High aspect ratio cylindrical microdomains oriented vertically on the substrate using

- block copolymer micelles and temperature-programmed solvent vapor annealing. *Soft Matter*, 9:5550–5556, 2013.
- [171] A. B. Gowd, T. Koga, M. K. Endoh, K. Kumar, and M. Stamm. Pathways of cylindrical orientations in PS-b-P4VP diblock copolymer thin films upon solvent vapor annealing. *Soft Matter*, 10:7753–7761, 2014.
- [172] W. van Zoelen, T. Asumaa, J. Ruokolainen, O. Ikkala, and G. ten Brinke. Phase Behavior of Solvent Vapor Annealed Thin Films of PS-b-P4VP(PDP) Supramolecules. *Macromolecules*, 41:3199–3208, 2008.
- [173] W. I. Park, S. Tong, Y. Liu, I. W. Jung, A. Roelofs, and S. Hong. Tunable and rapid self-assembly of block-copolymers using mixed solvent vapors. *Nanoscale*, 6:15216–15221, 2014.
- [174] V. Luchnikov, A. Kondyurin, P. Formanek, H. Lichte, and M. Stamm. Moiré Patterns in Superimposed Nanoporous Thin Films Derived from Block Copolymer Assemblies. *Nano Letters*, 7:3628–3632, 2007.
- [175] S. Liu, L. Wang, B. Liu, and Y. Song. pH responsiveness of two-layer nano-composite membrane with ultrathin cylindrical nanopores PS-b-P4VP films. *Polymer*, 54:3065–3070, 2013.
- [176] S. Park, J.-Y. Wang, B. Kim, J. Xu, and T. P. Russell. A Simple Route to Highly Oriented and Ordered Nanoporous Block Copolymer Templates. *ACS Nano*, 2:766–772, 2008.
- [177] E. J. Vriezokolk, E. de Weerd, W. M. de Vos, and K. Nijmijer. Control of Pore Size and Pore Uniformity in Films Based on Self-Assembling Block Copolymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 52:1568–1579, 2014.
- [178] D. Knudsen, B. Harnish, R. Toth, and M. Yan. Creating Microstructures on Silicon Wafers Using UV-Crosslinked Polystyrene Thin Films. *Polymer Engineering and Science*, 49:945–948, 2009.
- [179] M. Maret, R. Tiron, X. Chevalier, P. Gergaud, A. Gharbi, C. Lapeyre, J. Pradelles, V. Jousseau, G. Fleury, G. Hadziioannou, N. Boudet, and C. Navarro. Probing Self-Assembly of Cylindrical Morphology Block Copolymer Using inSitu and ex Situ Incidence Small-Angle X-ray Scattering: The Attractive Case of Graphoepitaxy. *Macromolecules*, 47:7221–7229, 2014.
- [180] H. Ogawa, M. Takenaka, T. Miyazaki, A. Fujiwara, B. Lee, K. Shimokita, E. Nishibori, and M. Takata. Direct Observation on Spin-Coating Process of PS-b-P2VP Films. *Macromolecules*, 49:3471–3477, 2016.

