



HAL
open science

Etude de couches structurées à base d'azopolymères pour l'optique diffractive et plasmonique photo-modulable

Sylvain Chevalier

► **To cite this version:**

Sylvain Chevalier. Etude de couches structurées à base d'azopolymères pour l'optique diffractive et plasmonique photo-modulable. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLX057 . tel-02380494

HAL Id: tel-02380494

<https://theses.hal.science/tel-02380494>

Submitted on 26 Nov 2019

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.

Etude de couches structurées à base d'azopolymères pour l'optique diffractive et la plasmonique photo-modulable.

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à L'École polytechnique

École doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires,
fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 10/10/2019, par

Sylvain CHEVALIER

Composition du Jury :

M. Fabien Sorin Professeur assistant, Laboratory of Photonic Materials and Fibre Devices, EPFL.	Rapporteur
M. Jérôme Plain Professeur, Institut Charles Delaunay, L2N Université de technologie de Troyes.	Rapporteur
M. Frédérique de Fornel Directrice de recherche, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne.	Examinatrice
M. Patrick Bouchon Chargé de recherche, DOTA, ONERA.	Examineur
M. Eric Cassan Professeur des Universités, C2N	Président du jury
M. Jacques Peretti Directeur de recherche, laboratoire Physique de la Matière Condensée, Ecole polytechnique Paris-Saclay	Directeur de thèse
M. Thierry Gacoin Directeur de recherche, laboratoire Physique de la Matière Condensée, Ecole polytechnique Paris-Saclay	Co-Directeur de thèse

Remerciements

3 ans ... 3 ans viennent de s'achever comme si la thèse avait commencé hier. Ces 1095 jours passés au laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole polytechnique furent pour moi une expérience unique et inoubliable, autant scientifiquement qu'humainement. J'aimerai ainsi profiter de cette préface au manuscrit de thèse pour remercier comme il se doit tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ces travaux.

Commençons par le commencement (et par un joli pléonasme..) : je remercie Matthis Plapp et Anne-Chantal Goujet, en qualité d'équipe de direction, pour leur accueil au sein du laboratoire, aussi bien pendant mon stage de master que pour ma thèse. Un merci aussi aux services de gestion et de secrétariat, toujours disponible pour faire le maximum pour que les aspects administratifs se déroulent sans encombre.

J'adresse aussi tous mes remerciements à l'ensemble du jury aillant évalué mon travail. Merci d'avoir accepté de participer à la concrétisation de ce travail, pour votre évaluation toujours bienveillante, votre intérêt pour le sujet, votre temps ainsi que votre énergie. Un grand merci à Jérôme Plain ainsi qu'à Fabien Sorin d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, à Patrick Bouchon et à Eric Cassan d'avoir accepté d'être examinateurs, et bien sûr à Frédérique de Fornel pour avoir présider l'ensemble du jury.

Voilà maintenant le grand moment de parler de mes directeurs de thèse, les irremplaçables Jacques Peretti et Thierry Gacoin. Un duo d'encadrement maintenant bien rodé et qui fonctionne, selon mon humble avis, particulièrement bien. L'un physicien, l'autre chimiste, votre enseignement a été d'une très grande qualité et d'une très grande diversité. Mais je n'aimerai pas seulement appuyer vos qualités scientifiques, mais aussi humaines. Et dans un premier temps, je dois souligner votre grande patience quant à mon caractère qui a pu parfois pimenter un peu les débats. Cette patience s'est toujours mêlée à de la bienveillance, et je me suis toujours senti considéré et appuyé dans tous ce que j'entreprenais. Votre complicité a toujours pu créer une atmosphère à la fois très scientifique et très humaine à nos réunions et points. Thierry, tu as toujours eu ce réflexe de développer l'aspect critique de tes étudiants, en cherchant toujours à me forcer à prendre du recul sur mon travail. De ton côté Jacques, tu as toujours été très optimiste et positif sur mon travail et toujours partant pour pleins de nouvelles manips. Je pense que cet équilibre entre vous deux ne peut être que très bénéfique aux étudiants que vous formez. Pour tout ça, je vous dis merci, et j'espère vous avoir fait honneur pendant ces trois ans !

J'en viens maintenant à remercier toutes les personnes qui ont participé de plus ou moins près à ce travail. Je commencerai par Lucio Martinelli, l'homme à tout faire, ex-ingénieur de recherche au PMC. Malgré mes nombreuses venues dans ton bureau, malgré mes montages à la limite de la légalité en terme de sécurité, malgré mes « ça marche pas » qui se transforment en « ah bah ça marche maintenant que tu es là .. », tu n'as jamais montré de signes de fatigue ou de découragement à m'aider. Merci beaucoup pour ton temps, ta patience, et tes nombreux apprentissages ! J'espère avoir l'occasion de pouvoir partager à nouveau l'une de tes bières en ta compagnie en parlant de toutes les bêtises que j'ai pu faire au laboratoire. Un grand merci à Yves, qui a su toujours montrer de

l'intérêt pour mon sujet et qui m'a toujours aidé, qu'importe sa charge de travail. Merci pour toutes ces discussions à la fois sur les azobenzènes, mais aussi parfois sur tes anecdotes incroyables ou bien sur des bécanes ! Une dédicace particulière à Mickael Fano et Pierre-Luc Piveteau, stagiaires de M1 et M2, qui ont dû subir mes enseignements aléatoires sur mon sujet de thèse. Merci pour votre intérêt pour ces merveilleuses molécules photo-actives et votre travail, j'espère vous avoir transmis ce goût de la science et de la recherche qui m'a moi-même motivé à continuer en thèse. Merci en particulier à Pierre-Luc, dont le travail est intégré à cette thèse, notamment sur la partie plasmonique.

Merci beaucoup à Mélanie Poggi pour ses enseignements du MEB. Toutes les images, aussi magnifiques soient-elles, sont grâce à toi ! Merci à André Wack, mécanicien, et Didier Lenoir, électronicien, pour leur temps, leur disponibilité et leur humour. Je peux enfin vous dire que « j'ai rangé le matos » ! Un énorme merci à Fouad Maroun, qui adore quand je viens le voir à 20h pour lui demander de réparer une manip (par exemple, au pif, l'évaporateur d'or). Merci aussi pour ce petit wafer de silicium (sobrement appelé FM dans tous mes cahiers de manip) que tu m'as prêté (après une grande discussion en salle café, j'y viens), qui a débloqué en grande partie ma thèse en deuxième année. Un grand merci aussi pour tous ces moments en salle café, où nos avis ont toujours ce succès de s'entrechoquer juste pour le plaisir d'avoir raison ! Merci énormément pour toute cette énergie que tu dépenses à rendre le laboratoire plus humain, entre autre grâce aux soirées jeux que tu organisais chez toi avec les étudiants, pour briser la glace avec les permanents. J'espère que cette tradition perdura, même si maintenant d'autres impératifs te retiennent à la maison ! Merci aussi à Sébastien qui, à défaut de me partager le secret de ses manips RMN, n'a jamais refusé de partager son couvert. Merci pour ta fausse mauvaise humeur toujours sources de rigolades. Merci Hervé, pour ton rôle majeur dans ma thèse : l'approvisionnement du café, l'un de mes principaux carburants pendant trois ans. Merci à mes deux co-bureaux, qui ont dû supporter mes sauts d'humeur : Isabelle et Catherine. Vous avez toujours accepté de m'écouter, même si parfois ça n'avait ni queue ni tête, et de m'aiguiller quand j'avais besoin de conseils. Merci à Alistair pour ces nombreux coups de main et son aide sur plusieurs de mes montages expérimentaux. Un énorme merci en direction du service info, et plus particulièrement de l'illustre Julien Monguillon, l'inimitable. Merci d'avoir toujours été dispo pour m'aider sur les serveurs ou autres, et pour ton implication sans relâche dans l'organisation de repas extra-scolaires nippons ! Merci Patrice pour toutes ces discussions autour de la bécane et de ton scooter et de tes coups de main pour le barbecue. Enfin, un grand merci à CB et Suzi, les deux motos qui m'ont suivi pendant ces 3 ans de thèse et qui n'ont jamais rechigné à m'amener sur le plateau, contre vents et marées.

Je remercie aussi énormément les étudiants du laboratoire, pour cette entraide constante, cette ambiance qui participe à vouloir se lever le matin (même si je n'ai jamais été matinal) pour venir travailler. Cette période de ma thèse où la coutume était de sortir la veille d'une réunion de groupe était particulièrement importante pour moi. Ainsi, merci Yann, Elodie, Brendan, Anaël, Godefroy, Alexy, Adeline, Yannis, Jean-Marie, Cassiana, Heng, Letian, Jeongmo, et tant d'autres, partis à mes débuts ou arrivés en cours de route. Merci en particulier à Brendan, pour son aide notamment au début de ma thèse. Il a dû s'arracher quelques cheveux en me voyant faire de la chimie à ses côtés. Merci aussi pour ton hospitalité et ta générosité, en partenariat avec Cassandre et Socrate ! Merci à Anaël pour tous tes plans incroyables (#TeamPMC) qui ont contribué à l'ambiance du labo. Et bien sûr merci à Elodie, qui a su toléré et tolère encore aujourd'hui tous mes excès de mauvaise foi !

Ce travail s'est aussi réalisé en partenariat avec deux organismes : le C2N ainsi que l'ONERA. Pour le C2N, je remercie Filippo Fabbri qui a participé aux discussions sur les résultats ainsi que pour fournir les moules de silicium, fabriqués par David Bouville et Etienne Herth, que je remercie tout autant. Au sein de l'ONERA, je souhaite vivement remercier Patrick Bouchon, avec qui j'ai pu collaborer sur les travaux de plasmonique. Un énorme merci pour ton temps, ta disponibilité et ton intérêt pour mon sujet de thèse. Merci pour ta formation sur le FTIR et toutes les connaissances que tu m'as transférées. Un énorme merci aussi pour ton intégration au sein de ton équipe qui m'a accueilli à bras ouverts, notamment grâce aux parties de Galerapagos ! Merci aussi à Julien Jaeck pour ton accueil, et les discussions que nous avons pu avoir quand je suis arrivé à l'ONERA. Merci à tous les étudiants pour leur aide et leur intégration, notamment Eslam et Hasnaa, pour leurs coups de main nombreux sur le spectro ! J'ai énormément appris à vos côtés.

Enfin, last but not least, un merci immense voir infini à ma famille, toujours là, même si je pouvais apparaître un peu comme un ovni, seul scientifique de tous. Merci pour votre soutien et pour votre présence, sans vous rien n'aurait été possible !

Sylvain CHEVALIER

Sommaire

Sommaire	2
Introduction.....	10
I. Dérivés d'azobenzènes et azomatériaux : description moléculaire, état de l'art et problématique de l'étude	14
1.1. Description de la molécule d'azobenzène	16
1.2. Propriétés des azomatériaux : état de l'art et applications.....	18
1.2.1. Photo-isomérisation et changement de volume libre.....	18
1.2.2. Photo-isomérisation et réorientation moléculaire	19
1.2.3. Migration de matière photo-induite.....	20
1.2.4. Variation photo-induite des propriétés visco-élastiques des azomatériaux.....	23
1.3. Applications de la photo-structuration des azomatériaux	23
1.4. Photo-déformation de nano- et micro-structures d'azomatériaux.....	28
1.5. Bilan de l'état de l'art et problématiques.....	32
1.5.1. Résumé des phénomènes photomécaniques des azobenzènes.....	32
1.5.2. Bilan et problématiques	34
Bibliographie.....	35
II. Etude de la photo-déformation de réseaux actifs micro et nanométriques.	46
2.1. Description du matériau photo-actif, le PMMA-DR1.....	47
2.2. Structuration des réseaux par technique d'embossage en phase liquide.....	48
2.2.1. Embossage en phase liquide.....	48
2.2.2. Caractérisation des répliques photo-actives	49
2.2.3. Diversité des motifs d'embossages.....	54
2.2.4. Conclusions.....	57
2.3. Etude des déformations photo-induites sur les réseaux de micro- et nano-piliers	57
2.3.1. Influence des paramètres d'illumination sur la déformation des motifs.....	57
2.3.2. Comparaison des déformations pour des réseaux micro- et nanométriques.....	65
2.3.3. Conclusion	67
2.4. Elaboration des structures hybrides or/PMMA-DR1	68
2.4.1. Evaporation sous vide.....	68
2.4.2. Dépôt d'or sur des piliers micrométriques.....	70
2.4.3. Dépôt d'or sur des piliers nanométriques.....	71
2.5. Déformations des réseaux recouverts d'or	73
2.5.1. Déformation photo-induite des motifs micrométriques.....	73
2.5.2. Réversibilité de la déformation.....	74
2.5.3. Déformation photo-induite des motifs nanométriques.....	75
2.6. Conclusions sur les photo-déformations des réseaux	77
Bibliographie.....	78

III. Etude des variations de propriétés optiques de réseaux actifs microniques par photo-déformation.....	82
3.1. Caractérisation spectrale des échantillons D1.2P3H2.5 en transmission et diffraction.....	84
3.1.1. Banc optique de caractérisation spectrale	84
3.1.2. Mesures des ordres transmis du réseau	86
3.1.3. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5	95
3.1.4. Conclusions.....	99
3.2. Evolution des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5 au cours de la déformation ...	99
3.2.1. Ajustement du banc de caractérisation.....	99
3.2.2. Evolution de la transmission au cours de la déformation.....	100
3.2.3. Evolution de la diffraction après déformation.....	102
3.2.4. Réversibilité des propriétés optiques.....	106
3.2.5. Etude de la cyclabilité de la transmission.....	109
3.3. Conclusion.....	113
Bibliographie.....	114
IV. Etudes des propriétés optiques des réseaux hybrides azobenzène-or pendant la déformation	116
4.1. Caractérisations spectrales des échantillons D1.2P3H2.5 en réflexion et diffraction.....	118
4.1.1. Caractérisation des échantillons D1.2P3H2.5 témoins.....	118
4.1.2. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5	124
4.1.3. Conclusion	127
4.2. Etude de l'évolution de la réflexion et la diffraction des réseaux hybrides D1.2P3H2.5-or pendant la déformation	128
4.2.1. Evolution de la réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours de la déformation.....	128
4.2.2. Caractérisation de la diffraction après déformation	130
4.2.3. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5-or déformés.....	133
4.2.4. Réversibilité des propriétés optiques des réseaux actifs.	136
4.2.5. Suivi cinétique de l'évolution du motif de diffraction monochromatique	139
4.2.6. Cyclabilité du réseau D1.2P3-or.....	142
4.3. Conclusion.....	145
Bibliographie.....	146
V. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux hybrides azobenzène-or et leur modification après déformation.....	148
5.1. Rappels sur la plasmonique	150
5.1.1. Plasmons de surface.....	151
5.1.2. Couplage de la lumière avec le plasmon de surface.....	152
5.1.3. Couplage lumière-plasmon par diffraction.....	153
5.2. Caractérisation des propriétés plasmoniques des réseaux or/D1.2P3H2.5	155
5.2.1. Spectrophotomètre à Transformée de Fourier (FTIR).....	155
5.2.2. Réflectivité angulaire des couches or/D1.2P3H2.5.....	157
5.2.3. Modification de la dispersion par photo-déformation	163
5.2.4. Conclusions.....	166
5.3. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux nanométriques or/D0.35P0.7H0.35	167
5.3.1. Transmission extraordinaire dans les réseaux plasmoniques.....	167

5.3.2.	<i>Caractérisation en transmission des réseaux nanométriques</i>	168
5.3.3.	<i>Etude de la dispersion en fonction de la présence ou non de piliers</i>	179
5.3.4.	<i>Influence de l'épaisseur d'or sur la dispersion des modes</i>	182
5.3.5.	<i>Impact de la déformation sur la dispersion du réseau</i>	183
5.4.	Conclusion	193
	Bibliographie	194
	Annexes	205
	Annexe 1. Fabrication des tampons de PDMS et réplique aux matrices photoactives.	205
	Annexe 2. Transfert de motifs atypiques sur des couches de PMMA-DR1 par embossage en phase liquide	207
	Annexe 3. Dépôt d'or par évaporation sous vide	208
	Annexe 4. Etude de la convergence de la simulation RCWA	210
	Annexe 5. Démonstration de la relation de blase	211
	Annexe 6. Description de la forme courbée des structures en simulation RCWA	213
	Annexe 7. Mesure de l'intensité des tâches de diffraction en lumière monochromatique	214
	Annexe 8. Déformation en face arrière des réseaux microniques et nanométriques	215
	Résumé	219

Introduction

Les nombreuses recherches menées sur les matériaux innovants ont conduit à mettre en lumière une nouvelle classe de matériaux qualifiés d'actifs. Ces derniers possèdent des propriétés intrinsèques (optiques, électriques, mécaniques...) qui sont susceptibles de varier sous l'action d'un stimulus extérieur. Ils sont aujourd'hui largement utilisés dans la vie de tous les jours, comme dans des vitres électrochromes, les écrans à cristaux liquides, les alliages à mémoire de forme..

Le stimulus extérieur peut être de nature très diverse : éclairage, échauffement, application d'un champ magnétique ou électrique ... Parmi tous ces stimuli, l'excitation optique présente plusieurs avantages. Elle s'applique à distance, est riche en informations (polarisation, longueur d'onde) et est facilement adressable (par exemple avec un jeu de miroirs ou par pixellisation). Les matériaux qui y sont sensibles sont ainsi appelés photo-actifs.

Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés à ceux constitués d'une matrice de type polymère contenant des dérivés de l'azobenzène. La molécule d'azobenzène est un photochrome dont la photo-isomérisation entre les formes *trans* et *cis* confère au matériau hôte des propriétés photomécaniques remarquables. Depuis les années 1995, ces propriétés ont été exploitées pour générer optiquement des surfaces nanostructurées et contrôler ainsi par la lumière différentes caractéristiques de ces surfaces : leurs propriétés optiques, leur mouillabilité, leur adhésivité vis-à-vis de cellules biologiques...

Dans ce contexte, l'idée directrice de ce travail de thèse était d'exploiter les propriétés photomécaniques des matériaux à base d'azobenzène pour élaborer des systèmes hybrides structurés photo-déformables. Nous avons plus particulièrement ciblé des réseaux périodiques de micro- et nanostructures or/azomatériaux dont la géométrie ajustable par illumination du matériau photo-actif permet la modulation des propriétés optiques et plasmoniques de la structure hybride.

Dans le **Chapitre 1** de ce manuscrit, nous décrirons l'état de l'art sur les principales propriétés des matériaux azobenzéniques liées à la photoisomérisation des chromophores et nous verrons comment ces propriétés ont été mises en évidence, caractérisées puis exploitées. Nous concluons par un bilan des travaux de recherche consacrés à ces matériaux puis nous dégagerons les différentes problématiques auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de ce travail de thèse. Nous détaillerons enfin la démarche globale choisie pour répondre à ces problématiques.

La première étape de cette démarche, décrite dans le **Chapitre 2**, consiste tout d'abord à observer et comprendre les différents contrôles possibles de la déformation des réseaux photo-actifs d'azomatériaux en changeant les paramètres de la lumière excitatrice, comme la polarisation, l'intensité ou encore l'incidence de l'illumination. Pour cela, nous avons tout d'abord fabriqué des réseaux 2D de piliers micro et nanométriques photo-actifs. Nous avons ensuite généré diverses déformations au sein des réseaux photo-actifs par irradiation laser, en faisant varier les paramètres d'illumination (polarisation, incidence, face d'éclairage), caractérisées par microscopie électronique à balayage. Nous avons entre autre cherché à comparer les déformations induites dans des réseaux de dimensions micro et nanométriques pour des éclairages similaires, afin de comprendre le rôle des dimensions du réseau dans les processus de photo-déformation. Dans un second temps, nous

rendons compte des propriétés photomécaniques des structures après dépôt d'une couche d'or (structures hybrides or/azo). Pour cela, les piliers ont été dans un premier temps recouverts d'une couche d'or d'une dizaine de nanomètres par évaporation balistique sous vide secondaire. Cette méthode de dépôt a permis notamment de ne pas couvrir les flancs des piliers et de conserver une partie photo-déformable. Ces structures ont ensuite été soumises à des illuminations laser contrôlées en polarisation, en intensité et en incidence dans des conditions similaires à celles non métallisées. Les structures ainsi illuminées ont été observées par microscopie électronique à balayage pour rendre compte des effets d'irradiation sur leur déformation, et les comparer aux déformations de réseaux sans or.

Dans le **Chapitre 3**, nous présentons l'étude de l'impact des déformations photo-induites des piliers sur les propriétés optiques (diffraction, réflexion, transmission) des réseaux. Dans ce but, nous avons mis en place un dispositif expérimental permettant la mesure de l'évolution des spectres de diffraction, de réflexion et de transmission d'un réseau au cours de sa photo-déformation. Nous avons ainsi construit un banc optique sur lequel un réseau de piliers photo-actifs est simultanément déformé par un faisceau pompe et illuminé par une source sonde blanche pour mesurer ses propriétés optiques dans la gamme spectrale visible et proche IR. Enfin, une interprétation des variations de propriétés relatives à la déformation induite est proposée.