- [181] P. W. Majewski and K. G. Yager. Latent Alignment in Pathway-Dependent Ordering of Block Copolymer Thin Films. *Nano Letters*, 15:5221–5228, 2015.
- [182] P. Guenoun, V. Ponsinet, F. Aubrit, F. Testard, and J. Daillant. GISAXS study of block copolymer cylindrical phase including gold nanoparticles. Technical Report 20150023, SOLEIL/SIRIUS beamline, 2015.
- [183] F. Aubrit, P. Guenoun, V. Ponsinet, and F. Testard. GISAXS study of block copolymer cylindrical phase including gold nanospheres and nanorods. Technical Report 20160262, SOLEIL/SIRIUS beamline, 2017.
- [184] W. I. Abidi, B. Pansu, R. Krishnaswamy, P. Beaunier, H. Remita, and M. Impéror-Clerc. Gold nanoparticles confined in lamellar mesophases. *RSC Advances*, 1:434–439, 2011.
- [185] G. Surendran, M. S. Tokumoto, E. Pena dos Santos, H. Remita, L. Ramos, P. J. Kooyman, C. Valentim Santilli, C. Bourgaux, P. Dieudonné, and E. Prouzet. Highly Swollen Liquid Crystals as New Reactors for the Synthesis of Nanomaterials. *Chemistry Materials*, 17:1505–1514, 2005.
- [186] K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, and Y. Yobiko. Formation of Colloidal Gold Nanoparticles in an Ultrasonic Field: Control of Rate of Gold(III) Reduction and Size of Formed Gold Particles. *Langmuir*, 17:7717–7720, 2001.
- [187] K. Okitsu, K. Sharyo, and R. Nishimura. One-Pot Synthesis of Gold Nanorods by Ultrasonic Irradiation: The Effect of pH on the Shape of the Gold Nanorods and Nanoparticles. *Langmuir*, 25:7786–7790, 2009.
- [188] J. K.-J. Li, C.-J. Ke, C.-A. J. Lin, Z.-H. Cai, C.-Y. Chen, and W. H. Chang. Facile Method for Gold Nanocluster Synthesis and Fluorescence Control Using Toluene and Ultrasound. *Journal of Medical and Biological Engineering*, 33:23–28, 2011.
- [189] S. Kim, H. S. Wang, S. G. Jang, S.-H. Choi, B. J. Kim, and J. Bang. Nanoparticles as Structure-Directing Agents for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomain in Thin Films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 54:118–127, 2015.
- [190] S. Kim, H. S. Wang, S. G. Jang, S.-H. Choi, B. J. Kim, and J. Bang. Nanoparticle as Structure-Directing Agents for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomain Thin Films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 54:118–127, 2016.
- [191] F. Hubert, F. Testard, Q. Thill, A. Kong, O. Tache, and O. Spalla. Growth and Overgrowth of Concentrated Gold Nanorods: Time Resolved SAXS and XANES. *Crystal Growth and Design*, 12:1548–1555, 2012.

- [192] J.-H. Lee, K. J. Gibson, G. Chen, and Y. Weizmann. Bipyr amid-templated synthesis of monodisperse anisotropic gold nanocrystals. *Nature Communications*, 6:1–9, 2015.
- [193] V. G. Kravets, F. Schedin, R. Jalil, L. Britnell, R. V. Gorbachev, D. Ansell, B. Thackray, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. V. Kabashin, and A. N. Grigorenko. Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection. *Nature Materials*, 12:304–309, 2013.
- [194] D. Brewster and F. S. A. Edin. On the laws which regulate the polarization of light by reflexion from transparent bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 105:125–159, 1815.
- [195] M. Born and E. Wolf. *Principle of Optics*. Pergamon Press, Cambridge (UK), 1980.
- [196] C. Coutant. *Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux (France), 2014.
- [197] J. Toudert, X. Wang, C. Tallet, P. Barois, A. Aradian, and V. Ponsinet. Plasmonic Optical Interferences for Phase-Monitored Nanoscale Sensing in Low-Loss Three-Dimensional Metamaterials. *ACS Photonics*, 2:1443–1450, 2015.
- [198] T. K. Sau and C. J. Murphy. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *Journal of American Chemical Society*, 126:8648–8649, 2004.
- [199] H.-L. Wu, C.-H. Kuo, and M. H. Huang. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures. *Langmuir*, 26:12307–12313, 2010.
- [200] J. Zhang, C. Xi, C. Feng, H. Xia, D. Wang, and X. Tao. High Yield Seedless Synthesis of High-Quality Gold nanocrystals with Various Shapes. *Langmuir*, 30:2480–2489, 2014.
- [201] B. Holbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, and J. Nørskov. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2:14–18, 2007.
- [202] S. Vial, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán. Plasmon Coupling in Layer-by-Layer Assembled Gold Nanorod Films. *Langmuir*, 23:4606–4611, 2007.
- [203] S. Biswas, J. Duan, D. Nepal, R. Pachter, and R. Vaia. Plasmonic Resonances in Self-Assembled Reduced Symmetry Gold Nanorod Structures. *Nano Letters*, 13:2220–2225, 2013.