Le **Chapitre 4** est consacré à l'étude des variations des propriétés optiques des réseaux de micro-piliers hybrides or/azomatériau associées aux photo-déformations observées dans le **Chapitre 2**. Les évolutions des spectres de réflexion et de diffraction ont été mesurées grâce au dispositif de spectroscopie optique sous condition de photo-stimulation décrit dans le **Chapitre 3**. Elles sont ensuite comparées aux mesures réalisées sur les réseaux non-métallisés (décrites dans le **chapitre 3**) pour mettre en lumière l'effet de l'or sur les propriétés optiques des structures. Dans un second temps, des mesures de variation de la figure de diffraction en lumière monochromatique réalisées sur ces échantillons hybrides sont présentées. Nous avons complété l'ensemble de ces résultats expérimentaux sur l'évolution des propriétés optiques en fonction des déformations des piliers par un travail de simulation RCWA, afin d'identifier en détail l'origine des variations des propriétés optiques des structures lors de la déformation photo-induite. De la confrontation entre simulations et mesures, nous proposons une interprétation des relations structures/propriétés des réseaux hybrides.

Enfin, nous présentons dans le **Chapitre 5**, l'étude de l'impact des déformations des réseaux micro-et nanométriques sur les résonances plasmoniques qui ont lieu dans la gamme infrarouge. Concernant les micro-piliers, la mesure des spectres de réflexion par spectroscopie à transformée de Fourier, réalisée au sein de l'équipe DOTA de l'ONERA, permet de reconstituer le diagramme de dispersion des réseaux, qui laisse apparaître une structure de bande photonique liés aux plasmons propagatifs présent aux interfaces or-diélectrique. Les diagrammes avant et après déformation sont comparés pour rendre compte de l'impact de la nouvelle forme du motif sur la dispersion des plasmons. Pour les réseaux nanométriques, nous montrons que les dimensions des structures permettent de générer des phénomènes de transmission extraordinaire qui peuvent être modulés en fonction de la déformation du motif. Pour rendre compte du phénomène, la transmission dans

l'infrarouge d'un réseau métallisé est comparée à celle d'une couche mince d'or plane et d'une couche d'or structurée par un simple réseau de trous. L'outil de simulation RCWA est utilisé afin de calculer les champs électromagnétiques présents dans la couche, ce qui permet d'expliquer les différents signaux dans le spectre de transmission et leurs évolutions. Enfin, nous décrivons comment la déformation du motif affecte la dispersion des modes plasmons propagatifs dans le réseau.

I. Dérivés d'azobenzènes et azomatériaux : description moléculaire, état de l'art et problématique de l'étude

Sommaire

I.Dérivés d'azobenzènes et azomatériaux : description moléculaire, état de l'art et problématique de l'étude.....	14
1.1. Description de la molécule d'azobenzène	16
1.2. Propriétés des azomatériaux : état de l'art et applications.....	18
1.2.1. <i>Photo-isomérisation et changement de volume libre</i>	18
1.2.2. <i>Photo-isomérisation et réorientation moléculaire</i>	19
1.2.3. <i>Migration de matière photo-induite</i>	20
1.2.4. <i>Variation photo-induite des propriétés visco-élastiques des azomatériaux</i>	23
1.3. Applications de la photo-structuration des azomatériaux	23
1.4. Photo-déformation de nano- et micro-structures d'azomatériaux.....	28
1.5. Bilan de l'état de l'art et problématiques.....	32
1.5.1. <i>Résumé des phénomènes photomécaniques des azobenzènes</i>	32
1.5.2. <i>Bilan et problématiques</i>	34
Bibliographie.....	35

Les constantes recherches menées sur les matériaux innovants ont permis de mettre en lumière une nouvelle classe de matériaux qualifiés d'actifs. Ces derniers possèdent des propriétés intrinsèques (optiques, électriques, mécaniques...) qui varient en fonction d'un stimulus extérieur. Ils sont aujourd'hui intégrés dans une série de technologies comme dans des vitres électrochromes, les écrans tactiles, les dispositifs de stockage d'informations...

Le stimulus extérieur peut être de nature très diverse : éclairage, échauffement, champ magnétique... Parmi tous ces stimuli, l'excitation optique présente plusieurs avantages. Elle s'applique à distance (sans contact), elle est sélective (polarisation, longueur d'onde) et elle permet un adressage facile (jusqu'à l'échelle du micron). Les matériaux qui y sont sensibles sont dits photo-actifs. Dans ce contexte, le cas des matériaux à base d'azobenzènes est tout à fait singulier. La molécule d'azobenzène est un photochrome dont la photo-isomérisation entre les configurations *trans* et *cis* confère au matériau hôte des propriétés photomécaniques spectaculaires, comme la migration de matière photo-induite.

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques résultats marquants qui font état de l'état de l'art sur les propriétés des azomatériaux et sur leur exploitation. Nous commencerons par rappeler les mécanismes de photo-isomérisation des molécules d'azobenzène et nous décrivons les conséquences de ce processus sur les propriétés des systèmes qui incorporent des dérivés ces molécules. En particulier, nous verrons comment ces propriétés peuvent être exploitées pour former des couches minces photo-structurées et nous indiquerons quelques exemples d'applications qui ont été réalisées dans le domaine de l'optique, de la biologie ou de la physique du mouillage. Nous décrivons plus largement les utilisations en optique et nous détaillerons les stratégies utilisées pour fabriquer des systèmes aux propriétés optiques nouvelles en exploitant les propriétés des azobenzènes. Nous concluons par un bilan de ces travaux de recherche pour mettre en évidence les problématiques auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de ce travail de thèse. Nous détaillerons enfin la démarche que nous avons choisie pour aborder ces problématiques.

1.1. Description de la molécule d'azobenzène

La molécule d'azobenzène se présente sous la forme de deux cycles benzéniques reliés par une liaison diazo -N=N-. Cette double liaison est responsable de l'apparition de deux conformations isomères de la molécule : *trans* et *cis* (Figure I.1), dont la dernière n'a été découverte qu'en 1937 par Hartley¹. La configuration *trans*, thermodynamiquement plus stable², peut absorber un photon à l'énergie $h\nu$, et se désexciter dans la configuration *cis*, métastable. L'isomérisation retour *cis-trans* peut aussi avoir lieu, par excitation optique à une énergie $h\nu'$ ou bien par relaxation thermique. La cinétique du retour thermique *cis-trans* dépend des groupements chimiques greffés sur la molécule, mais aussi du solvant. Ce temps d'isomérisation peut varier de quelques millisecondes à une année à température ambiante³. L'écart de longueur d'onde d'excitation entre les deux états est responsable d'un changement de couleur du matériau photo-excité. C'est pourquoi on dit que l'azobenzène est un photochrome.

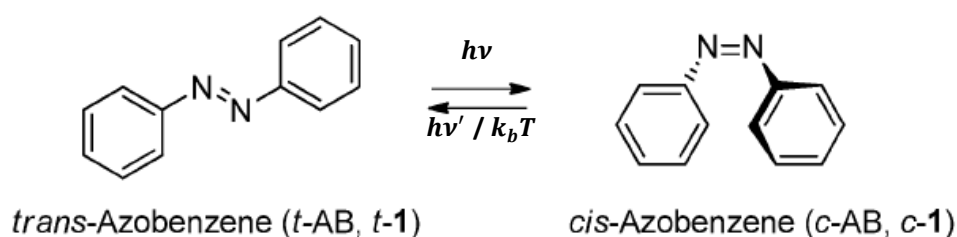


Figure I.1. Conformations *trans* et *cis* de la molécule d'azobenzène. La transition de la forme *trans* à la forme *cis* peut-être induite par un photon d'énergie $h\nu$. La transition *cis-trans* peut être provoquée optiquement (avec un photon d'énergie $h\nu'$) ou thermiquement.

Ce changement de conformation de la molécule s'explique par l'excitation d'électrons présents dans la double liaison N=N. Deux transitions électroniques peuvent être mises en jeu pour chacun des états *trans* et *cis*, dont les énergies diffèrent d'un état à l'autre. Ces transitions sont décrites pour la première fois par Ronayette⁴, et sont représentées dans le diagramme de la Figure I.2.

- Dans un premier cas, il s'agit de la transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un électron de la HOMO n dans l'état fondamental vers la LUMO π^* , premier état singulet S_1
- Dans un second cas, il s'agit de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un électron de la HOMO π dans l'état fondamental vers le LUMO π^* , deuxième état singulet S_2

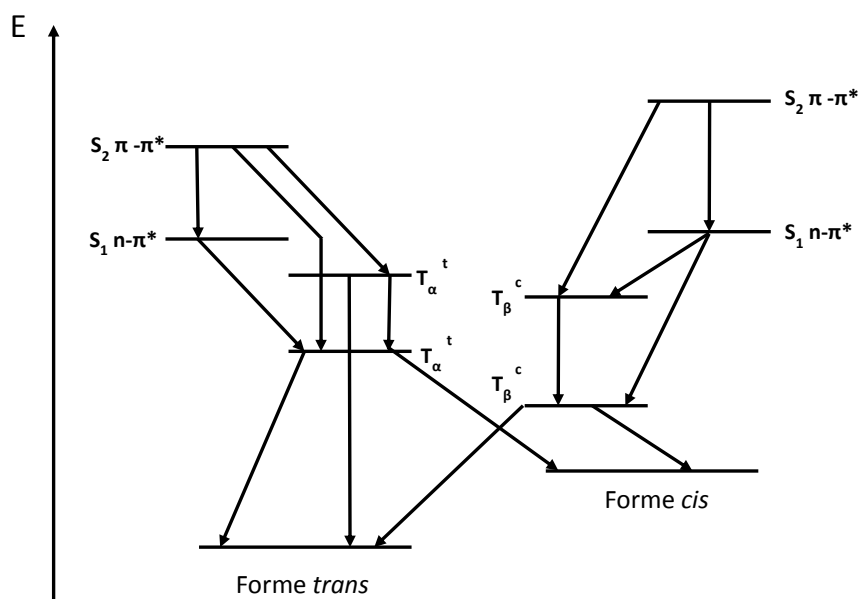


Figure 1.2 Diagramme énergétique de Jablonski des transitions photo-activées de l'azobenzène⁴.

La position en énergie de ces états est susceptible de changer selon les groupements chimiques reliés aux cycles benzéniques². Selon les substituants, l'ordre relatif des énergies de transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ peut être inversé. Il a ainsi été défini trois grandes catégories de dérivés d'azobenzènes en fonction de leur spectre d'absorption.

- La famille des azobenzènes. Leur spectre d'absorption caractéristique fait apparaître une faible absorption de la bande $n \rightarrow \pi^*$ dans le bleu, vers 460 nm, et une forte absorption dans le proche UV, vers 365 nm, de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$. La vitesse de relaxation de l'isomère *cis* est particulièrement faible dans cette famille (de l'ordre de l'heure jusqu'à l'année). Il devient ainsi possible d'isoler cette forme *cis* au détriment de la configuration *trans*^{3,5}.

- La famille des aminoazobenzènes. Dans cette famille, on note un rapprochement en énergie des bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, voire dans certains cas un recouvrement partiel des bandes d'absorption. Ces composés sont obtenus en greffant des groupements électro-donneurs comme les groupements amines $-NH_2$. Dans ce cas, le temps de relaxation thermique *cis-trans* est diminué (de l'ordre de la seconde).

- La famille des pseudo-stillbènes. Pour cette famille, l'ordre énergétique des bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ est inversé. La liaison $\pi \rightarrow \pi^*$ est décalée vers le bleu (500 nm). Les pseudo-stillbènes sont issus du double greffage d'un groupement électro-donneur et d'un groupement électro-accepteur de part et d'autre de la molécule. Les bandes d'absorption des deux isomères *trans* et *cis* se recouvrent alors et il est possible d'induire des cycles *trans-cis-trans* à l'aide d'une seule longueur d'onde. On parle de configuration « push-pull ». Le temps de relaxation *cis-trans* par voie thermique peut varier de la milliseconde à la seconde selon le milieu hôte (liquide, polymère) dans lequel est inséré le photochrome.

L'ajout de groupements chimiques sur la molécule d'azobenzène va donc fortement modifier les paramètres de sa photo-isomérisation (longueur d'onde d'absorption, vitesse de retour thermique).

Nous verrons par la suite comment cela influence les propriétés des matériaux photo-actifs qui contiennent des molécules d'azobenzène.

1.2. Propriétés des azomatériaux : état de l'art et applications

1.2.1. Photo-isomérisation et changement de volume libre

La photo-isomérisation *trans-cis* implique un changement structural important. Le mécanisme de déformation de la molécule est encore sujet à débat, mais deux interprétations principales sont proposées. Dans la première hypothèse, l'un des groupements phényle fait une rotation autour de la liaison $-N=N-$, hors du plan de la molécule². Pour le second cas, c'est une inversion d'un groupement phényle dans le plan de la molécule qui est à l'origine de l'isomérisation. Dans tous les mécanismes proposés⁶⁻⁹ (Figure 1.3), le changement géométrique entre les deux formes *trans* et *cis* de la molécule est responsable d'une variation de volume d'occupation de la molécule, appelé volume libre. La distance entre les deux points de la molécule *trans* les plus distants, c'est-à-dire les positions *para* des groupements phényle, passe alors de 9.9 Å (forme *trans*) à 5.5 Å (forme *cis*)¹⁰⁻¹³. La variation du volume libre de la molécule lors de la photo-isomérisation a été estimée à environ 0.127 nm³¹⁴. En 2009, Garrot et al.¹⁵ observèrent que la lumière engendrait une photo-expansion d'une couche mince d'azomatériaux. L'augmentation d'environ 5% du volume de la couche mesuré par microscopie en champ proche a permis de retrouver l'estimation faite par Victor trente ans plus tôt.

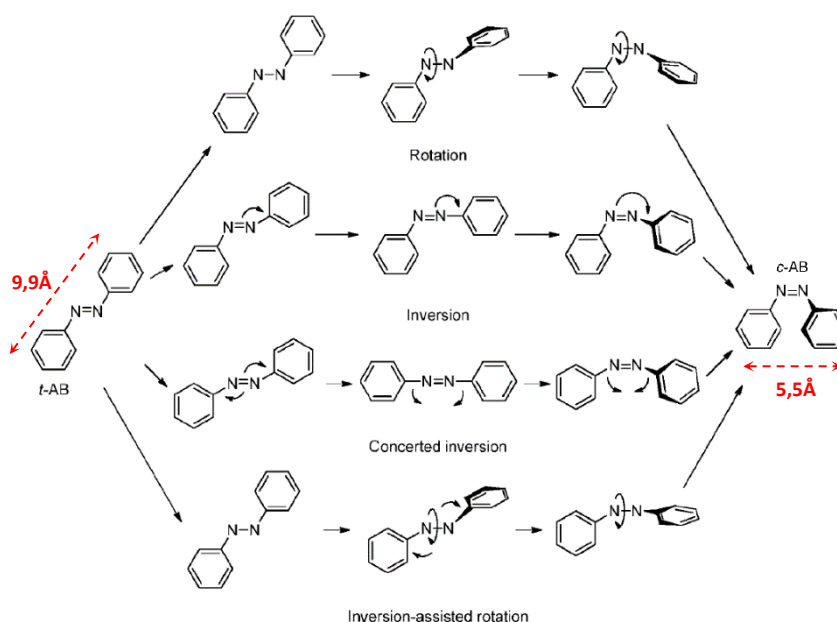


Figure 1.3 Représentation des mécanismes possibles pour la photo-isomérisation de la molécule d'azobenzène⁸.

1.2.2. Photo-isomérisation et réorientation moléculaire

Le changement de configuration de la molécule d'azobenzène affecte « mécaniquement » le milieu environnant de la molécule. Cette activité est mise à profit dès la fin des années 1980 pour aligner une couche de cristaux liquides en contact avec une monocouche de photochromes de la famille des azobenzènes (temps de vie de l'état *cis* important) greffés sur un substrat de verre¹⁶ (Figure I.4.a). La photo-isomérisation des photochromes de l'état *trans* à l'état *cis* provoque la réorientation des cristaux liquides dans le plan de la couche, à 90° de leur alignement initial perpendiculaire à la surface. Entre polariseurs croisés, la transmission d'une cellule de cristaux liquide est donc modulée entre un état OFF de transmission nulle et un état ON de transmission à 100% (Figure I.4.b). Il est possible de revenir à l'état ON en rebasculant les molécules *cis* dans l'état *trans*, en quelques secondes. Cet assemblage permet de réaliser un système bistable dont le temps de vie de l'état excité est de l'ordre de quelques heures.

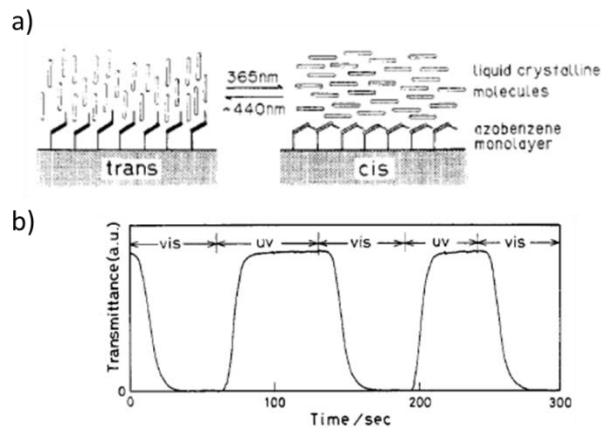


Figure I.4 (a) Une monocouche d'azobenzène est greffée sur un substrat de verre puis recouverte d'une couche mince de cristaux liquides. La photo-isomérisation de la molécule permet de changer l'orientation des cristaux liquides. (b) Entre deux polariseurs croisés, la transmission de la bicouche peut être modulée entre deux états ON et OFF selon l'état des azobenzènes (*trans* ou *cis*)¹⁶.

La réorientation de la molécule n'est pas seulement possible lorsqu'elle est greffée de façon covalente à un substrat ou un squelette polymérique. Une autre forme de réorientation du photochrome a été montrée, dans le cas de molécules push-pull intégrées dans un polymère comme dopant¹⁷. Sous illumination avec une lumière polarisée linéairement, les molécules d'azobenzènes vont subir un grand nombre de cycles *trans-cis-trans*. Après chaque cycle, la molécule retourne à l'état *trans* (le plus stable) mais avec une orientation différente de son orientation initiale. Or, l'absorption de la forme *trans* varie selon le cosinus carré de l'angle entre la polarisation et la direction de son moment dipolaire du fait de la forme très anisotrope de la molécule, alors que, dans le cas de la forme *cis*, l'absorption est indépendante de la direction de polarisation¹⁸. Due à cette anisotropie d'absorption de la forme *trans*, les molécules tendent, après un certain nombre de cycles d'isomérisations, à « s'aligner » perpendiculairement à la polarisation. On parle du phénomène de « hole burning » angulaire. Ce phénomène permet d'induire une anisotropie optique (biréfringence et dichroïsme) du matériau hôte^{19,20}. Il a également été utilisé pour orienter optiquement des

cristaux liquides²¹, en intégrant des diazodiamines dans du polyamide à l'intérieur d'une cellule de verre remplie de cristaux liquides (Figure 1.5.a). Les photochromes ainsi que les cristaux liquides à proximité s'orientent à 90° de la polarisation de la lumière, ce qui permet d'inscrire des motifs dans la cellule et de les révéler entre polariseurs croisés.

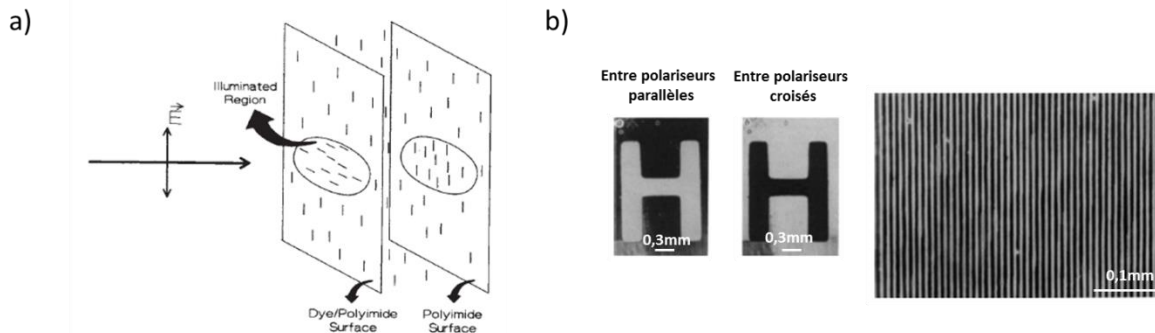


Figure 1.5 (a) Deux lames de verres, l'une recouverte de polyimide, l'autre de polyimide dopé aux azobenzènes, sont collées par l'intermédiaire de cristaux liquides. En éclairant la cellule en lumière polarisée linéairement, les cristaux liquides s'orientent perpendiculairement à la direction de la polarisation de la lumière incidente. (b) L'orientation des cristaux liquides par une irradiation laser locale permet l'inscription de motifs qui se révèlent entre polariseurs croisés²¹.

Ces techniques d'inscription sont encore utilisées aujourd'hui. On peut citer par exemple la société BeamCo qui commercialise des lames réfractives et lames biréfringentes de cristaux liquides contenant des azobenzènes²²⁻²⁵ ou bien d'autres groupes qui fabriquent des lentilles à focale variable^{26,27} et des réseaux à période ajustable²⁸.

1.2.3. Migration de matière photo-induite

Quelques années après les études de Gibbons, deux équipes travaillant sur l'inscription holographique par orientation moléculaire photo-induite ont mis en évidence un nouveau phénomène spectaculaire dans les matériaux polymères contenant des dérivés de l'azobenzène : le transport de matière photo-induit^{29,30}. Cette découverte a été le point de départ d'un domaine de recherche toujours très actif. Dans ces expériences, une lame de verre est recouverte d'un polymère de Disperse Red 1 (DR1), dérivé de l'azobenzène du type pseudo-stillbenes. Un motif de franges d'interférences à deux faisceaux est projeté sur la surface du film mince (Figure 1.6.a). La formation du réseau holographique est contrôlée par la mesure de l'intensité diffractée au cours de la photo-inscription.

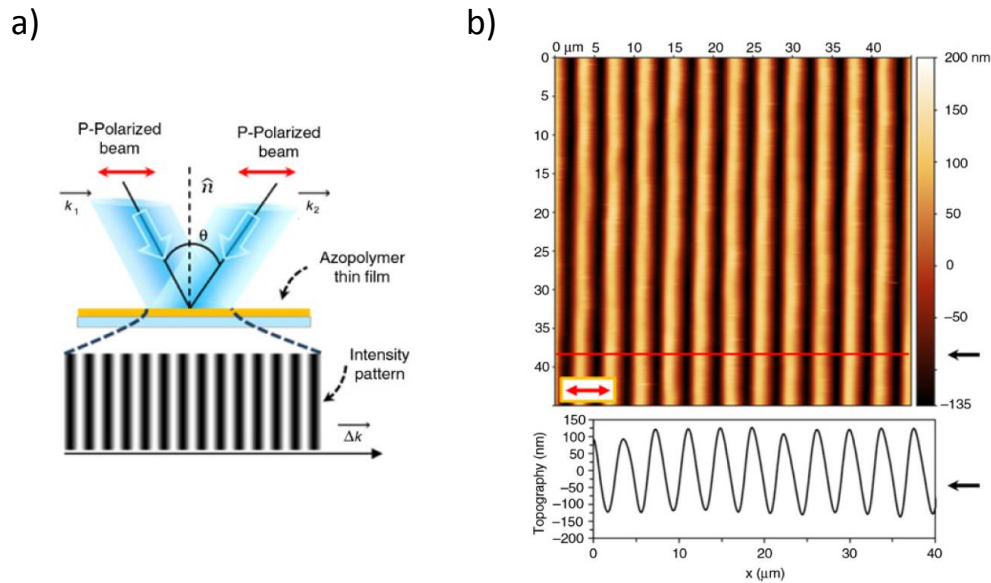


Figure 1.6 (a) Projection d'un motif d'interférences en polarisation p-p sur la surface d'un azopolymère. (b) Mesure AFM du motif topographique inscrit sur la surface du polymère par photo-migration de la matière³¹.

L'intensité diffractée mesurée alors était bien supérieure (15 à 20 %) à celle attendue (~3 %) pour un réseau holographique résultant de la réorientation des molécules. Des mesures topographiques de la surface par AFM (Microscope à Force Atomique) ont révélé l'apparition d'un relief sinusoïdal qui persistait même après extinction de la source lumineuse, reproduisant les modulations d'intensité des interférences projetées sur la surface de l'échantillon, mais déphasé de π (Figure 1.6.b). Ces travaux ont montré qu'il était possible d'inscrire un motif topographique permanent en surface d'une couche d'azomatériau par projection d'un motif optique.

Assez rapidement il a été conclu que la formation d'un relief en surface d'amplitude de l'ordre de l'épaisseur de la couche était due à un transport de matière photo-induit lié à la réalisation de cycles de photo-isomérisation du dérivé push-pull d'azobenzène. Beaucoup de travaux se sont ensuite succédés pour comprendre l'origine de la migration de matière, mais aussi pour identifier les paramètres physiques qui l'influençaient. La communauté s'est focalisée d'un côté sur l'impact de la nature de la molécule d'azobenzène et de la matrice sur le processus de migration. Il a été montré que le type et le volume stérique des substituants greffés sur les groupements phényles des azobenzènes affectent la photo-inscription³²⁻³⁴. D'autres études ont montré que la T_g du polymère utilisé, la nature organique ou inorganique du polymère (silice sol-gel vs PMMA), ou bien la masse molaire de la chaîne principale modifiaient la migration de matière^{32,35-37}.

D'autres investigations ont porté sur l'influence des paramètres de la lumière excitatrice (longueur d'onde, incidence, polarisation, puissance) sur la photo-déformation. Kim et al³³ ont montré que la configuration p-p d'interférences à deux faisceaux générait des réseaux d'amplitude plus importante (typiquement de plus d'un ordre de grandeur) que la configuration s-s. Ces résultats ont été confirmés par plusieurs équipes par la suite^{15,36,38-41}. D'autres études ont montré qu'une polarisation orthogonale de 45° ou qu'une polarisation circulaire, permettaient d'avoir des amplitudes de réseaux élevées jusqu'à 300 nm^{36,42,43}, résultats appuyés par des travaux de simulation^{44,45} (Figure 1.7). Ceci indique qu'un motif d'intensité n'est pas nécessaire pour provoquer la migration de matière, mais

que c'est le motif de polarisation qui gouverne le déplacement dirigé de matière et permet d'obtenir un réseau de surface de forte amplitude.

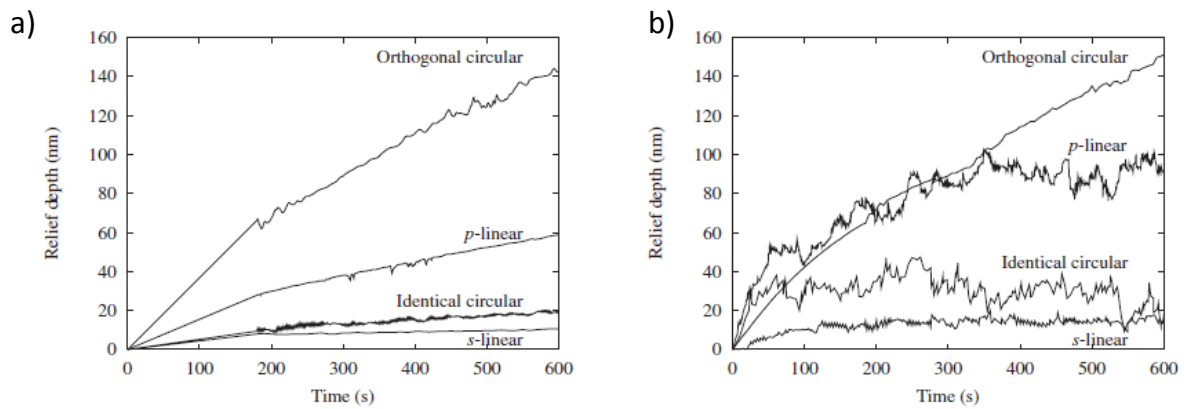


Figure 1.7 Evolution de l'amplitude des réseaux au cours de la photo-inscription par holographie, selon la polarisation des faisceaux. (a) Mesures (b) Résultats de simulations numériques⁴⁵.

En 2001, Landraud et al.⁴⁶ ont identifié de façon plus claire le rôle de la polarisation sur la migration de matière. La surface d'un film mince de polymères inorganiques (sol-gel) sur lesquels sont greffées des molécules d'azobenzène est soumise, sur quelques centaines de nanomètres carrés, à un éclairage en polarisation linéaire par une fibre située à 130 nm de la surface (champ lointain). Cette illumination provoque une migration de matière responsable de l'apparition d'un trou entouré de deux protrusions de part et d'autre du trou (Figure 1.8), observées par microscopie à sonde locale par force tangentielle (shear-force SNOM). La matière a fui la lumière, provoquant le trou. Cette migration a lieu dans la même direction que la polarisation, et produit les deux protrusions observées. En tournant la polarisation en sortie de la fibre, ils confirment que la déformation s'effectue à nouveau selon la polarisation. Ainsi, ils ont conclu que la matière ne migre que selon la direction de la polarisation.

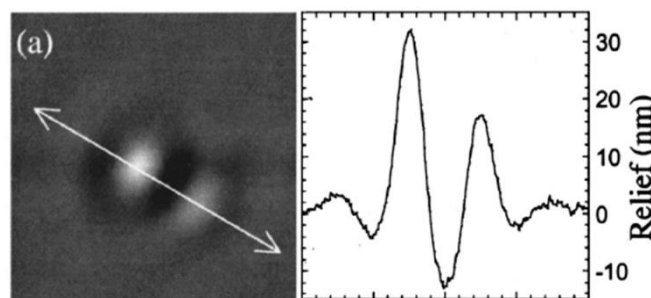


Figure 1.8 (à gauche) Image SNOM de la déformation d'une couche mince d'azomatériaux par illumination en polarisation linéaire. La déformation s'est effectuée selon la même direction que la polarisation. (à droite) Mesure topographique SNOM de la surface selon la flèche représentée sur l'image⁴⁶.

1.2.4. Variation photo-induite des propriétés visco-élastiques des azomatériaux

Plusieurs travaux ont également démontré que l'illumination des matériaux contenant des dérivés push-pull de l'azobenzène, dans la bande d'absorption des chromophores, provoque un « ramollissement » du polymère⁴⁷⁻⁵¹. L'indentation d'une pointe de diamant dans l'azomatériau éclairé est plus grande que dans l'obscurité, à force constante, et met en évidence un affaiblissement de la réponse viscoplastique du matériau⁵¹. Ce changement dans les propriétés mécaniques du matériau joue probablement un rôle important dans le phénomène de migration de matière photo-induite.

1.3. Applications de la photo-structuration des azomatériaux

L'ensemble de ces découvertes a permis l'utilisation des azobenzènes dans la fabrication de surfaces actives à topographie modulable. Les applications de ces surfaces actives structurées concernent différents domaines.

Par exemple, plusieurs développements ont été réalisés ou proposés dans les domaines de l'adhésion et de la mouillabilité de surface. En effet, ces deux grandeurs physiques évoluent selon la rugosité de la surface des matériaux et donc de la topographie. Zhao et al. ont montré que la mouillabilité d'un réseau de surface variait selon l'amplitude et la période du réseau⁵². En déposant une goutte d'eau sur un réseau photo-inscrit, ils remarquent que la goutte n'est pas sphérique (surface hydrophobe) mais plutôt elliptique (surface hydrophile). Elle s'étale préférentiellement dans le sens des lignes du réseau, son angle de contact dans le sens des lignes étant plus petit que celui dans la direction perpendiculaire aux lignes⁵³⁻⁵⁵.

Baac et al. ont de leur côté ouvert la voie au contrôle de l'orientation et de l'adhérence d'une cellule vivante, de type astrocyte, sur un substrat d'azopolymère par photo-inscription d'un réseau de surface⁵⁶. La cellule déposée sur le substrat tend à se déformer dans la direction des lignes du réseau photo-inscrit⁵⁷⁻⁶⁴. La modification de la forme des cellules et de leur adhésion au substrat peut être utilisée pour comprendre les mécanismes de différenciation, d'attachement et d'étalement des cellules dans leur environnement^{65,66}.

Mais les applications les plus nombreuses concernent l'optique. La première de ces applications a été l'optique diffractive. Les propriétés de diffraction de réseaux à base d'azobenzènes ont beaucoup été étudiées dans les années 2000. Goldenberg et al. ont fabriqué des réseaux 2D en réalisant deux irradiations successives tournées de 90° l'une par rapport à l'autre. Ceci a permis de complexifier le motif et d'obtenir des figures de diffraction non plus en 1D mais en 2D, augmentant aussi la quantité totale d'énergie diffractée jusqu'à 90 % de l'énergie incidente^{67,68}. Un plus grand nombre de photo-inscriptions peuvent être réalisées successivement afin de réaliser des motifs de diffractions plus compliqués^{69,70} (Figure I.9). D'autres groupes ont également réalisé des empilements de couches structurées séparées par des couches d'espaceurs non photo-actifs pour réaliser des réseaux 3D⁷¹.

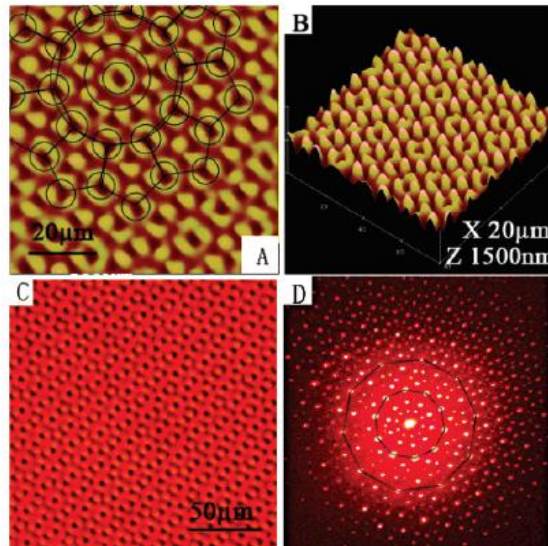


Figure 1.9 Une série de 10 photo-inscriptions tous les $(\pi/10)^\circ$ permet d'obtenir des structurations complexes.⁶⁹

Une autre forme de photo-inscription de réseau est possible, en géométrie circulaire cette fois, grâce à des faisceaux de Bessel. Cette technique est utilisée pour réaliser des lentilles⁷²⁻⁷⁴.

La photo-migration permet de réaliser des cartographies de champs proches électromagnétiques générés par les plasmons localisés de particules d'or. Si une particule d'or est éclairée dans sa bande d'absorption alors qu'elle est déposée sur ou sous une couche mince d'azopolymère, elle rayonne un champ électromagnétique qui affecte la couche et la déforme selon les lignes du champ, ce qui permet « d'imprimer » dans la couche ces lignes et de pouvoir les observer par mesure de la topographie aux alentours de la particule (Figure I.10)^{56,75-83}.

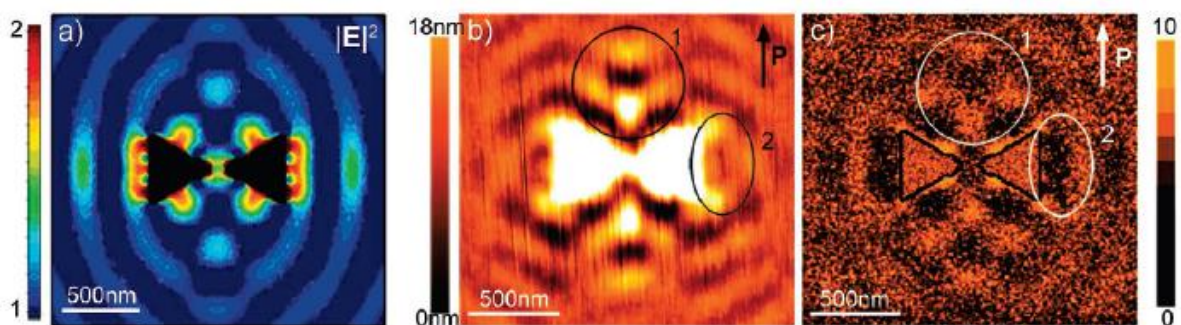


Figure 1.10 (a) Le champ proche optique calculé au-dessus d'une antenne papillon micrométrique d'or. (b) Topographie (mesurée à l'AFM) de l'azopolymère recouvrant l'antenne papillon. (c) Simulation de la déformation induite par le champ (calculé) rayonné par l'antenne papillon⁷⁷.

Les réseaux d'azopolymères ont été utilisés pour la fabrication de cavités laser. Les cavités laser conventionnelles fonctionnent par deux miroirs l'un en face de l'autre séparés par un milieu lasant. En 1971, Kogelnik et Shank ont décrit pour la première fois un nouveau type de cavité laser⁸⁴, appelé laser DFB (distributed feedback), qui ne fait pas intervenir de miroirs mais un réseau de diffraction. Les lois de la diffraction permettent de calculer, selon la période du réseau, la longueur d'onde qui sera diffractée dans le plan du réseau. L'énergie ainsi piégée dans la couche formant le réseau de diffraction va provoquer l'émission stimulée de dopants incorporés dans une couche sous-jacente ou annexe⁸⁵. La lumière du laser sort alors des flancs de cette dernière. La longueur d'onde de résonance du laser peut être ajustée en incorporant différents luminophores dans la couche, puis en ajustant la période du réseau selon l'absorption de chacune de ces molécules⁸⁶⁻⁸⁹ (Figure I.11). De la même façon, le réseau d'azobenzène peut être couplé à un guide d'onde pour réaliser des filtres en transmission⁹⁰⁻⁹³.

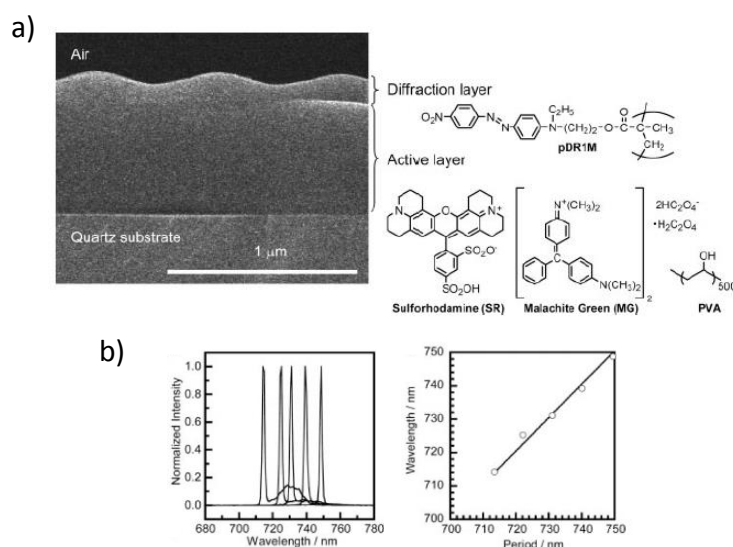


Figure I.11 (a) Une couche structurée est couplée avec une couche d'indice plus faible afin de piéger une longueur d'onde. Ces dernières vont s'amplifier dans la couche active par diffraction et laser dans la direction du réseau. (b) La longueur d'onde du laser (DFB) est ajustable en fonction de la période du réseau photo-inscrit⁸⁶.

Ces motifs photo-inscriptibles sont parfois employés comme « template », c'est-à-dire qu'ils sont transférés sur un autre matériau⁷³. Cette technique est par exemple utilisée pour améliorer l'extraction de lumière dans des LED organiques (OLED)⁹⁴. Les auteurs ont photo-inscrit un réseau hexagonal sur une couche d'azomatériau, qui est ensuite recouverte par une résine PDMS, de façon à fabriquer un tampon (Figure I.12.a). Le motif est transféré à partir du tampon sur une résine. La résine est recouverte ensuite d'une série de couches actives dont le dépôt conforme permet d'épouser la forme du motif hexagonal. L'empilement formera ainsi la cellule OLED nanostructurée. La diffraction générée par le motif ainsi gravé permet d'améliorer l'extraction de la lumière produite par la cellule. Cette méthode de structuration est aussi employée dans la fabrication de cellules solaires (Figure I.12.c)⁹⁵⁻⁹⁷, où cette fois-ci la lumière incidente est piégée par la diffraction dans la cellule. L'efficacité de conversion « photon-courant » est alors améliorée par la présence du réseau.

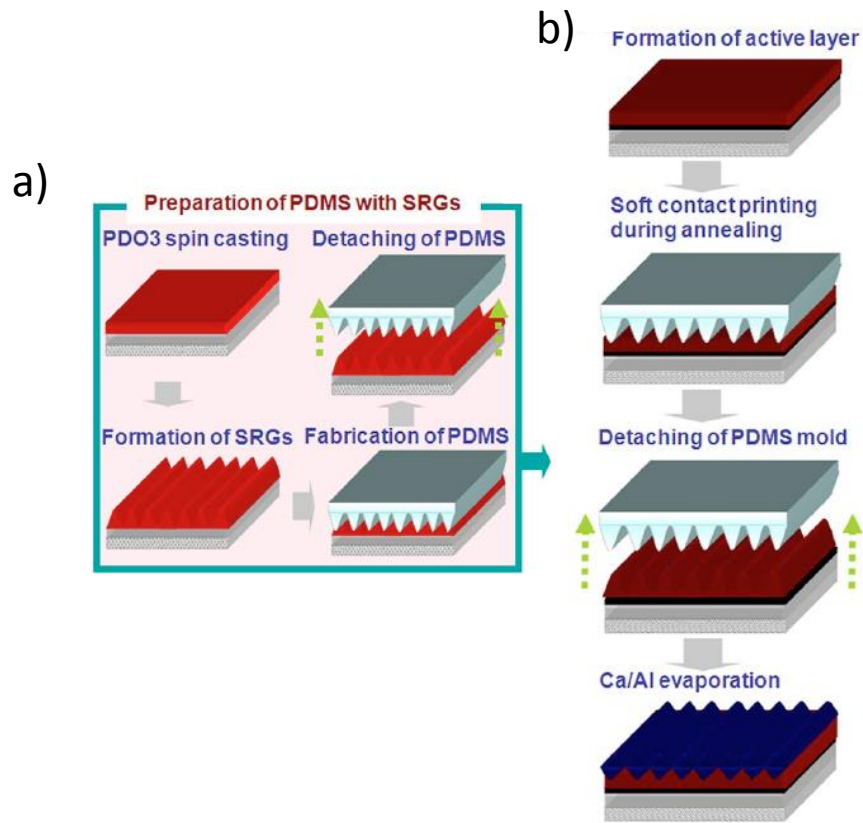


Figure 1.12 (a) Un réseau photo-inscrit est répliqué par moulage d'une résine PDMS. Le motif sinusoïdal du PDMS (b) est ensuite transféré sur une couche qui participe à la fabrication d'une cellule photovoltaïque dont (c) le courant de densité est augmenté grâce au réseau par piégeage des photons dans la couche active par la diffraction (cercles vides : référence, cercles pleins : traité avec PDMS sans réseau, triangles pleins : traité avec PDMS avec réseau 1D)⁹⁵.