- [204] P. K. Jain, X. Hnag, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Account of Chemical Research*, 41:1578–1586, 2008.
- [205] D. A. Schultz. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 14:13–22, 2003.
- [206] T. Zhao, X. Shen, L. Li, Z. Guan, N. Gao, P. Yuan, S. Q. Yao, Q.-H. Xu, and G. Q. Xu. Gold nanorods as dual photo-sensitizing and imaging agents for two-photon photodynamic therapy. *Nanoscale*, 4:7712–7719, 2012.
- [207] R. K. Gupta, D. Y. Kusuma, P. S. Lee, and M. P. Srinivasan. Covalent Assembly of Gold Nanoparticles for Nonvolatile Memory Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3:4619–4625, 2011.
- [208] A. J. Mieszawska, W. J. M. Mulder, Z. A. Fayad, and D. P. Cormode. Multifunctional Gold Nanoparticles for Diagnosis and Therapy of Disease. *Molecular Pharmaceutics*, 10:831–847, 2013.
- [209] J. Turkevitch, P. C. Stevenson, and J. Hillier. The Formation of Colloidal Gold. *Journal of Physical Chemistry*, 57:670–673, 1953.
- [210] A. Gole and C. Murphy. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. *Chemistry of materials*, 16:3633–3640, 2004.
- [211] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Rérez-Juste, and L. M. Liz-Mán. A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of Chemistry Letters*, 6:4270–4279, 2015.
- [212] J. Turkevitch. Colloidal Gold. part I. *Gold Bulletin*, 18:86–91, 1985.
- [213] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, and X. Peng. Size Control of Gold Nanocrystal in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *Journal of American Chemical Society*, 129:13939–13948, 2007.
- [214] S. K. Sivaraman, S. Kumar, and V. Santhanam. Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevitch method – The role of chloroauric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361:543–547, 2011.
- [215] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis, and P. Mulvaney. Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. *Nano Letters*, 9:1651–1658, 2009.
- [216] P. K. Jain, S. Eustis, and M. A. El-Sayed. Plasmon Coupling in Nanorods Assemblies: Optical Adsorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:18243–18253, 2006.

- [217] Q. Shi, K. J. Si, D. Sikdar, L. W. Yap, M. Premaratne, and W. cheng. Two-Dimensional Bipyramid Plasmonic Nanoparticle Liquid Crystalline Superstructure with Four Distinct Orientational packing Orders. *ACS Nano*, 10:967–976, 2016.
- [218] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagna, and C. B. Murray. Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano*, 3:2804–2817, 2012.
- [219] X. Ye, L. Jin, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, and C. B. Murray. Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Letters*, 13:765–771, 2013.
- [220] F. Hubert, Testard F., and O. Spalla. Cethyltrimethylammonium Bromide Silver Bromide Complex as the Capping Agent of Gold Nanorods. *Langmuir*, 24:9219–9222, 2008.
- [221] M. Liu and P. Guyot-Sionnest. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:2219–22200, 2005.
- [222] Z. Guo, Y. Wan, M. Wang, L. Xu, X. Lu, G. Yang, K. Fang, and N. Gu. High-purity gold nanobipyramids can be obtained by an electrolyte-assisted and functionalization-free separation route. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414:492–497, 2012.
- [223] D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J. R. G. Navarro, F. Chaput, J. Lermé, F. Lerouge, and S. Parola. From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: experimental and theoretical aspects. *Nanoscale*, 7:1934–1943, 2015.
- [224] Y.-G. Guo, H.-P. Hu, J.-S. and Liang, L.-J. Wan, and C.-L. Bai. Highly Dispersed Metal Nanoparticles in porous Anodic Alumina Films Prepared by a Breathing Process of Polyacrylamide Hydrogel. *Chemistry of Materials*, 15:4332–4336, 2003.
- [225] W. Li, P. Zhang, M. Dai, J. He, T. Babu, Y.-L. Xu, R. Deng, R. Liang, M.-H. Lu, Z. Nie, and J. Zhu. Ordering of Gold Nanorods in Confined Spaces by Directed Assembly. *Macromolecules*, 46:22414–2248, 2013.
- [226] B. H. Sohn and B. H. Seo. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chemistry of Materials*, 13:1752–1757, 2001.
- [227] L. Vigderman and E. R. Zubarev. High-Yield Synthesis of Gold nanorods with longitudinal SPR Peak Greater than 1200 nm Using Hydroquinone as a Reducing Agent. *Chemistry of Materials*, 25:1450–1457, 2013.