D'autres groupes exploitent les réseaux comme masques pour la lithographie par gravure⁹⁸⁻¹⁰¹. La couche d'azobenzène est en partie sacrifiée pour permettre de structurer le matériau d'intérêt. Cette méthode est par exemple appliquée dans la fabrication de nanostructures de TiO_2 ^{102,103} ou encore de réseaux plasmoniques de trous dans une couche d'or (Figure 1.13)¹⁰⁴.

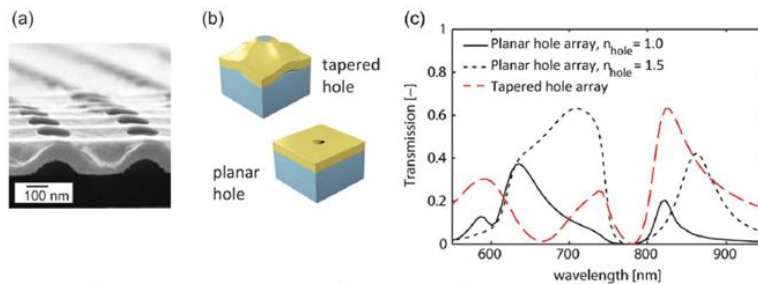
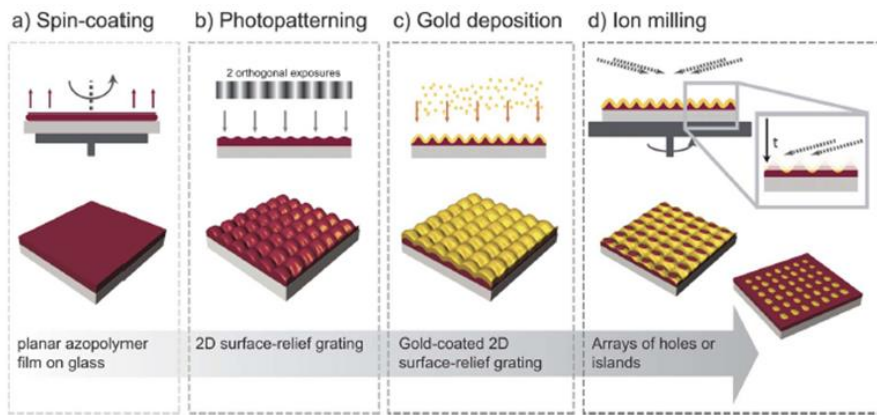


Figure 1.13 Un réseau photo inscrit dans un film mince d'azopolymère est recouvert d'or par évaporation, puis une gravure ionique permet la fabrication de réseau de trous nanométriques aux propriétés plasmoniques dans le visible – proche IR¹⁰⁴.

Conclusions partielles :

Nous avons ainsi vu au travers de ces applications que la génération photo-assistée d'un réseau en surface d'une couche azopolymérique a été largement utilisée au cours des dernières années. Cependant, cette technique est limitée par la diversité des motifs inscriptibles puisque l'holographie ne permet de faire que des motifs «continus» reproduisant la forme sinusoidale des figures d'interférences. De nouvelles techniques ont été développées pour réaliser des motifs à bords abrupts, comme le montre la littérature sur la lithographie électronique et optique, réalisée en salle blanche.

Nous allons ainsi détailler dans la partie suivante comment les matrices photo-actives peuvent être pré-structurées par des méthodes de lithographie d'impression puis photo-déformées dans le but d'obtenir de nouveaux motifs plus complexes.

1.4. Photo-déformation de nano- et micro-structures d'azomatériaux

Dès le milieu des années 2000, Li et al. ont étudié la déformation photo-induite de sphères colloïdales à base d'azopolymères^{105,106} sous illumination en lumière polarisée, dans la bande d'absorption de l'azobenzène (Figure I.14.a.). Ils ont démontré que la déformation de ces structures submicroniques a lieu le long de la direction de la polarisation et que l'allongement des particules est proportionnel au temps d'illumination (Figure I.14.b.). Ces observations sont cohérentes avec les phénomènes de migration de matière dirigée par la polarisation observée dans les films minces. Des déformations plus atypiques obtenues par exemple en polarisation circulaire ont été aussi observées dans des systèmes similaires d'azopolymères¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

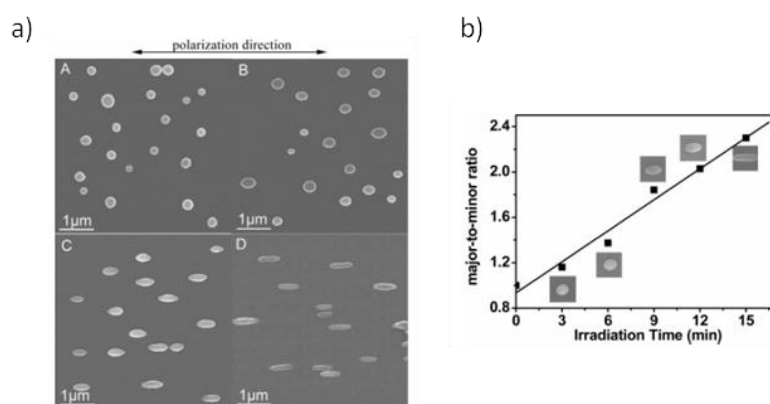


Figure I.14 (a) Déformation photo-induite de particules colloïdales d'azopolymères par illumination en lumière polarisée. (b) L'allongement des particules dans la direction de la polarisation est proportionnel au temps d'illumination¹⁰⁵.

Depuis la fin des années 2000, une nouvelle tendance a vu le jour dans la recherche sur les azobenzènes, où l'idée était alors de pré-structurer la matrice photo-active par des techniques classiques de lithographie par impression, en utilisant par exemple des tampons de PDMS répliqués de moules de silicium structurés, pour ensuite photo-déformer ce motif pré-existant. Avec cette technique de pré-structuration, de nouvelles formes de motifs deviennent réalisables, alors qu'elles ne l'étaient pas par holographie. Cette technique a pris le nom de «lithographie par photo-migration directionnelle» (directional photofluidization lithography)¹¹⁰.

Liu et al. ont été les premiers à s'intéresser à ce type de lithographie¹¹¹. Dans leur étude, les auteurs transfèrent un réseau de micropiliers hémisphériques sur une couche photo-active de polymère époxy-azo (BP-AZ-CA). Ils photo-déforment ensuite ce réseau en allongeant l'hémisphère selon une direction souhaitée, grâce au choix de la polarisation de l'excitation. Cette découverte sera ensuite appliquée à de réseaux poreux à base d'azobenzènes photo-déformables¹¹²⁻¹¹⁴ ou de réseaux à taux de remplissage ajustable^{115,116} (*i.e* le rapport entre la largeur du motif et la période du réseau).

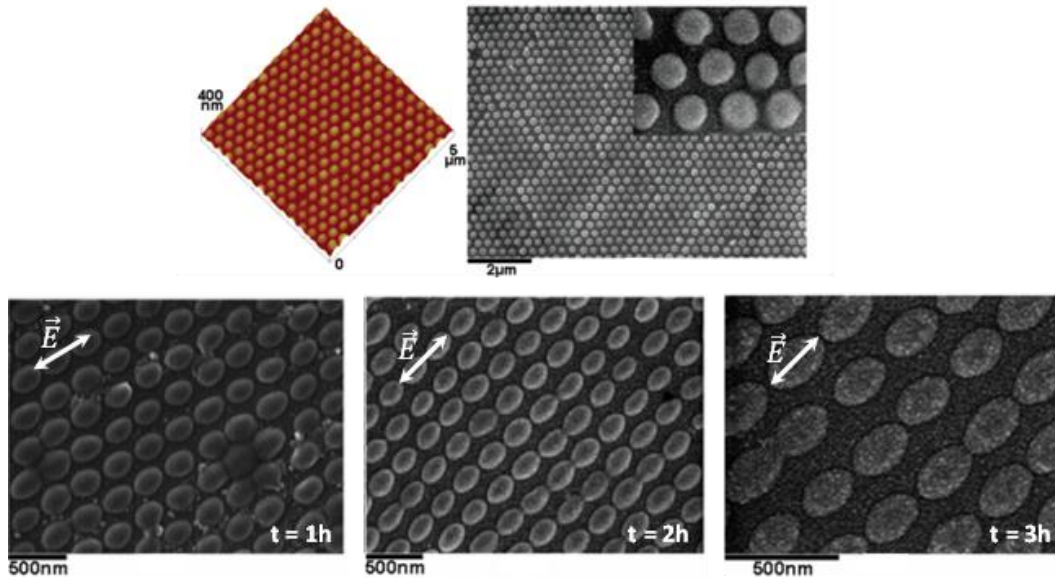


Figure 1.15 Un réseau de microhémisphères photo-actives est déformé par un faisceau lumineux. L'allongement des sphères se fait selon la direction de la polarisation¹¹¹.

Les auteurs qui ont baptisé cette nouvelle forme de lithographie¹¹⁰ ont étudié des réseaux 1D de lignes rectangulaires, réalisées par des techniques d'embossage par voie liquide (cette technique sera détaillée dans le chapitre 2). Ils ont soumis ces réseaux à une lumière polarisée perpendiculairement aux lignes, et ont observé une déformation progressive des lignes dans la direction de la polarisation. La largeur des lignes augmente progressivement avec le temps d'illumination, leur espacement diminuant d'autant. En photo-déformant ces lignes par un motif d'interférences perpendiculaires aux lignes jusqu'à coalescence des lignes dans les zones illuminées (Figure 1.16.a.), ils ont réalisé des réseaux bidimensionnels de trous ellipsoïdaux dont les dimensions sont de l'ordre du micromètre en longueur et de 100 à 350 nm en largeur. Ce genre de motifs serait très difficilement réalisable par les techniques de lithographie conventionnelles, électroniques ou optiques¹¹⁷.

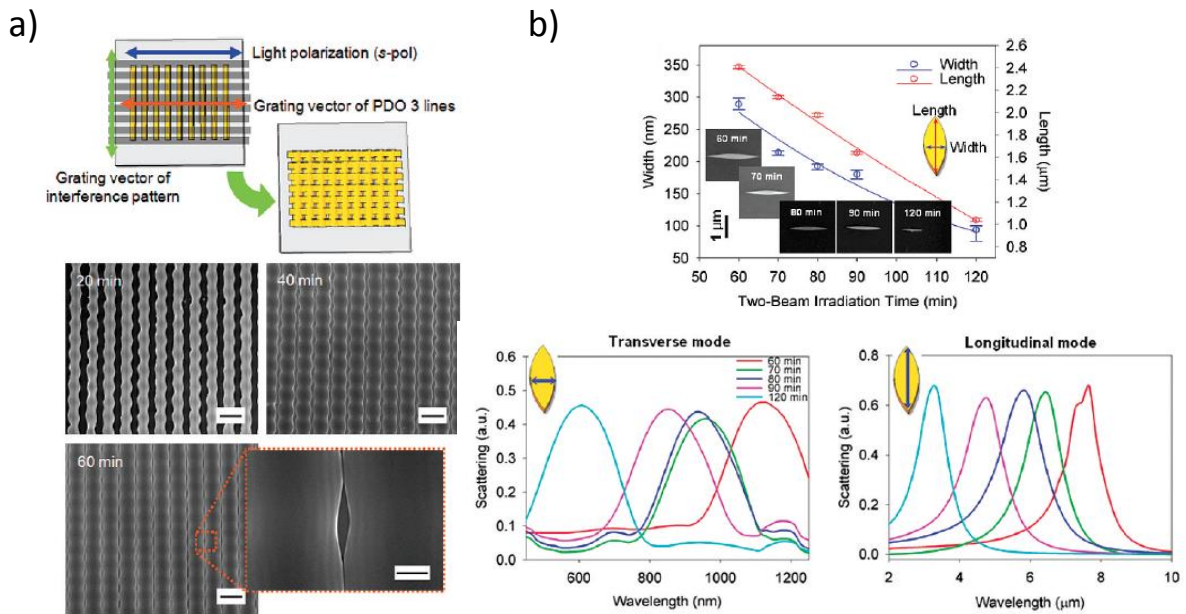


Figure 1.16 (a) En photo-déformant un réseau de lignes d'azopolymères par un motif de franges d'interférences perpendiculaires aux lignes, un réseau 2D de trous ellipsoïdaux se forme progressivement, dont la taille dépend du temps d'éclairement. **(b)** Après évaporation d'or puis lift-off des lignes d'azobenzène, un réseau de particules d'or elliptiques est obtenu, dont les propriétés plasmoniques dépendent de la forme des particules¹¹⁰.

Ils complètent leur étude en déposant par évaporation de l'or sur toute la surface de l'échantillon, qui va se loger dans les trous ellipsoïdaux ainsi que sur le sommet des lignes (Figure 1.16.b.). En éliminant les lignes d'azobenzène par « lift-off », un réseau de particules d'or de forme elliptique est conservé sur le substrat. Ce réseau d'or présente des propriétés plasmoniques dont la résonance peut être modifiée selon la géométrie du motif, et donc par le temps d'illumination des lignes photo-actives. Des expériences similaires ont été réalisées ensuite sur des réseaux préformés de trous^{118,119} soumis à une polarisation circulaire. Lee et al. ont montré alors que la déformation résultante consiste en la réduction du diamètre du trou par déformation de ses bords, ce qui à nouveau a permis de créer des réseaux de trous dans une couche d'or, dont le diamètre est ajustable en amont. Ces réseaux montrent en particulier des propriétés de transmission extraordinaire, c'est-à-dire qu'une plus grande fraction de la lumière incidente est transmise par le réseau de trou que la fraction de surface occupée par les trous¹²⁰.

D'autres déformations ont fait l'objet d'études approfondies, notamment sur les liens entre la déformation et la polarisation de la lumière incidente. Gritsai et al. ont observé par AFM la déformation asymétrique d'un réseau de piliers rectangulaires répartis en damier¹²¹. Les cylindres sont déformés sous illumination avec une incidence de 45° en polarisation p. Cette asymétrie d'éclairement induit une migration de matière et une déformation des piliers dans une direction préférentielle déterminée par la polarisation de la lumière et l'incidence de l'éclairement. Ils ont montré par la même occasion que deux illuminations successives, en incidence normale et avec des polarisations linéaires orthogonales l'une à l'autre, permettent aux piliers de revenir à leur forme initiale. Pirani et al. ont confirmé ce comportement réversible en étudiant cette fois-ci par MEB (Microscopie Electronique à Balayage, en observation directe) un réseau de piliers cylindriques

déformés successivement avec deux directions de polarisation perpendiculaires¹²². Par ailleurs, sous illumination en polarisation circulaire, la déformation des piliers est isotrope. Elle résulte de la migration de matière sur la face supérieure du pilier qui conduit intuitivement à une forme de «champignon»^{123,124}. Il est à noter que cette forme permet de rendre la surface omniphobe¹²⁵ (Figure I.17).

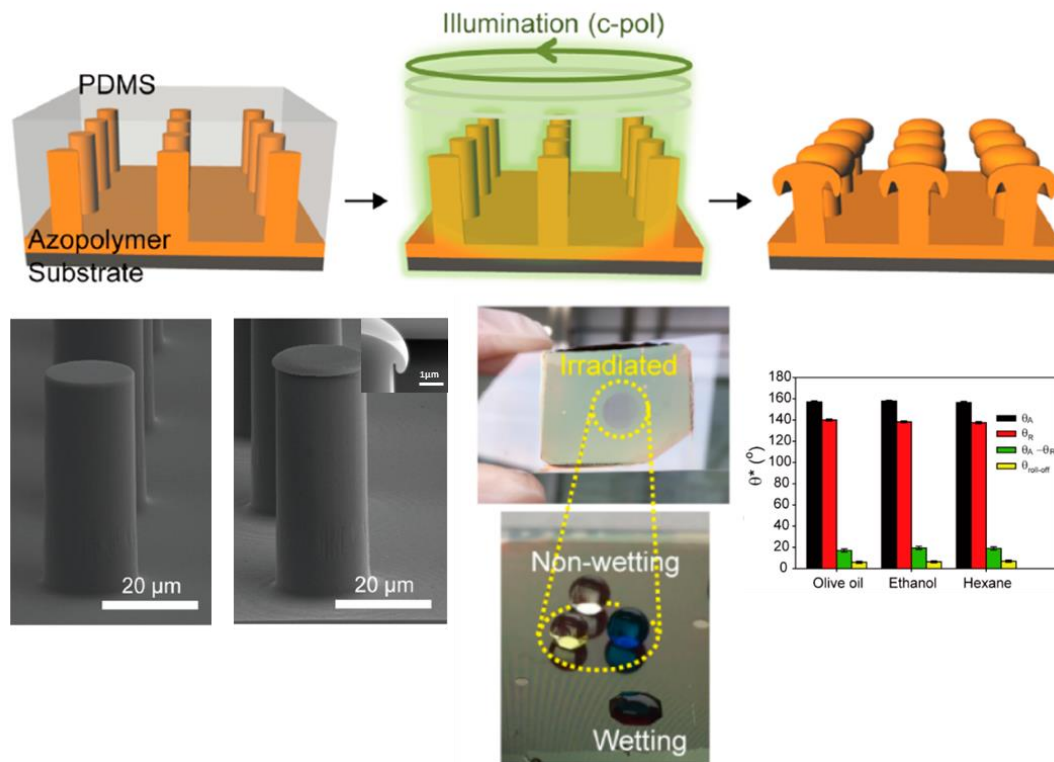


Figure I.17 Un réseau de piliers est photo-déformé de façon isotrope par une irradiation en polarisation circulaire. Le nouveau motif permet de fortement modifier les interactions entre un solvant et la surface, rendant cette dernière omniphobe¹²⁵.

Il a été montré plus tard que des couches à mouillabilité anisotrope sont réalisables en courbant préférentiellement les plots dans une direction ou dans une autre. Une goutte peut alors être étalée selon la direction dans laquelle les plots sont courbés¹²⁶⁻¹²⁸. Pour terminer, les déformations des structures peuvent aussi être utilisées pour générer des contraintes sur des cellules pour forcer la synthèse de certaines protéines. C'est le cas dans l'étude de Pennacchio et al., qui démontre la possibilité de contrôler par des piliers photo-actifs (gélatine en acrylamide dans laquelle sont greffés des azobenzènes) le taux de compression du noyau de fibroblastes, connus pour leur capacité de mécano-transduction. La compression du noyau engendre alors une modification des protéines synthétisées¹²⁹.

En parallèle des méthodes de fabrication par embossage en phase liquide, d'autres groupes ont proposé des méthodes d'embossage assisté optiquement, en utilisant le processus de photo-migration de matière pendant l'embossage (Figure I.18). Un tampon de PDMS est déposé sur une couche mince d'azopolymère sans pression, puis une illumination en polarisation p en incidence oblique vient générer une migration de matière verticale qui comble les cavités du PDMS^{130,131}. C'est la composante verticale de la polarisation qui permet la structuration. Les auteurs ont montré que la

polarisation s ne permettait pas une telle structuration. Cette méthode de lithographie par embossage assisté optiquement permet d'obtenir rapidement de larges surfaces structurées sans appliquer ni pression sur le tampon ni chauffage. Cependant, comme le polymère est photo-excité pendant l'étape d'embossage, il devient en partie inactif dû au processus de photo-blanchiment des molécules. Le photo-blanchiment correspond à la photo-dégradation d'une molécule qui intervient statistiquement après un grand nombre d'isomérisations. Le nombre de molécules actives diminue ainsi avec le temps d'illumination. D'autres méthodes, basées sur le photo-ramollissement du polymère (réduction de la viscosité et donc écoulement dans les trous) ont aussi été développées pour des couches moléculaires sans polymère, mais n'ont permis la fabrication que de motifs nanométriques¹³².

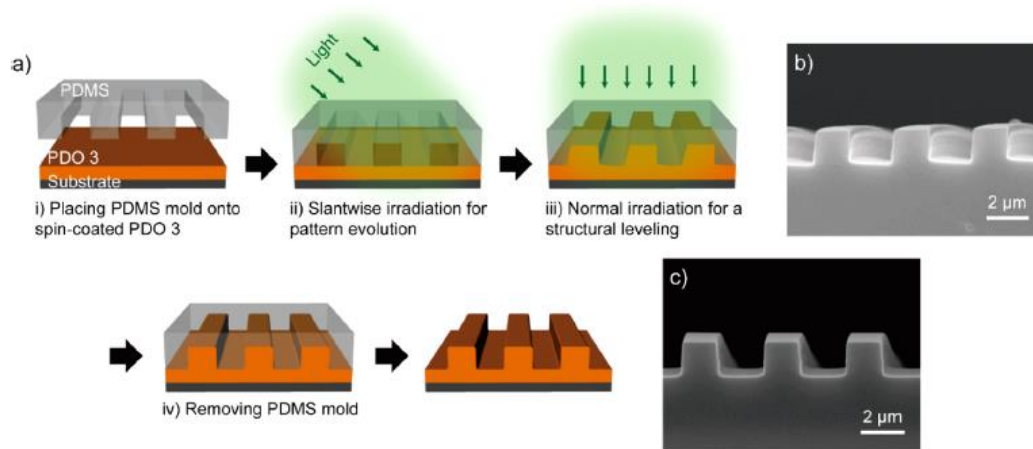


Figure 1.18 Une migration verticale d'une couche azopolymère est induite dans les trous d'un PDMS placé au-dessus de la couche. Ceci permet de structurer une couche uniquement par voie optique sans intervention de pression, chauffage ou gravure¹³⁰.

1.5. Bilan de l'état de l'art et problématiques

1.5.1. Résumé des phénomènes photomécaniques des azobenzènes

La photo-isomérisation de la molécule d'azobenzène est ainsi la source d'un très grand nombre de propriétés et de phénomènes tout à fait uniques, qui sont résumés ci-dessous

Réorientation :

Au fur et à mesure que la molécule d'azobenzène effectue des cycles d'isomérisation *trans-cis-trans*, elle se réoriente dans l'espace. Lorsque la lumière qui l'éclaire est polarisée linéairement, la molécule va progressivement s'aligner perpendiculairement à la direction de la polarisation. Ce phénomène de «hole burning» angulaire est la principale raison de l'apparition d'un dichroïsme et d'une biréfringence dans les films d'azobenzènes.

Photo-expansion :

La photo-expansion de la matrice hôte, c'est-à-dire l'augmentation de son volume sous illumination, s'explique par la variation de volume libre de la molécule d'azobenzène entre deux conformations.

Photo-ramollissement :

Les isomérisations successives du photochrome fournissent un travail mécanique sur la matrice hôte responsable de la réduction des propriétés mécaniques. Entre autre, la viscosité et la dureté de l'azomatériau sont réduites au cours de l'illumination. Lorsque la lumière est ensuite coupée, le matériau retrouve ses propriétés mécaniques initiales sans modification.

Photo-migration :

Lorsque la lumière utilisée pour exciter l'azomatériau est polarisée, il se produit un phénomène de migration de la matière, qui s'effectue le long de la polarisation. Cette propriété est aujourd'hui encore difficilement reliée à toutes les autres et son mécanisme divise la communauté..

Plusieurs équipes ont tenté d'expliquer ce dernier phénomène par des modèles divers se basant sur les observations faites pour les réseaux photo-inscrits par holographie (surface relief gratings, SRG) :

Barrett et al. tentèrent de justifier la migration de la matière par des gradients de pression internes dans la couche³². La photo-expansion de la molécule génèrerait des contraintes dans le matériau. La matière s'écoulerait alors des régions à fortes pressions (zones illuminées) vers les zones à faibles pressions (régions sombres). Ce mécanisme ne tient en revanche pas compte de la polarisation, qui joue pourtant un rôle essentiel dans la migration.

Plus tard, un modèle de diffusion anisotrope photo-induite a été proposé⁴⁴. Le déplacement de la molécule d'azobenzène est associée à une marche aléatoire, dont la probabilité de déplacement est directement reliée à la probabilité d'absorption de la molécule (en $\cos(\theta)$, θ représentant l'angle entre le moment dipolaire de la molécule et le champ électrique). Ce modèle prédit cette fois la dépendance en polarisation du phénomène de migration.

Enfin, un dernier modèle^{45,133,134}, basé sur les travaux de Kumar¹³⁵, explique la migration de matière par l'intermédiaire d'un gradient de champ électrique couplé aux équations de Navier-Stokes. L'interaction entre le champ incident et les molécules d'azobenzènes génèrent des gradients responsables d'une force électro-optique. Cette force, introduite dans les équations d'écoulement, permet d'expliquer qualitativement les différentes amplitudes des réseaux obtenus selon les configurations de polarisation. Cependant, l'amplitude des forces prédites sont trop faibles pour expliquer les migrations, et n'explique pas la formation des réseaux par holographie à trois faisceaux, en configuration *p-s-s*.

Un grand nombre de modèles ont ainsi été proposés pour expliquer le phénomène de migration de matière. Pourtant, encore aujourd'hui, aucun ne peut prétendre expliquer l'intégralité des propriétés des azobenzènes sous illumination. Au vu des résultats expérimentaux déjà collectés, il semble néanmoins que les aspects tels que l'interaction entre le champ électromagnétique incident et les molécules, ainsi que le photo-ramollissement soient des paramètres clefs pour expliquer le phénomène de transport de matière.

1.5.2. Bilan et problématiques

Nous avons pu voir que les azobenzènes sont des molécules largement utilisées pour leurs propriétés de photo-migration. La plus évidente est celle qui découle de la découverte du phénomène d'inscription de réseau topographique : les réseaux de diffraction. Le caractère facile et direct de la méthode de structuration de surface par projection d'un motif optique en comparaison des méthodes de lithographie en salle blanche a fortement contribué à l'utilisation de ces photochromes.

Après les premières applications immédiates à l'élaboration de réseaux de diffraction, d'autres développements ont suivi pour coupler les azomatériaux à d'autres matériaux afin de réaliser des dispositifs optiques comme des lasers, des cellules photovoltaïques, des structures plasmoniques... La motivation est là de réaliser des systèmes optiques hybrides dont les propriétés sont ajustables par la structuration optique à petite échelle de l'azomatériau incorporé au système. Pour développer cette approche, deux problèmes se posent : il faut pouvoir réaliser des motifs qui vont au-delà de ce que permet l'inscription holographique et il faut que le processus de fabrication du dispositif préserve la photo-activité de l'azomatériau.

En ce qui concerne la photo-structuration des azomatériaux, l'inscription holographique a vite montré des limites en termes de diversité de motifs réalisables. En effet, il n'est pratiquement possible de n'obtenir que des réseaux sinusoïdaux. Des alternatives à l'inscription holographique ont donc été proposées, basées sur la pré-structuration de la matrice photo-active, principalement par des techniques d'embossage. Plusieurs études ont montré la possibilité d'utiliser la déformation d'un motif pré-inscrit pour définir de nouvelles géométries et ajuster ainsi les propriétés de la structure en fonction des conditions d'éclairage. Des réseaux de piliers d'azopolymères ont ainsi été réalisés et la photo-déformation de ces motifs permet de modifier de façon considérable les propriétés optiques de la structure.

Du point de vue de l'utilisation des propriétés photomécaniques des azomatériaux dans des systèmes où ils sont couplés à d'autres matériaux non photo-actifs, plusieurs études ont porté sur la réalisation de dispositifs plasmoniques nanostructurés. Dans ces dispositifs, l'azomatériau est recouvert par un métal noble comme de l'or dans le but d'obtenir des structures à fortes propriétés optiques et plasmoniques. Mais le dépôt d'or sur l'azomatériau inhibe ses propriétés photomécaniques et plus aucune modification de la géométrie du motif n'est possible après le dépôt métallique, ce qui limite les possibilités de réaliser des structures ajustables.

Cette revue de l'état de l'art montre donc qu'il est possible de mettre en œuvre des techniques de structuration des azomatériaux qui permettent de réaliser une grande variété de motifs dont les propriétés photomécaniques peuvent être exploitées ; mais qu'il n'est pas trivial de préserver les propriétés photomécaniques de l'azomatériau dans un système où il est couplé à d'autres matériaux non-photoactifs. De plus, il est intéressant de constater que beaucoup d'aspects liés aux propriétés photomécaniques de micro- et nano-structures d'azomatériaux ou incorporant des azomatériaux n'ont pas été explorés.

- La photo-déformation de micro- et nano-structures de type piliers d'azomatériau n'a pas été étudié en détail en fonction des conditions d'illumination.

- L'étude de la relation entre la déformation induite sur un réseau de micro- et nano-structure et la variation des propriétés optiques du réseau n'a été réalisée que sur un nombre très limité de configurations et de systèmes. De plus, aucune mesure de spectroscopie (de réflexion, transmission, diffraction) n'a été réalisée sur ce type de structures avant et après déformation.
- Aucun système hybride (du type métal/diélectrique) n'a montré de photo-déformation post dépôt ni, à fortiori, de variations des propriétés optiques et/ou plasmoniques induites par la photo-déformation.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit. L'objectif est d'élaborer des réseaux de micro- et nano-structures hybrides métal/diélectrique dont les propriétés optiques et/ou plasmoniques sont ajustables par illumination. Nous avons choisi de nous intéresser à des structures or/azomatériau et d'étudier les propriétés optiques de ces systèmes en fonction de la déformation photo-induite par une illumination dans la bande d'absorption du chromophore.

Bibliographie

- (1) Hartley, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. **1937**, *140* (3537), 281.
- (2) Rau, H.; Lueddecke, E. On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (6), 1616–1620. <https://doi.org/10.1021/ja00370a028>.
- (3) Buffeteau, T.; Labarthe, F. L.; Pézolet, M.; Sourisseau, C. Dynamics of Photoinduced Orientation of Nonpolar Azobenzene Groups in Polymer Films. Characterization of the Cis Isomers by Visible and FTIR Spectroscopies. *Macromolecules* **2001**, *34* (21), 7514–7521. <https://doi.org/10.1021/ma010279j>.
- (4) Ronayette, J.; Arnaud, R.; Lemaire, J. Isomérisation photosensibilisée par des colorants et photoréduction de l'azobenzène en solution. II. *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, *52* (10), 1858–1867. <https://doi.org/10.1139/v74-265>.
- (5) Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. *O*-Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (51), 20597–20600. <https://doi.org/10.1021/ja310323y>.
- (6) Crecca, C. R.; Roitberg, A. E. Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (26), 8188–8203. <https://doi.org/10.1021/jp057413c>.
- (7) Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; McCarty, C. G. Uncatalyzed Syn-Anti Isomerization of Imines, Oxime Ethers, and Haloimines¹. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88* (12), 2775–2786. <https://doi.org/10.1021/ja00964a029>.
- (8) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825. <https://doi.org/10.1039/C1CS15179G>.

- (9) Magee, J. L.; Shand, W.; Eyring, H. Non-Adiabatic Reactions. Rotation about the Double Bond *. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63* (3), 677–688. <https://doi.org/10.1021/ja01848a012>.
- (10) Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research. *Chemistry of Materials* **1993**, *5* (4), 403–411. <https://doi.org/10.1021/cm00028a003>.
- (11) Lamarre, L.; Sung, C. S. P. Studies of Physical Aging and Molecular Motion by Azochromophoric Labels Attached to the Main Chains of Amorphous Polymers. *Macromolecules* **1983**, *16* (11), 1729–1736. <https://doi.org/10.1021/ma00245a009>.
- (12) Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. Photochemistry in Polymer Solids: 12. Effects of Main-Chain Structures and Formation of Hydrogen Bonds on Photoisomerization of Azobenzene in Various Polymer Films. *Polymer* **1993**, *34* (19), 4140–4145. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90680-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90680-9).
- (13) Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. Photochemistry in Polymer Solids. 11. The Effects of the Size of Reaction Groups and the Mode of Photoisomerization on Photochromic Reactions in Polycarbonate Film. *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2907–2911. <https://doi.org/10.1021/ma00010a042>.
- (14) Victor, J. G.; Torkelson, J. M. On Measuring the Distribution of Local Free Volume in Glassy Polymers by Photochromic and Fluorescence Techniques. *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2241–2250. <https://doi.org/10.1021/ma00175a032>.
- (15) Garrot, D.; Lassailly, Y.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Peretti, J. Real-Time near-Field Imaging of Photoinduced Matter Motion in Thin Solid Films Containing Azobenzene Derivatives. *Applied Physics Letters* **2009**, *94* (3), 033303. <https://doi.org/10.1063/1.3073742>.
- (16) Ichimura, K.; Suzuki, Y.; Seki, T.; Hosoki, A.; Aoki, K. Reversible Change in Alignment Mode of Nematic Liquid Crystals Regulated Photochemically by Command Surfaces Modified with an Azobenzene Monolayer. *Langmuir* **1988**, *4* (5), 1214–1216. <https://doi.org/10.1021/la00083a030>.
- (17) Neporent, B. S.; Stolbova, O. V. Reversible Orientation Photodichroism in Viscous Solutions of Complex Organic Substances. *Optics and Spectroscopy* **1963**, *14*, 331.
- (18) Pedersen, T. G.; Ramanujam, P. S.; Johansen, P. M.; Hvilsted, S. Quantum Theory and Experimental Studies of Absorption Spectra and Photoisomerization of Azobenzene Polymers. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15* (11), 2721. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.002721>.
- (19) Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. Polarization Holography 2: Polarization Holographic Gratings in Photoanisotropic Materials with and without Intrinsic Birefringence. *Applied Optics* **1984**, *23* (24), 4588. <https://doi.org/10.1364/AO.23.004588>.
- (20) Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. Polarization Holography 1: A New High-Efficiency Organic Material with Reversible Photoinduced Birefringence. *Applied Optics* **1984**, *23* (23), 4309. <https://doi.org/10.1364/AO.23.004309>.
- (21) Gibbons, W. M.; Shannon, P. J.; Sun, S. T.; Swetlin, B. J. Surface-Mediated Alignment of Nematic Liquid Crystals with Polarized Laser Light. *Nature* **1991**, *351* (6321), 49.
- (22) Ouskova, E.; Vergara, R.; Hwang, J.; Roberts, D.; Steeves, D. M.; Kimball, B. R.; Tabiryan, N. Dual-Function Reversible/Irreversible Photoalignment Material. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *267*, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.174>.
- (23) Serak, S.; Bunning, T.; Tabiryan, N. Ultrafast Photoalignment: Recording a Lens in a Nanosecond. *Crystals* **2017**, *7* (11), 338. <https://doi.org/10.3390/cryst7110338>.

- (24) De Sio, L.; Ouskova, E.; Lloyd, P.; Vergara, R.; Tabiryan, N.; Bunning, T. J. Light-Addressable Liquid Crystal Polymer Dispersed Liquid Crystal. *Optical Materials Express* **2017**, *7* (5), 1581. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001581>.
- (25) De Sio, L.; Roberts, D. E.; Liao, Z.; Hwang, J.; Tabiryan, N.; Steeves, D. M.; Kimball, B. R. Beam Shaping Diffractive Wave Plates [Invited]. *Applied Optics* **2018**, *57* (1), A118. <https://doi.org/10.1364/AO.57.00A118>.
- (26) Angelini, A.; Pirani, F.; Frascella, F.; Ricciardi, S.; Descrovi, E. Light-Driven Liquid Microlenses; García-Blanco, S. M., Nunzi Conti, G., Eds.; San Francisco, California, United States, 2017; p 1010612. <https://doi.org/10.1117/12.2250988>.
- (27) Angelini, A.; Pirani, F.; Frascella, F.; Descrovi, E. Reconfigurable Elastomeric Graded-Index Optical Elements Controlled by Light. *Light: Science & Applications* **2018**, *7* (1). <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0005-1>.
- (28) Shteyner, E. A.; Srivastava, A. K.; Chigrinov, V. G.; Kwok, H.-S.; Afanasyev, A. D. Submicron-Scale Liquid Crystal Photo-Alignment. *Soft Matter* **2013**, *9* (21), 5160. <https://doi.org/10.1039/c3sm50498k>.
- (29) Kim, D. Y.; Tripathy, S. K.; Li, L.; Kumar, J. Laser-induced Holographic Surface Relief Gratings on Nonlinear Optical Polymer Films. *Applied Physics Letter* **1995**, *66*, 1166.
- (30) Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. Optically Induced Surface Gratings on Azoaromatic Polymer Films. *Applied Physics Letters* **1995**, *66* (2), 136–138. <https://doi.org/10.1063/1.113541>.
- (31) Oscurato, S. L.; Salvatore, M.; Maddalena, P.; Ambrosio, A. From Nanoscopic to Macroscopic Photo-Driven Motion in Azobenzene-Containing Materials. *Nanophotonics* **2018**, *7* (8), 1387–1422. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0040>.
- (32) Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (21), 8836–8842. <https://doi.org/10.1021/jp953300p>.
- (33) Kim, D. Y.; Lee, T.-S.; Wang, X.; Jiang, X.; Li, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. Photofabrication of Surface Relief Gratings on Azobenzene Polymer Films; Andrews, M. P., Ed.; San Jose, CA, 1997; pp 195–204. <https://doi.org/10.1117/12.264181>.
- (34) Helgert, M.; Wenke, L.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. Surface Relief Measurements in Side-Chain Azobenzene Polyesters with Different Substituents: *Applied Physics B* **2001**, *72* (4), 429–433. <https://doi.org/10.1007/s003400100530>.
- (35) Darracq, B.; Chaput, F.; Lahlil, K.; Lévy, Y.; Boilot, J.-P. Photoinscription of Surface Relief Gratings on Azo-Hybrid Gels. *Advanced Materials* **1998**, *10* (14), 1133–1136. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199810\)10:14<1133::AID-ADMA1133>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:14<1133::AID-ADMA1133>3.0.CO;2-F).
- (36) Fabbri, F.; Garrot, D.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Lassailly, Y.; Peretti, J. Evidence of Two Distinct Mechanisms Driving Photoinduced Matter Motion in Thin Films Containing Azobenzene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (6), 1363–1367. <https://doi.org/10.1021/jp110567z>.
- (37) Fukuda, T.; Matsuda, H.; Shiraga, T.; Kimura, T.; Kato, M.; Viswanathan, N. K.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. Photofabrication of Surface Relief Grating on Films of Azobenzene Polymer with Different Dye Functionalization. *Macromolecules* **2000**, *33* (11), 4220–4225. <https://doi.org/10.1021/ma991803d>.
- (38) Fabbri, F.; Lassailly, Y.; Monaco, S.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Peretti, J. Kinetics of Photoinduced Matter Transport Driven by Intensity and Polarization in Thin Films Containing Azobenzene. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (11), 115440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115440>.

- (39) Garrot, D. Etude Par Microscopie En Champ Proche Des Phénomènes de Migration de Matière Photo-Induite Dans Les Matériaux Photochromiques., Ecole polytechnique, 2006.
- (40) Viswanathan, N. K.; Balasubramanian, S.; Li, L.; Tripathy, S. K.; Kumar, J. A Detailed Investigation of the Polarization-Dependent Surface-Relief-Grating Formation Process on Azo Polymer Films. *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, *38* (Part 1, No. 10), 5928–5937. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5928>.
- (41) Yang, K.; Yang, S.; Wang, X.; Kumar, J. Enhancing the Inscription Rate of Surface Relief Gratings with an Incoherent Assisting Light Beam. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (22), 4517–4519. <https://doi.org/10.1063/1.1757643>.
- (42) Itoh, M.; Harada, K.; Kamemaru, S.; Yatagai, T. Holographic Recording on Azo-Benzene Functionalized Polymer Film. *Japanese Journal of Applied Physics* **2004**, *43* (7B), 4968–4971. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.4968>.
- (43) Jiang, X. L.; Li, L.; Kumar, J.; Kim, D. Y.; Shivshankar, V.; Tripathy, S. K. Polarization Dependent Recordings of Surface Relief Gratings on Azobenzene Containing Polymer Films. *Applied Physics Letters* **1996**, *68* (19), 2618–2620. <https://doi.org/10.1063/1.116200>.
- (44) Lefin, P.; Fiorini, C.; Nunzi, J.-M. Anisotropy of the Photo-Induced Translation Diffusion of Azobenzene Dyes in Polymer Matrices. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A* **1998**, *7* (1), 71–82. <https://doi.org/10.1088/0963-9659/7/1/011>.
- (45) Barada, D.; Fukuda, T.; Itoh, M.; Yatagai, T. Numerical Analysis of Photoinduced Surface Relief Grating Formation by Particle Method. *Optical Review* **2005**, *12* (4), 271–273. <https://doi.org/10.1007/s10043-005-0271-z>.
- (46) Landraud, N.; Peretti, J.; Chaput, F.; Lampel, G.; Boilot, J.-P.; Lahlil, K.; Safarov, V. I. Near-Field Optical Patterning on Azo-Hybrid Sol–Gel Films. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (27), 4562–4564. <https://doi.org/10.1063/1.1428627>.
- (47) Mechau, N.; Saphiannikova, M.; Neher, D. Dielectric and Mechanical Properties of Azobenzene Polymer Layers under Visible and Ultraviolet Irradiation. *Macromolecules* **2005**, *38* (9), 3894–3902. <https://doi.org/10.1021/ma0479316>.
- (48) Karageorgiev, P.; Neher, D.; Schulz, B.; Stiller, B.; Pietsch, U.; Giersig, M.; Brehmer, L. From Anisotropic Photo-Fluidity towards Nanomanipulation in the Optical near-Field. *Nature Materials* **2005**, *4* (9), 699–703. <https://doi.org/10.1038/nmat1459>.
- (49) Vapaavuori, J.; Mahimwalla, Z.; Chromik, R. R.; Kaivola, M.; Priimagi, A.; Barrett, C. J. Nanoindentation Study of Light-Induced Softening of Supramolecular and Covalently Functionalized Azo Polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (16), 2806. <https://doi.org/10.1039/c3tc30246f>.
- (50) Harrison, J. M.; Goldbaum, D.; Corkery, T. C.; Barrett, C. J.; Chromik, R. R. Nanoindentation Studies to Separate Thermal and Optical Effects in Photo-Softening of Azo Polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (5), 995–1003. <https://doi.org/10.1039/C4TC02336F>.
- (51) Sorelli, L.; Fabbri, F.; Frech-Baronet, J.; Vu, A.-D.; Fafard, M.; Gacoin, T.; Lahlil, K.; Martinelli, L.; Lassailly, Y.; Peretti, J. A Closer Look at the Light-Induced Changes in the Mechanical Properties of Azobenzene-Containing Polymers by Statistical Nanoindentation. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (42), 11055–11065. <https://doi.org/10.1039/C5TC01917F>.
- (52) Zhao, Y.; Lu, Q.; Li, M.; Li, X. Anisotropic Wetting Characteristics on Submicrometer-Scale Periodic Grooved Surface. *Langmuir* **2007**, *23* (11), 6212–6217. <https://doi.org/10.1021/la0702077>.

- (53) Kusumaatmaja, H.; Vrancken, R. J.; Bastiaansen, C. W. M.; Yeomans, J. M. Anisotropic Drop Morphologies on Corrugated Surfaces. *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7299–7308. <https://doi.org/10.1021/la800649a>.
- (54) Chen, Y.; He, B.; Lee, J.; Patankar, N. A. Anisotropy in the Wetting of Rough Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *281* (2), 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.038>.
- (55) Li, W.; Fang, G.; Li, Y.; Qiao, G. Anisotropic Wetting Behavior Arising from Superhydrophobic Surfaces: Parallel Grooved Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (24), 7234–7243. <https://doi.org/10.1021/jp712019y>.
- (56) Baac, H.; Lee, J.-H.; Seo, J.-M.; Park, T. H.; Chung, H.; Lee, S.-D.; Kim, S. J. Submicron-Scale Topographical Control of Cell Growth Using Holographic Surface Relief Grating. *Materials Science and Engineering: C* **2004**, *24* (1–2), 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.009>.
- (57) Barillé, R.; Janik, R.; Kucharski, S.; Eyer, J.; Letournel, F. Photo-Responsive Polymer with Erasable and Reconfigurable Micro- and Nano-Patterns: An in Vitro Study for Neuron Guidance. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *88* (1), 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.06.005>.
- (58) Rianna, C.; Calabuig, A.; Ventre, M.; Cavalli, S.; Pagliarulo, V.; Grilli, S.; Ferraro, P.; Netti, P. A. Reversible Holographic Patterns on Azopolymers for Guiding Cell Adhesion and Orientation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (31), 16984–16991. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02080>.
- (59) Rianna, C.; Ventre, M.; Cavalli, S.; Radmacher, M.; Netti, P. A. Micropatterned Azopolymer Surfaces Modulate Cell Mechanics and Cytoskeleton Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (38), 21503–21510. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06693>.
- (60) Rocha, L.; Păiuș, C.-M.; Luca-Raicu, A.; Resmerita, E.; Rusu, A.; Moleavin, I.-A.; Hamel, M.; Branza-Nichita, N.; Hurduc, N. Azobenzene Based Polymers as Photoactive Supports and Micellar Structures for Applications in Biology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, *291*, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.06.018>.
- (61) Rianna, C.; Rossano, L.; Kollarigowda, R. H.; Formiggini, F.; Cavalli, S.; Ventre, M.; Netti, P. A. Spatio-Temporal Control of Dynamic Topographic Patterns on Azopolymers for Cell Culture Applications. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (42), 7572–7580. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602577>.
- (62) Fedele, C.; De Gregorio, M.; Netti, P. A.; Cavalli, S.; Attanasio, C. Azopolymer Photopatterning for Directional Control of Angiogenesis. *Acta Biomaterialia* **2017**, *63*, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.09.022>.
- (63) Hurduc, N.; Macovei, A.; Paius, C.; Raicu, A.; Moleavin, I.; Branza-Nichita, N.; Hamel, M.; Rocha, L. Azo-Polysiloxanes as New Supports for Cell Cultures. *Materials Science and Engineering: C* **2013**, *33* (4), 2440–2445. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.012>.
- (64) Fedele, C.; Netti, P. A.; Cavalli, S. Azobenzene-Based Polymers: Emerging Applications as Cell Culture Platforms. *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 990–995. <https://doi.org/10.1039/C8BM00019K>.
- (65) Flemming, R. G.; Murphy, C. J.; Abrams, G. A.; Goodman, S. L.; Nealey, P. F. Effects of Synthetic Micro- and Nano-Structured Surfaces on Cell Behavior. *Biomaterials* **1999**, *20* (6), 573–588. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00209-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00209-9).
- (66) Bettinger, C. J.; Langer, R.; Borenstein, J. T. Engineering Substrate Topography at the Micro- and Nanoscale to Control Cell Function. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (30), 5406–5415. <https://doi.org/10.1002/anie.200805179>.

- (67) Goldenberg, L. M.; Kulikovsky, L.; Kulikovska, O.; Stumpe, J. Extremely High Patterning Efficiency in Easily Made Azobenzene-Containing Polymer Films. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (34), 6103. <https://doi.org/10.1039/b912121h>.
- (68) Goldenberg, L. M.; Kulikovsky, L.; Kulikovska, O.; Stumpe, J. New Materials with Detachable Azobenzene: Effective, Colourless and Extremely Stable Surface Relief Gratings. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (43), 8068. <https://doi.org/10.1039/b918130j>.
- (69) Guo, M.; Xu, Z.; Wang, X. Photofabrication of Two-Dimensional Quasi-Crystal Patterns on UV-Curable Molecular Azo Glass Films. *Langmuir* **2008**, *24* (6), 2740–2745. <https://doi.org/10.1021/la703091x>.
- (70) Gauthier, R. C.; Mnaymneh, K. Photonic Band Gap Properties of 12-Fold Quasi-Crystal Determined through FDTD Analysis. *Optics Express* **2005**, *13* (6), 1985. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001985>.
- (71) Gritsai, Y.; Goldenberg, L. M.; Kulikovska, O.; Stumpe, J. 3D Structures Using Surface Relief Gratings of Azobenzene Materials. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2008**, *10* (12), 125304. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/10/12/125304>.
- (72) Grosjean, T.; Courjon, D. Photopolymers as Vectorial Sensors of the Electric Field. *Optics Express* **2006**, *14* (6), 2203. <https://doi.org/10.1364/OE.14.002203>.
- (73) Lee, S.; Jeong, Y.-C.; Park, J.-K. Facile Fabrication of Close-Packed Microlens Arrays Using Photoinduced Surface Relief Structures as Templates. *Optics Express* **2007**, *15* (22), 14550. <https://doi.org/10.1364/OE.15.014550>.
- (74) Sabat, R. G. Superimposed Surface-Relief Diffraction Grating Holographic Lenses on Azo-Polymer Films. *Optics Express* **2013**, *21* (7), 8711. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008711>.
- (75) Galarreta, B. C.; Rugar, I.; Young, A.; Lagugné-Labarthe, F. Mapping Hot-Spots in Hexagonal Arrays of Metallic Nanotriangles with Azobenzene Polymer Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (31), 15318–15323. <https://doi.org/10.1021/jp204402f>.
- (76) Hubert, C.; Romyantseva, A.; Lerondel, G.; Grand, J.; Kostcheev, S.; Billot, L.; Vial, A.; Bachelot, R.; Royer, P.; Chang, S.; et al. Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures. *Nano Lett.* **2005**, *5* (4), 615–619. <https://doi.org/10.1021/nl047956i>.
- (77) Hubert, C.; Bachelot, R.; Plain, J.; Kostcheev, S.; Lerondel, G.; Juan, M.; Royer, P.; Zou, S.; Schatz, G. C.; Wiederrecht, G. P.; et al. Near-Field Polarization Effects in Molecular-Motion-Induced Photochemical Imaging. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (11), 4111–4116. <https://doi.org/10.1021/jp7096263>.
- (78) Juan, M. L.; Plain, J.; Bachelot, R.; Royer, P.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P. Multiscale Model for Photoinduced Molecular Motion in Azo Polymers. *ACS Nano* **2009**, *3* (6), 1573–1579. <https://doi.org/10.1021/nn900262e>.
- (79) Juan, M. L.; Plain, J.; Bachelot, R.; Vial, A.; Royer, P.; Gray, S. K.; Montgomery, J. M.; Wiederrecht, G. P. Plasmonic Electromagnetic Hot Spots Temporally Addressed by Photoinduced Molecular Displacement[†]. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (16), 4647–4651. <https://doi.org/10.1021/jp8114435>.
- (80) König, T.; Goldenberg, L. M.; Kulikovska, O.; Kulikovsky, L.; Stumpe, J.; Santer, S. Reversible Structuring of Photosensitive Polymer Films by Surface Plasmon near Field Radiation. *Soft Matter* **2011**, *7* (9), 4174–4178.
- (81) König, T.; Nataraja Sekhar, Y.; Santer, S. Surface Plasmon Nanolithography: Impact of Dynamically Varying near-Field Boundary Conditions at the Air–Polymer

- Interface. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (13), 5945. <https://doi.org/10.1039/c2jm15864g>.
- (82) Kim, M.; Huh, J.-H.; Lee, J.; Woo, H. J.; Kim, K.; Jung, D.-W.; Yi, G.-R.; Jeong, M. S.; Lee, S.; Song, Y. J. Photofluidic Near-Field Mapping of Electric-Field Resonance in Plasmonic Metasurface Assembled with Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (16), 3745–3751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01307>.
- (83) Zhang, Y.; Demesy, G.; Haggui, M.; Gérard, D.; Béal, J.; Dodson, S.; Xiong, Q.; Plain, J.; Bonod, N.; Bachelot, R. Nanoscale Switching of Near-Infrared Hot Spots in Plasmonic Oligomers Probed by Two-Photon Absorption in Photopolymers. *ACS Photonics* **2018**, *5* (3), 918–928. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01164>.
- (84) Kogelnik, H.; Shank, C. V. Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback Lasers. *Journal of Applied Physics* **1972**, *43* (5), 2327–2335. <https://doi.org/10.1063/1.1661499>.
- (85) Matsui, T.; Ozaki, M.; Yoshino, K.; Kajzar, F. Fabrication of Flexible Distributed Feedback Laser Using Photoinduced Surface Relief Grating on Azo-Polymer Film as a Template. *Japanese Journal of Applied Physics* **2002**, *41* (Part 2, No. 12A), L1386–L1388. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.L1386>.
- (86) Ubukata, T.; Isoshima, T.; Hara, M. Wavelength-Programmable Organic Distributed-Feedback Laser Based on a Photoassisted Polymer-Migration System. *Advanced Materials* **2005**, *17* (13), 1630–1633. <https://doi.org/10.1002/adma.200402080>.
- (87) Goldenberg, L. M.; Lisinetskii, V.; Gritsai, Y.; Stumpe, J.; Schrader, S. Single Step Optical Fabrication of a DFB Laser Device in Fluorescent Azobenzene-Containing Materials. *Advanced Materials* **2012**, *24* (25), 3339–3343. <https://doi.org/10.1002/adma.201200698>.
- (88) Goldenberg, L. M.; Lisinetskii, V.; Gritsai, Y.; Stumpe, J.; Schrader, S. Single Step Optical Fabrication of a DFB Laser Device in Fluorescent Azobenzene-Containing Materials. *Advanced Materials* **2012**, *24* (25), 3339–3343. <https://doi.org/10.1002/adma.201200698>.
- (89) Goldenberg, L. M.; Lisinetskii, V.; Schrader, S. Azobenzene Lasers Tuned Over a 200 Nm Range. *Advanced Optical Materials* **2013**, *1* (7), 527–533. <https://doi.org/10.1002/adom.201300195>.
- (90) Stockermans, R. J.; Rochon, P. L. Narrow-Band Resonant Grating Waveguide Filters Constructed with Azobenzene Polymers. *Applied Optics* **1999**, *38* (17), 3714. <https://doi.org/10.1364/AO.38.003714>.
- (91) Kang, J.-W.; Kim, M.-J.; Kim, J.-P.; Yoo, S.-J.; Lee, J.-S.; Kim, D. Y.; Kim, J.-J. Polymeric Wavelength Filters Fabricated Using Holographic Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Films. *Applied Physics Letters* **2003**, *82* (22), 3823–3825. <https://doi.org/10.1063/1.1579847>.
- (92) Lausten, R.; Rochon, P.; Ivanov, M.; Cheben, P.; Janz, S.; Desjardins, P.; Ripmeester, J.; Siebert, T.; Stolow, A. Optically Reconfigurable Azobenzene Polymer-Based Fiber Bragg Filter. *Applied Optics* **2005**, *44* (33), 7039. <https://doi.org/10.1364/AO.44.007039>.
- (93) Alasaarela, T.; Zheng, D.; Huang, L.; Priimagi, A.; Bai, B.; Tervonen, A.; Honkanen, S.; Kuittinen, M.; Turunen, J. Single-Layer One-Dimensional Nonpolarizing Guided-Mode Resonance Filters under Normal Incidence. *Optics Letters* **2011**, *36* (13), 2411. <https://doi.org/10.1364/OL.36.002411>.
- (94) Jeong, S. M.; Araoka, F.; Machida, Y.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Nishimura, S.; Suzuki, G. Enhancement of Light Extraction from Organic Light-Emitting Diodes with Two-Dimensional Hexagonally Nanoimprinted Periodic

- Structures Using Sequential Surface Relief Grating. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47* (6), 4566–4571. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.4566>.
- (95) Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Kwon, S.-S.; Jo, J.; Kim, J.; Lee, T.; Kim, D.-Y. Surface Relief Gratings on Poly(3-Hexylthiophene) and Fullerene Blends for Efficient Organic Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (17), 173509. <https://doi.org/10.1063/1.2802561>.
- (96) Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Jo, J.; Oh, S.-H.; Kim, J.; Kim, D.-Y. Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18* (24), 3956–3963. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800683>.
- (97) Cocoyer, C.; Rocha, L.; Sicot, L.; Geffroy, B.; de Bettignies, R.; Sentin, C.; Fiorini-Debuisschert, C.; Raimond, P. Implementation of Submicrometric Periodic Surface Structures toward Improvement of Organic-Solar-Cell Performances. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (13), 133108. <https://doi.org/10.1063/1.2188600>.
- (98) Yang, S.; Yang, K.; Niu, L.; Nagarajan, R.; Bian, S.; Jain, A. K.; Kumar, J. Patterning of Substrates Using Surface Relief Structures on an Azobenzene-Functionalized Polymer Film. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (8), 693–696. <https://doi.org/10.1002/adma.200306537>.
- (99) Kravchenko, A.; Shevchenko, A.; Ovchinnikov, V.; Priimagi, A.; Kaivola, M. Optical Interference Lithography Using Azobenzene-Functionalized Polymers for Micro- and Nanopatterning of Silicon. *Advanced Materials* **2011**, *23* (36), 4174–4177. <https://doi.org/10.1002/adma.201101888>.
- (100) Kravchenko, A.; Shevchenko, A.; Grahn, P.; Ovchinnikov, V.; Kaivola, M. Photolithographic Periodic Patterning of Gold Using Azobenzene-Functionalized Polymers. *Thin Solid Films* **2013**, *540*, 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.156>.
- (101) Kravchenko, A.; Shevchenko, A.; Ovchinnikov, V.; Grahn, P.; Kaivola, M. Fabrication and Characterization of a Large-Area Metal Nano-Grid Wave Plate. *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (3), 033111. <https://doi.org/10.1063/1.4813756>.
- (102) Kim, S.-S.; Chun, C.; Hong, J.-C.; Kim, D.-Y. Well-Ordered TiO₂ Nanostructures Fabricated Using Surface Relief Gratings on Polymer Films. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (4), 370–375. <https://doi.org/10.1039/B512104C>.
- (103) Kim, M.; Kang, B.; Yang, S.; Drew, C.; Samuelson, L. A.; Kumar, J. Facile Patterning of Periodic Arrays of Metal Oxides. *Advanced Materials* **2006**, *18* (12), 1622–1626. <https://doi.org/10.1002/adma.200502690>.
- (104) Moerland, R. J.; Koskela, J. E.; Kravchenko, A.; Simberg, M.; van der Vegte, S.; Kaivola, M.; Priimagi, A.; Ras, R. H. A. Large-Area Arrays of Three-Dimensional Plasmonic Subwavelength-Sized Structures from Azopolymer Surface-Relief Gratings. *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (1), 74–80. <https://doi.org/10.1039/C3MH00008G>.
- (105) Li, Y.; He, Y.; Tong, X.; Wang, X. Photoinduced Deformation of Amphiphilic Azo Polymer Colloidal Spheres. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (8), 2402–2403. <https://doi.org/10.1021/ja0424981>.
- (106) Li, Y.; He, Y.; Tong, X.; Wang, X. Stretching Effect of Linearly Polarized Ar + Laser Single-Beam on Azo Polymer Colloidal Spheres. *Langmuir* **2006**, *22* (5), 2288–2291. <https://doi.org/10.1021/la052884b>.
- (107) Li, J.; Chen, L.; Xu, J.; Wang, K.; Wang, X.; He, X.; Dong, H.; Lin, S.; Zhu, J. Photoguided Shape Deformation of Azobenzene-Containing Polymer Microparticles. *Langmuir* **2015**, *31* (48), 13094–13100. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03610>.

- (108) Zhou, X.; Du, Y.; Wang, X. Azo Polymer Janus Particles and Their Photoinduced, Symmetry-Breaking Deformation. *ACS Macro Letters* **2016**, *5* (2), 234–237. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00932>.
- (109) Ohdaira, Y.; Ikeda, Y.; Oka, H.; Shinbo, K. Optically Reversible Deformation of Azobenzene Particles Prepared by a Colloidal Method. *Journal of Applied Physics* **2019**, *125* (10), 103104. <https://doi.org/10.1063/1.5086954>.
- (110) Lee, S.; Shin, J.; Lee, Y.-H.; Park, J.-K. Fabrication of the Funnel-Shaped Three-Dimensional Plasmonic Tip Arrays by Directional Photofluidization Lithography. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7175–7184. <https://doi.org/10.1021/nn1017507>.
- (111) Liu, B.; He, Y.; Fan, P.; Wang, X. Azo Polymer Microspherical Cap Array: Soft-Lithographic Fabrication and Photoinduced Shape Deformation Behavior. *Langmuir* **2007**, *23* (22), 11266–11272. <https://doi.org/10.1021/la7016402>.
- (112) Wang, W.; Du, C.; Wang, X.; He, X.; Lin, J.; Li, L.; Lin, S. Directional Photomanipulation of Breath Figure Arrays. *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (45), 12312–12315. <https://doi.org/10.1002/ange.201407230>.
- (113) Wang, W.; Yao, Y.; Luo, T.; Chen, L.; Lin, J.; Li, L.; Lin, S. Deterministic Reshaping of Breath Figure Arrays by Directional Photomanipulation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (4), 4223–4230. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14024>.
- (114) Wang, W.; Shen, D.; Li, X.; Yao, Y.; Lin, J.; Wang, A.; Yu, J.; Wang, Z. L.; Hong, S. W.; Lin, Z.; et al. Light-Driven Shape-Memory Porous Films with Precisely Controlled Dimensions. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (8), 2139–2143. <https://doi.org/10.1002/anie.201712100>.
- (115) Kong, X.; Wang, X.; Luo, T.; Yao, Y.; Li, L.; Lin, S. Photomanipulated Architecture and Patterning of Azopolymer Array. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (22), 19345–19353. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04273>.
- (116) Choi, J.; Kang, H. S.; Jo, W.; Kim, S.-H.; Jung, Y. S.; Kim, H.-T. Photo-Reconfigurable Azopolymer Etch Mask: Photofluidization-Driven Reconfiguration and Edge Rectangularization. *Small* **2018**, *14* (11), 1703250. <https://doi.org/10.1002/sml.201703250>.
- (117) Kang, H. S.; Lee, S.; Park, J.-K. Monolithic, Hierarchical Surface Reliefs by Holographic Photofluidization of Azopolymer Arrays: Direct Visualization of Polymeric Flows. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (23), 4412–4422. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101203>.
- (118) Lee, S.; Kang, H. S.; Park, J.-K. High-Resolution Patterning of Various Large-Area, Highly Ordered Structural Motifs by Directional Photofluidization Lithography: Sub-30-Nm Line, Ellipsoid, Rectangle, and Circle Arrays. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (10), 1770–1778. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001927>.
- (119) Pirani, F.; Angelini, A.; Frascella, F.; Descrovi, E. Reversible Shaping of Microwells by Polarized Light Irradiation. *International Journal of Polymer Science* **2017**, *2017*, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2017/6812619>.
- (120) Lee, S.-A.; Kang, H. S.; Park, J.-K.; Lee, S. Vertically Oriented, Three-Dimensionally Tapered Deep-Subwavelength Metallic Nanohole Arrays Developed by Photofluidization Lithography. *Advanced Materials* **2014**, *26* (44), 7521–7528. <https://doi.org/10.1002/adma.201403098>.
- (121) Gritsai, Y.; Goldenberg, L. M.; Stumpe, J. Efficient Single-Beam Light Manipulation of 3D Microstructures in Azobenzene-Containing Materials. *Optics Express* **2011**, *19* (19), 18687. <https://doi.org/10.1364/OE.19.018687>.
- (122) Pirani, F.; Angelini, A.; Frascella, F.; Rizzo, R.; Ricciardi, S.; Descrovi, E. Light-Driven Reversible Shaping of Individual Azopolymeric Micro-Pillars. *Scientific Reports* **2016**, *6* (1). <https://doi.org/10.1038/srep31702>.

- (123) Lee, S.; Kang, H. S.; Ambrosio, A.; Park, J.-K.; Marrucci, L. Directional Superficial Photofluidization for Deterministic Shaping of Complex 3D Architectures. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (15), 8209–8217. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01108>.
- (124) Kang, H. S.; Lee, S.; Choi, J.; Lee, H.; Park, J.-K.; Kim, H.-T. Light-Induced Surface Patterning of Silica. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9837–9848. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03946>.
- (125) Choi, J.; Jo, W.; Lee, S. Y.; Jung, Y. S.; Kim, S.-H.; Kim, H.-T. Flexible and Robust Superomniphobic Surfaces Created by Localized Photofluidization of Azopolymer Pillars. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 7821–7828. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01783>.
- (126) Oscurato, S. L.; Borbone, F.; Maddalena, P.; Ambrosio, A. Light-Driven Wettability Tailoring of Azopolymer Surfaces with Reconfigured Three-Dimensional Posts. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (35), 30133–30142. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08025>.
- (127) Pirani, F.; Angelini, A.; Ricciardi, S.; Frascella, F.; Descrovi, E. Laser-Induced Anisotropic Wettability on Azopolymeric Micro-Structures. *Applied Physics Letters* **2017**, *110* (10), 101603. <https://doi.org/10.1063/1.4978260>.
- (128) Gao, F.; Yao, Y.; Wang, W.; Wang, X.; Li, L.; Zhuang, Q.; Lin, S. Light-Driven Transformation of Bio-Inspired Superhydrophobic Structure via Reconfigurable PAzoMA Microarrays: From Lotus Leaf to Rice Leaf. *Macromolecules* **2018**, *51* (7), 2742–2749. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00059>.
- (129) Pennacchio, F. A.; Fedele, C.; De Martino, S.; Cavalli, S.; Vecchione, R.; Netti, P. A. Three-Dimensional Microstructured Azobenzene-Containing Gelatin as a Photoactuable Cell Confining System. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (1), 91–97. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13176>.
- (130) Choi, J.; Cho, W.; Jung, Y. S.; Kang, H. S.; Kim, H.-T. Direct Fabrication of Micro/Nano-Patterned Surfaces by Vertical-Directional Photofluidization of Azobenzene Materials. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1320–1327. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05934>.
- (131) Lambeth, R. H.; Park, J.; Liao, H.; Shir, D. J.; Jeon, S.; Rogers, J. A.; Moore, J. S. Proximity Field Nanopatterning of Azopolymer Thin Films. *Nanotechnology* **2010**, *21* (16), 165301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/16/165301>.
- (132) Probst, C.; Meichner, C.; Kreger, K.; Kador, L.; Neuber, C.; Schmidt, H.-W. Athermal Azobenzene-Based Nanoimprint Lithography. *Advanced Materials* **2016**, *28* (13), 2624–2628. <https://doi.org/10.1002/adma.201505552>.
- (133) Inoue, N.; Nozue, M.; Yamane, O.; Umegaki, S. Driving Force for Formation of a Surface Relief Grating on an Azobenzene-Containing Polymer. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104* (2), 023106. <https://doi.org/10.1063/1.2959336>.
- (134) Yang, K.; Yang, S.; Kumar, J. Formation Mechanism of Surface Relief Structures on Amorphous Azopolymer Films. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (16), 165204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.165204>.
- (135) Kumar, J.; Li, L.; Jiang, X. L.; Kim, D.-Y.; Lee, T. S.; Tripathy, S. Gradient Force: The Mechanism for Surface Relief Grating Formation in Azobenzene Functionalized Polymers. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72* (17), 2096–2098. <https://doi.org/10.1063/1.121287>.

II. Etude de la photo-déformation de réseaux actifs micro et nanométriques.

Sommaire

II. Etude de la photo-déformation de réseaux actifs micro et nanométriques.	46
2.1. Description du matériau photo-actif, le PMMA-DR1.....	47
2.2. Structuration des réseaux par technique d'embossage en phase liquide.....	48
2.2.1. <i>Embossage en phase liquide</i>	48
2.2.2. <i>Caractérisation des répliques photo-actives</i>	49
2.2.3. <i>Diversité des motifs d'embossages</i>	54
2.2.4. <i>Conclusions</i>	57
2.3. Etude des déformations photo-induites sur les réseaux de micro- et nano-piliers	57
2.3.1. <i>Influence des paramètres d'illumination sur la déformation des motifs</i>	57
2.3.2. <i>Comparaison des déformations pour des réseaux micro- et nanométriques</i>	65
2.3.3. <i>Conclusion</i>	67
2.4. Elaboration des structures hybrides or/PMMA-DR1	68
2.4.1. <i>Evaporation sous vide</i>	68
2.4.2. <i>Dépôt d'or sur des piliers micrométriques</i>	70
2.4.3. <i>Dépôt d'or sur des piliers nanométriques</i>	71
2.5. Déformations des réseaux recouverts d'or	73
2.5.1. <i>Déformation photo-induite des motifs micrométriques</i>	73
2.5.2. <i>Réversibilité de la déformation</i>	74
2.5.3. <i>Déformation photo-induite des motifs nanométriques</i>	75
2.6. Conclusions sur les photo-déformations des réseaux	77
Bibliographie	78

2.1. Description du matériau photo-actif, le PMMA-DR1

Le matériau photo-actif que nous avons sélectionné est le Poly-(méthyl-méthacrylate)-co-(Disperse red 1 méthacrylate)ⁱ, ou PMMA-DR1 (Figure II.19). Il s'agit d'un polymère où les molécules de Disperse Red 1 (DR1) sont greffées de façon covalente à la chaîne principale, avec un taux de 15% molaire. Le DR1 est une molécule push-pull avec un groupement électroattracteur (NO_2) et un groupement électrodonneur ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$) de part et d'autre des cycles benzéniques.

Ce photochrome, de la famille des pseudo-stillbènes, présente un spectre d'absorption dont les contributions de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des deux isomères se recoupent en bande unique, vers 490 nm (Figure II.19). Ce recouvrement permet, avec une seule longueur d'onde, de réaliser des transitions *trans-cis-trans* successives, et ceci un grand nombre de fois. La migration de matière photo-induite est particulièrement efficace dans le cas de molécules DR1 greffées sur un polymère tel que le PMMA¹⁻³.

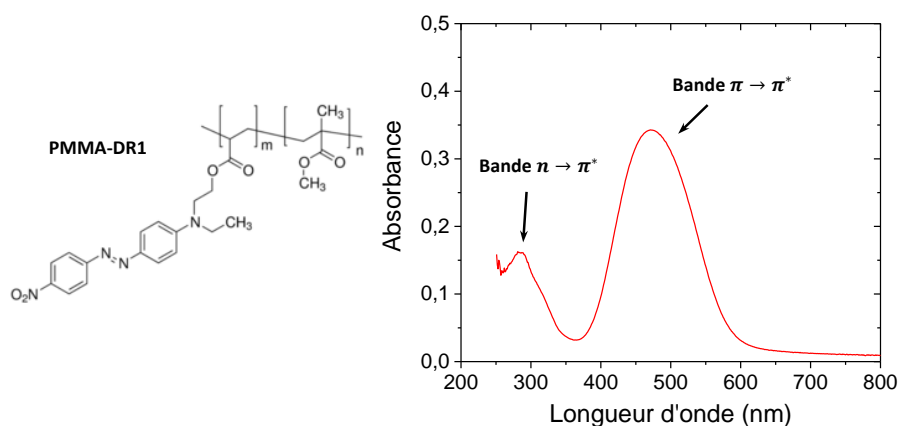


Figure II.19 Spectre d'absorption d'une couche mince de PMMA-DR1 de 300 nm

Le PMMA-DR1 est commercialisé sous forme de poudre, sa mise en forme est ainsi très facile. Le polymère est dissous dans un solvant organique comme du toluène, du tétrahydrofurane (THF) ou encore du dichlorométhane. Il peut être ensuite déposé en couche mince, par exemple par « spin coating ». Dans ce travail, nous avons étudié des dépôts structurés réalisés par embossage en phase liquide, méthode que nous allons détailler dans ce chapitre.

ⁱ Référence SIGMA Aldrich : 570435.

2.2. Structuration des réseaux par technique d'embossage en phase liquide

La littérature propose de nombreuses méthodes de structuration des matériaux polymères. La technique la plus répandue consiste à réaliser un tampon à partir d'un moule structuré puis à appliquer ce tampon sur la couche d'intérêt solide pour transférer le motif du moule initial. Cette méthode appelée lithographie par nano-impression (NIL, pour nano-imprint lithography) est largement utilisée en salle blanche pour réaliser la gravure de semi-conducteurs^{4,5}. Cependant, le transfert du motif du tampon s'effectue en conditions de pression et température qui ne sont pas compatibles avec certains matériaux. C'est en particulier le cas de certains polymères organiques qui ne peuvent être chauffés qu'à des températures modérées (moins de 100 °C). De nouvelles techniques de lithographie permettent aujourd'hui de structurer ces matrices dites « sensibles ». L'embossage en phase liquide est celle que nous avons choisie.

2.2.1. Embossage en phase liquide

La technique d'embossage en phase liquide utilise toujours un tampon pour réaliser le transfert de motif, mais la réplcation s'effectue en phase liquide. Dans un premier temps, un tampon de Polydiméthyl-siloxane (PDMS) est réalisé par moulage sur un wafer (ou master) de silicium préalablement gravé par lithographie optique ou électronique (Figure II.20.a). Dans un second temps, le polymère à structurer est dissout dans un solvant dont une goutte de quelques microlitres est déposée sur un substrat. Le tampon est ensuite posé sans pression sur la goutte. Par capillarité, le liquide va remplir les cavités du tampon pour progressivement se structurer. Après évaporation du solvant, le tampon est retiré, révélant ainsi le motif imprimé sur le substrat. Le protocole détaillé de la méthode de structuration est décrit en Fabrication des tampons de PDMS et réplcation aux matrices photoactives..

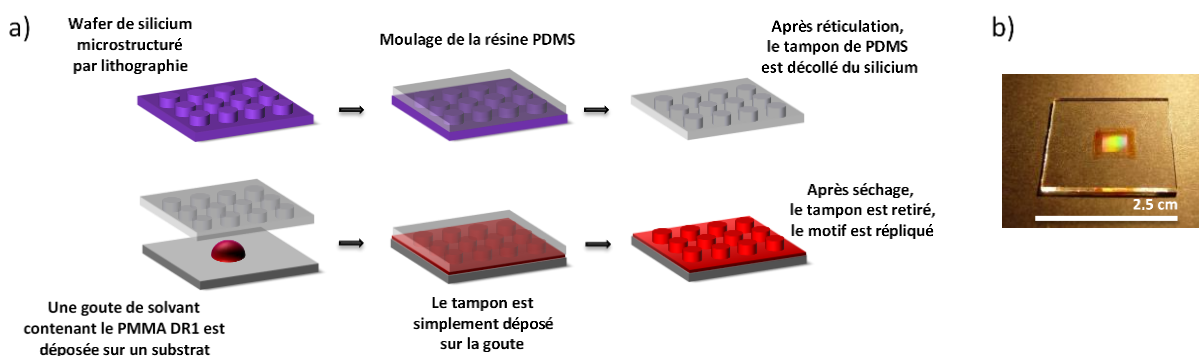


Figure II.20 (a) Réplication du motif initial gravé sur le master de silicium, sur une matrice liquide par l'intermédiaire d'un tampon de PDMS. (b) Photographie d'une couche mince de PMMA-DR1 sur verre après structuration en un réseau de piliers cylindriques de 1.2 µm de diamètre, 3 µm de période, 2.5 µm de haut.

Première étape : fabrication du tampon de PDMS à partir d'un moule de silicium.

La structuration du wafer de silicium est réalisée par lithographie électronique ou optique, selon les dimensions du réseau. Dans notre cas, des réseaux de piliers cylindriques ont été réalisés au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologie (C2N) pour les dimensions micrométriques, et par la société LightSmythⁱⁱ pour les motifs nanométriques. La résine de PDMSⁱⁱⁱ, encore liquide et dégazée, est coulée sur le wafer de silicium nettoyé. Elle consiste en deux liquides mélangés, l'un composé de monomères et l'autre d'un durcissant permettant la réticulation de la résine. Nous utilisons ici un ratio de 10:1 en masse entre le monomère et le durcissant, comme recommandé par le fabricant. Le tout est placé dans une étuve à 70 °C pendant une nuit, pour que la réticulation soit complète. Pour éviter que le PDMS n'accroche au wafer pendant l'étape de démoulage, un traitement hydrophobe est réalisé sur le wafer avec du triméthylchlorosilane (TMCS) en phase vapeur. La résine durcie est ainsi détachée du master de silicium sans encombre.

Deuxième étape : Réalisation de réseaux 2D de piliers de PMMA-DR1.

Afin de répliquer le motif du tampon sur une matrice de PMMA-DR1, le polymère est dissout à 30 mg/mL dans la N-méthyl-pyrrolidone (NMP). La littérature a fait état des différentes qualités de ce solvant pour la fabrication de structures par embossage^{6,7}. Une goutte d'une dizaine de microlitres est déposée sur un substrat de verre nettoyé, puis le tampon de PDMS (côté motif) vient recouvrir cette goutte, sans pression, pour éviter toute génération de bulles. Le tout est placé dans une étuve à 60 °C pendant 12 h. Le tampon est ensuite retiré de la matrice figée et solide, et la réplique est terminée. Le choix du solvant ainsi que de la concentration initiale ne sont pas arbitraires. Concernant la concentration en polymère de la solution à répliquer, une quantité de chaînes polymères suffisante est nécessaire pour que la structure 2D tienne (pas d'effondrement des piliers) et que le solvant épouse au mieux les formes du PDMS. Un solvant à haute température d'ébullition a été préféré pour des questions d'homogénéité d'épaisseur de couche. Nous verrons dans la partie suivante ces différents effets.

2.2.2. Caractérisation des répliques photo-actives

1) Comparaison des dimensions entre master de silicium et réplique de PMMA-DR1

Pour rendre compte de la qualité de la réplique du motif de silicium sur le tampon puis du tampon sur la matrice photo-active, nous avons réalisé une série d'images au microscope électronique à balayage (MEB) complétée par des analyses d'images sur le logiciel ImageJ. Les mesures sont données avec une précision de ± 100 nm pour les structures microniques, et ± 10 nm pour les nanométriques. Les dimensions du wafer de silicium et de la couche mince de PMMA-DR1 sont comparées dans le cas d'un motif de piliers cylindriques de 7 μm de diamètre, 10 μm de période et de 2.5 μm de hauteur gravée sur le silicium (Figure II.21). Par simplicité, les motifs de diamètre d , de période p et de hauteur h (tous exprimés en micromètres) seront appelés $D(d)P(p)H(h)$. Exemple :

ⁱⁱ Référence du wafer : S2D-18B3-0808-350-P, LightSmyth <http://www.lightsmyth.com/product/nanopatterned-silicon-stamps/>

ⁱⁱⁱ Référence du PDMS : RTV 615, Momentive.

pour les motifs de la Figure II.21, on parlera de D7P10H2.5. Nous verrons que ces valeurs données par le fabricant de master de silicium peuvent légèrement différer des dimensions mesurées par MEB, mais nous conserverons dans la notation DPH les dimensions du fabricant pour plus de simplicité.

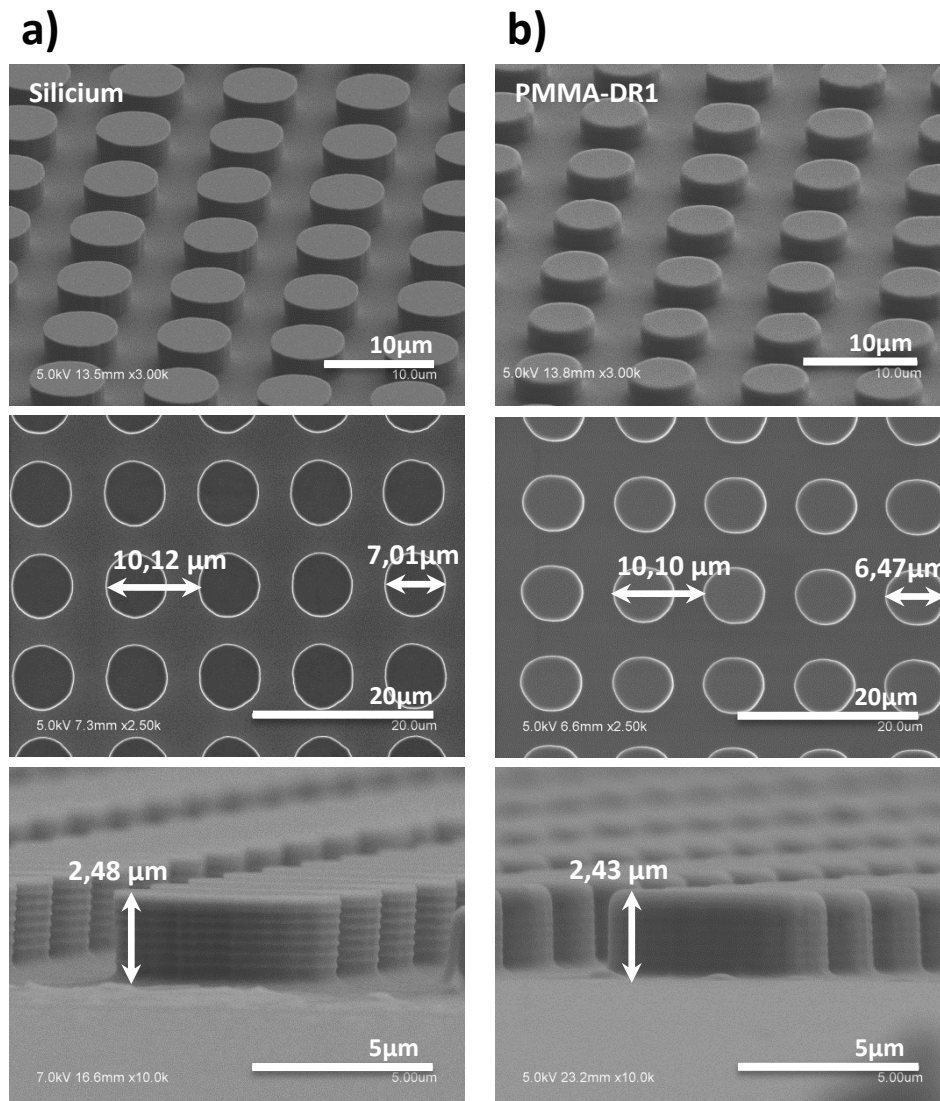


Figure II.21 (a) Images MEB d'un wafer de silicium structuré avec des piliers de 5 μm de diamètre, 10 μm de période et une hauteur de 2.5 μm . Les anneaux concentriques le long des piliers sont une caractéristique de la gravure. (b) Images MEB d'une couche mince de PMMA-DR1 après réplique par embossage.

La série de lignes concentriques observées sur les flancs des piliers de silicium sont dues à la méthode de gravure du Centre de Nanosciences et Nanotechnologies (C2N) de Saclay, comprenant plusieurs cycles qui créent ces cercles. L'embossage en phase liquide permet d'obtenir des piliers de PMMA-DR1 dont la géométrie, ici un cylindre à base circulaire, est similaire à celle du silicium, ce qui confirme la qualité de la réplique. On note que les arrêtes sur la structure de silicium entre la face supérieure et les flancs sont bien droites (grâce à la lithographie et à la dureté du silicium) alors

qu'elles sont légèrement arrondies dans le cas de la réplique. On observe aussi de légères différences dans les dimensions. Les plots de PMMA-DR1 sont légèrement moins hauts et moins larges que ceux de silicium. L'analyse d'images MEB révèle que $h_{Si} = 2.48 \mu m$ alors que $h_{PMMA-DR1} = 2.43 \mu m$, soit une perte de hauteur de 2 %. Pour la dimension horizontale, on a $d_{Si} = 7.01 \mu m$ alors que $d_{PMMA-DR1} = 6.47 \mu m$, soit une réduction de 7.7 % du diamètre. Ces différences peuvent s'expliquer en considérant que, lorsque le solvant s'évapore en diffusant en dehors de la couche, il laisse les chaînes polymères en place dans la cavité du PDMS (Figure II.22). Ces chaînes vont se contracter et se densifier pour former le pilier, qui pourra tenir sur lui-même une fois le solvant complètement évaporé. La contraction des chaînes permet d'expliquer que les dimensions finales du motif PMMA-DR1 sont plus petites que celles du silicium.

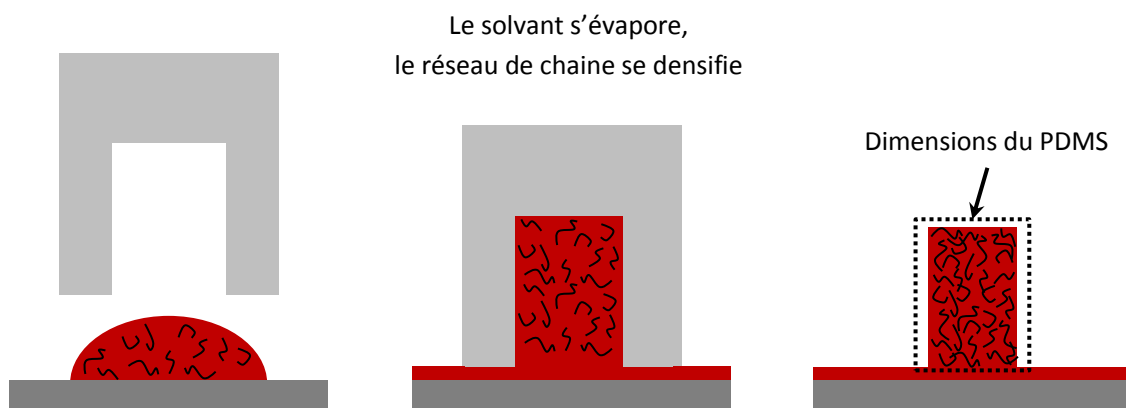


Figure II.22 Schéma du retrait de solvant au cours de l'embossage expliquant que les dimensions du motif PMMA-DR1 sont légèrement inférieures à celles du master de silicium.

2) Importance du choix de la concentration initiale en PMMA-DR1

Nous avons évoqué dans la partie précédente le choix que nous avons fait sur la valeur de la concentration initiale de PMMA-DR1 dans la NMP. Après optimisation, nous avons trouvé qu'une concentration de 30 mg/mL permet la meilleure réplique. Pour cette concentration, la quantité de chaînes polymères présentes dans le solvant semble suffisante pour maintenir la forme des plots lorsque le solvant s'évapore. Pour illustrer l'importance de la concentration, la Figure II.23 compare un motif initial sur un moule de silicium (réseau de plots de 2 μm de diamètre, 5 μm de période et 2.5 μm de hauteur - D2P5H2.5) avec les répliques PMMA-DR1 obtenues pour trois concentrations différentes de la solution de NMP/PMMA-DR1 : 7.5 mg/mL, 15 mg/mL et 30 mg/mL.

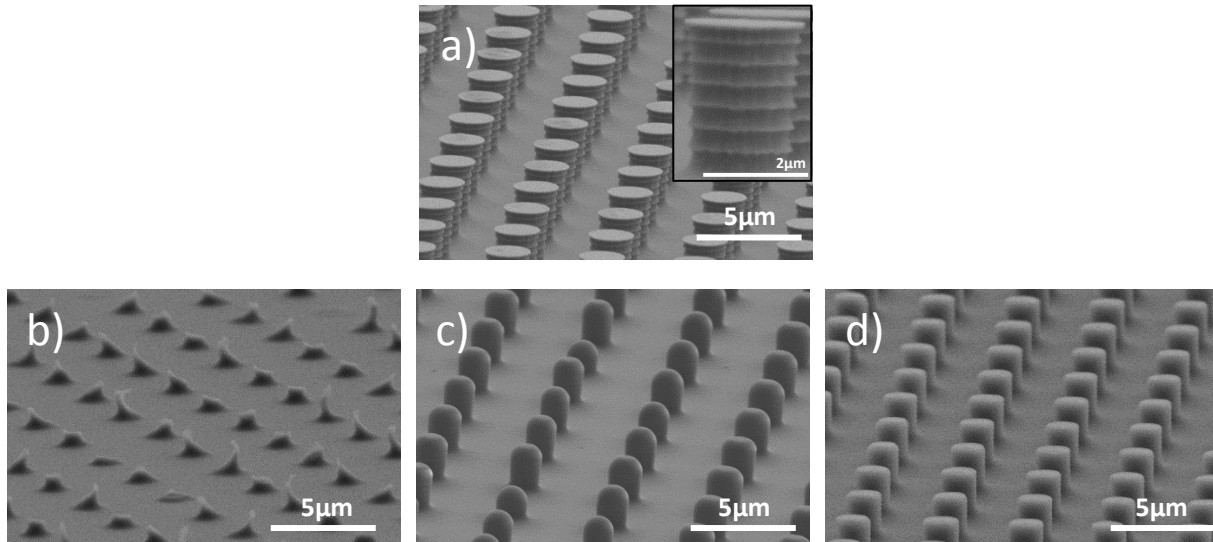


Figure II.23 Images MEB d'un (a) master de silicium avec un motif de piliers de 2 μm de diamètre, 5 μm de période, 2.5 μm de hauteur d'un wafer de silicium. (b-c-d) Répliques PMMA-DR1 selon différentes concentrations initiales C de PMMA-DR1 dans la NMP : (b) $C=7.5$ mg/mL, (c) 15 mg/mL et (d) 30 mg/mL.

Lorsque la concentration de la solution n'est que de 7.5 mg/mL (Figure II.23.b), le nombre de chaînes dans les cavités du PDMS n'est pas suffisant. Ainsi, seulement des embryons de plots se forment quand on retire le PDMS. Multipliée par deux (Figure II.23.c), la concentration permet de générer des structures qui conservent partiellement la forme de plots après le retrait du PDMS. Mais le motif n'est pas régulier, la partie supérieure du plot est arrondie et tous les plots ne sont pas correctement formés. Ce n'est qu'avec une solution de 30 mg/mL (Figure II.23.d) que l'on obtient une réplification correcte du motif de silicium (Figure II.23.a). Cette réplification étant satisfaisante, nous n'avons pas exploré l'impact d'une augmentation de la concentration au-delà de 30 mg/mL. Pour la suite du mémoire de thèse, toutes les réplifications présentées seront réalisées avec une concentration de 30 mg/mL de PMMA-DR1 dans la NMP.

3) Caractérisation de la couche résiduelle après embossage

Un point que nous n'avons pas encore discuté concerne ce qu'on appelle la couche résiduelle. Lorsqu'on effectue un dépôt par embossage en phase liquide, les piliers ne reposent pas directement sur le substrat de verre. Il existe une couche mince résiduelle de polymère entre les structures et le substrat (Figure II.24). Une des difficultés majeures de ce procédé est de contrôler l'épaisseur de cette couche et son homogénéité sur toute la surface du motif (25 mm² dans notre cas). Lorsque nous réalisons des dépôts sans précautions particulières (pose du tampon de PDMS sur une goutte d'une dizaine de microlitres), il est fort possible que la couche résiduelle soit d'une épaisseur significative par rapport à la hauteur des structures (environ 1 μm), et ne soit pas homogène sur la surface. La couche apparaît alors plus foncée à certains endroits que d'autres.

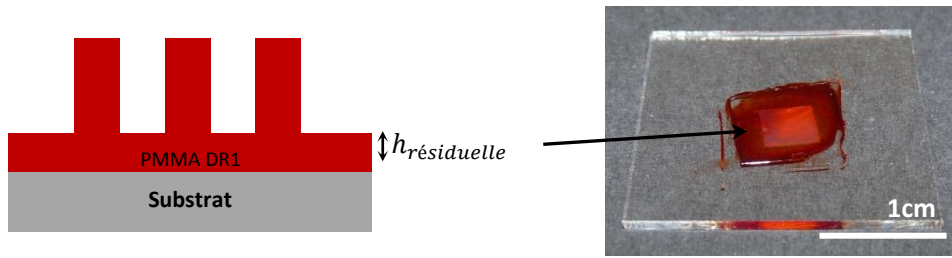


Figure II.24 Schéma de l'épaisseur de couche résiduelle après dépôt par embossage en phase liquide.

Pour que l'épaisseur soit la plus homogène possible, une condition importante est que le tampon de PDMS soit le plus parallèle possible au substrat. Cette condition passe donc par une pose maîtrisée du tampon. Nous avons développé un système de guide du tampon de PDMS, pour lui éviter toute inclinaison au cours de la réplication (voir Annexe 1). L'utilisation d'un solvant à haute température d'ébullition (T_{eb}) aide aussi. Lorsque le solvant a une température d'ébullition très faible (e.g. le dichlorométhane, $T_{eb} = 50\text{ °C}$), la goutte déposée sur le substrat va sécher en quelques secondes. Si la pose du tampon de PDMS n'est pas parfaite, alors la couche est très inhomogène en épaisseur sur la surface du motif. En choisissant la NMP ($T_{eb} = 220\text{ °C}$), on laisse le temps au tampon de PDMS de se stabiliser dans une position bien parallèle au substrat (Figure II.25).

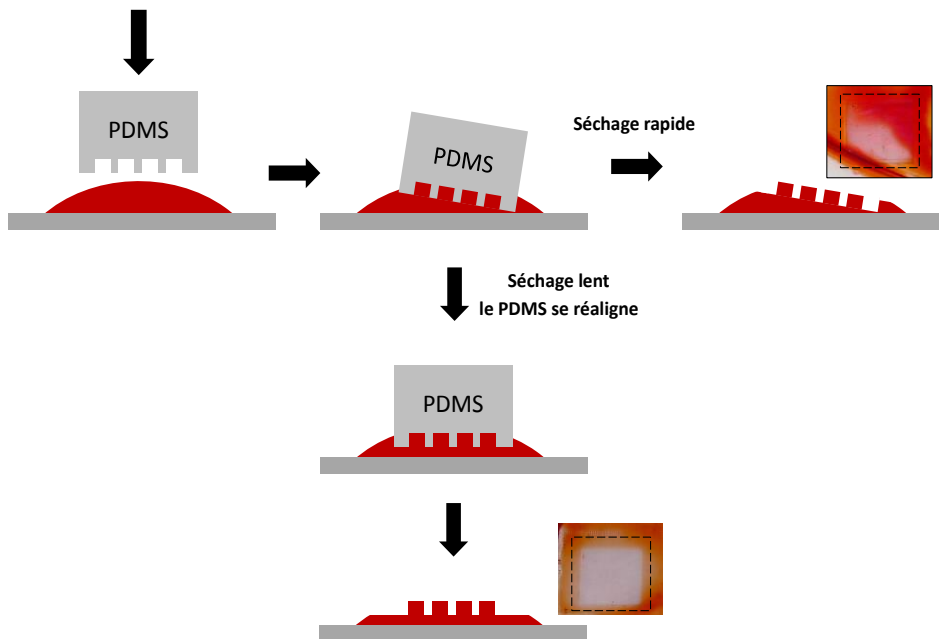


Figure II.25 Schéma illustrant l'importance d'un solvant à haute température d'ébullition. Le contrôle du parallélisme entre le substrat et le tampon de PDMS conduit à une couche résiduelle d'épaisseur homogène.

Par ailleurs, plusieurs pistes ont été explorées pour maîtriser l'épaisseur $h_{résiduelle}$. Par exemple en réduisant le volume initial de la goutte déposée sur le substrat. Cette méthode est délicate, car il est possible que la formation des piliers soit affectée. Une autre méthode consiste à favoriser le départ

du solvant pendant la phase de séchage. Comme expliqué précédemment, cette phase semble être réalisée par diffusion progressive du solvant hors des cavités du PDMS, remplacé par des chaînes polymères. En partant de cette hypothèse, nous avons observé qu'en collant un morceau de papier adhésif à côté du motif en cours d'embossage (Figure II.26), le solvant excédentaire rentre en contact avec le papier adhésif et est ponctionné par capillarité. Ce système de « gouttière » diminue ainsi le volume restant sous le tampon de PDMS. Cependant, l'aspiration du solvant ne semble pas perturber la formation des structures. On peut donc penser que le flux de solvant hors des structures est compensée par un flux de chaînes polymères dans les cavités du PDMS. Cette méthode nous a permis de descendre à des épaisseurs résiduelles de 50 nm, mesurées par profilomètre mécanique. Cependant, cette méthode est peu reproductible et l'épaisseur résiduelle varie notablement d'un échantillon à l'autre : elle est typiquement comprise entre 50 et 500 nm. Cette difficulté nous laisse penser que la diffusion du solvant hors des cavités du PDMS est complexe et encore mal comprise, donc difficile à maîtriser.

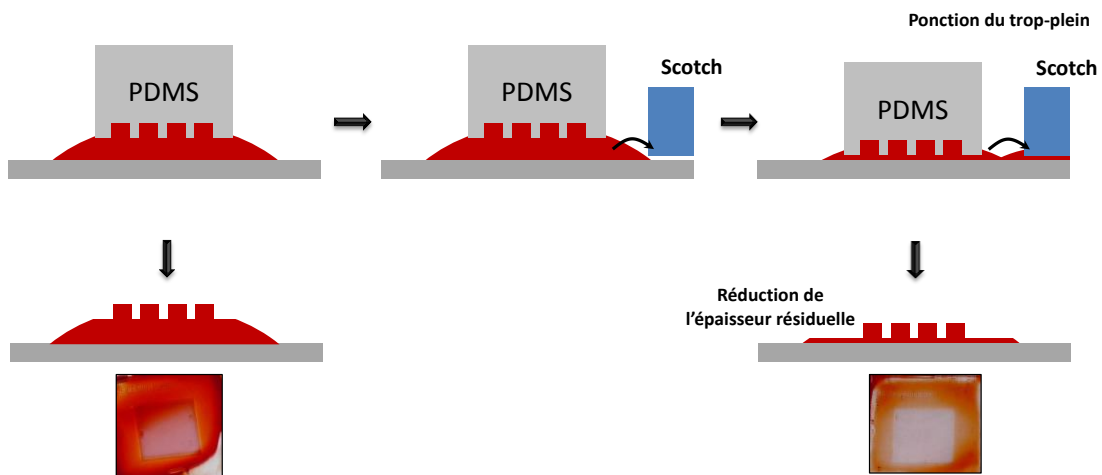


Figure II.26 Schéma décrivant la réduction possible de l'épaisseur résiduelle par ponction du trop-plein de solvant pendant la structuration.

2.2.3. Diversité des motifs d'embossages

1) Embossage de motifs micrométriques à fort rapport d'aspect

Les avantages majeurs de la technique d'embossage en phase liquide sont qu'elle peut se mettre en place très rapidement, ne demande que très peu de moyens (mise à part la fabrication du moule en silicium par lithographie) et qu'elle permet de produire un grand nombre de motifs. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons souhaité réaliser des embossages sur des dimensions allant de la centaine de nanomètres à la dizaine de micromètres. Nous verrons dans les chapitres suivants que ces dimensions permettent d'obtenir des couches hybrides or/PMMA-DR1 aux propriétés optiques et plasmoniques remarquables dans la bande visible-proche infrarouge. Il a fallu vérifier que notre protocole permettait d'obtenir une bonne réplcation de motifs, indépendamment de la géométrie ou des dimensions du motif. La technique repose sur le principe de capillarité d'un liquide. Or, les

forces en jeu dépendent fortement des dimensions, et peuvent devenir très limitantes quand les objets deviennent petits ou lorsque, par exemple, le rapport d'aspect (rapport de la hauteur du pilier sur son diamètre) devient grand.

Nous avons déjà vu qu'il était possible de répliquer des motifs dont le rapport d'aspect pouvait aller jusqu'à $R = 1.25$, pour le cas des motifs D2P5H2.5. La Figure II.27 illustre le cas d'une réplique d'un motif D1.2P3H2.5 de rapport d'aspect 2.08. A nouveau, on observe que la partie supérieure du pilier de PMMA-DR1 (Figure II.27.b) présente des arrêtes beaucoup plus arrondies que dans le cas du master de silicium (Figure II.27.a). Un retrait est aussi observé, la réplique de PMMA-DR1 perd 70 nm de hauteur comparée au motif du moule en silicium, c'est-à-dire 2.6 %. Concernant le diamètre du plot, il se réduit de 7 %, passant de 1.3 μm à 1.21 μm . Cependant, ces variations restent dans l'erreur de mesure des distances par le MEB (environ 100nm). Elles n'affectent que légèrement le rapport d'aspect, qui passe de 2.08 (2.71/1.3) à 2.18 (2.64/1.21). On remarque que ces valeurs relatives de retrait sont proches de celles trouvées pour le cas des structures plus grosses D7P10H2.5 (Figure II.21). Il est donc probable que pour des structures micrométriques, la qualité de la réplification ne dépende que très peu de la taille des motifs à répliquer. Dans la littérature, des exemples de structures à haut rapport d'aspect (2.58) ont été mentionnées, mais elles concernaient des piliers de grandes dimensions, 17 μm de large pour 44 μm de haut⁸.

Outre l'étude du transfert des dimensions, nous pouvons aussi commenter la qualité de la réplification des « défauts ». Les anneaux de gravure présents sur le master de silicium forment des pointes dont le bout est arrondi sur les piliers de PMMA-DR1. Leur rayon de courbure, évalué grossièrement, augmente de 50 nm à 150 nm. En l'état actuel, le procédé de fabrication que nous utilisons semble donc convenir pour des structures dont les dimensions typiques sont supérieures à 150 nm.

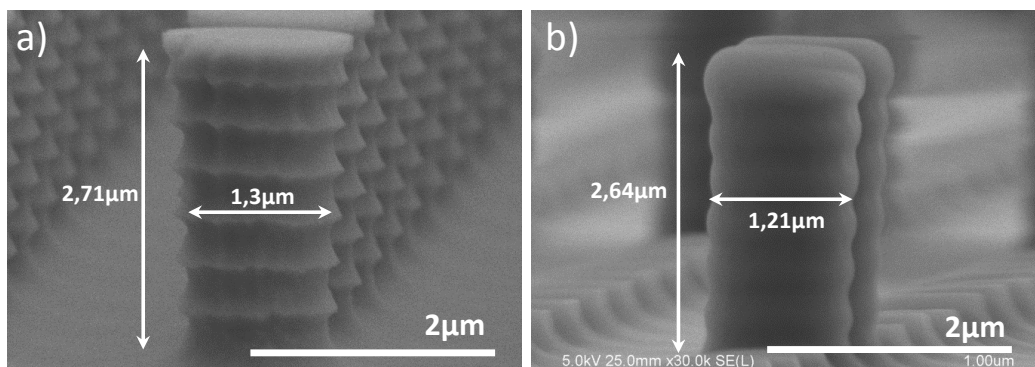


Figure II.27 (a) Image MEB d'un wafer de silicium avec un motif de piliers D1.2P3H2.5. (b) Réplique du motif sur PMMA-DR. A nouveau, un retrait est observé.

2) Embossage de motifs nanométriques

Enfin, nous avons voulu caractériser la qualité de réplique de motifs nanométriques. Nous disposons de deux types de motifs : des motifs cylindriques D0.35P0.7H0.35 (Figure II.28.a) et des motifs en cône D0.3P1H0.5 (Figure II.28. et Figure II.28.b). Ils ont des périodes et des rapports d'aspect suffisamment différents pour pouvoir les comparer et vérifier si le transfert du tampon de PDMS s'effectue correctement dans les deux cas. Nous n'avons pas changé la méthode de réplification pour ces nouveaux motifs, il s'agit de la même concentration de 30 mg/mL de solution de PMMA-DR1/NMP. La Figure II.28 résume les observations MEB des deux motifs, pour les wafers de silicium

et leurs répliques sur couche de PMMA-DR1. Les répliques apparaissent conformes à la forme du wafer de silicium que ce soit pour des motifs cylindriques ou coniques. Les angles sont moins bien formés, comme nous l'avons observé pour les structures micrométriques : cette différence est particulièrement visible pour les plots D0.35P0.7H0.35, dont l'extrémité apparaît conique à cause du retrait. On observe à nouveau une réduction des dimensions : pour les piliers D0.35P0.7H0.35, le diamètre perd 23 nm, et la hauteur 40 nm, correspondant à une diminution relative de 6.5 % et 11 % respectivement. Les piliers coniques de PMMA-DR1 D0.3P1H0.5 sont plus petits de 20 % et moins larges de 3 %. Pour des diamètres comparables, il apparaît donc bien plus difficile de réaliser des structures à haut rapport d'aspect, le liquide peinant à combler complètement les cavités dans le tampon de PDMS. A ces dimensions, la présence de gaz (comme l'air) ou de défauts dans le PDMS peut limiter significativement la qualité de la réplique, en plus du retrait toujours observé, ce qui expliquerait pourquoi les réductions de dimensions sont plus importantes pour les structures nanométriques que pour les structures micrométriques.

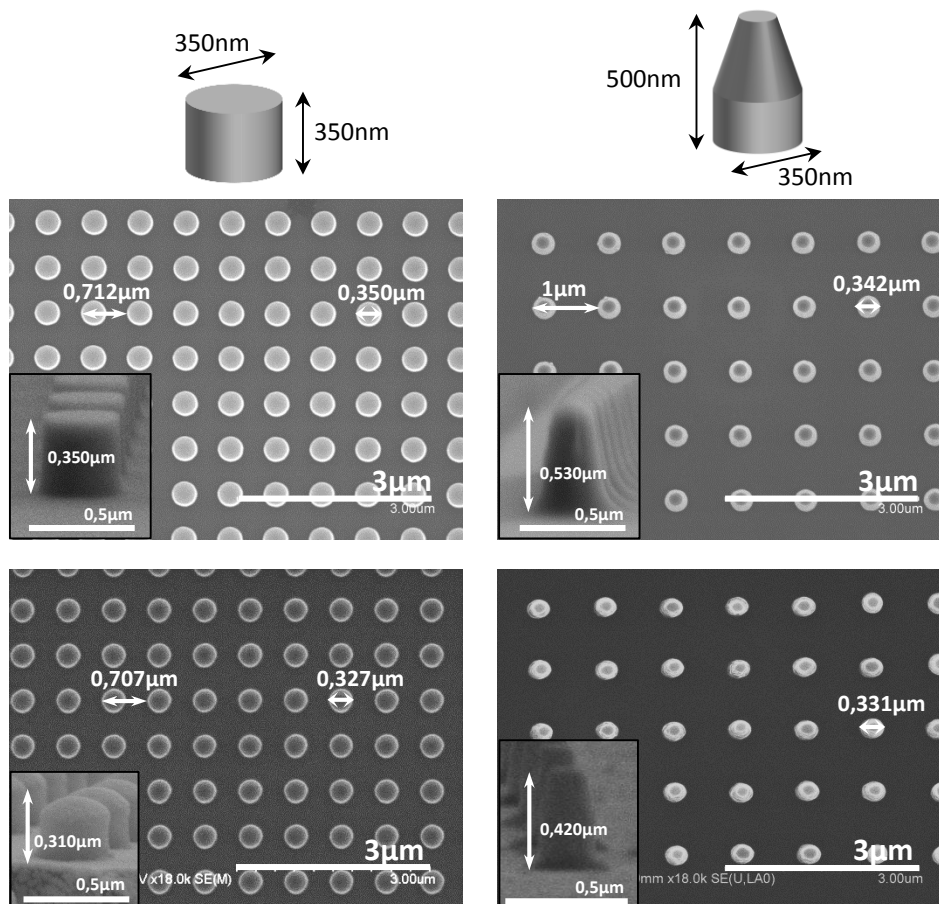


Figure II.28 Images MEB des masters de silicium avec motifs (a) cylindriques D0.35P0.7H0.35 et (b) coniques D0.3P1H0.5. Le schéma du motif est proposé au-dessus. (c-d) Couches minces de PMMA-DR1 structurées par les motifs (c) cylindriques et (d) coniques.

L'Annexe 2 détaille les autres géométries que nous avons réussies à transférer du wafer de silicium au PMMA-DR1, comme des motifs en damier ou des lignes à base rectangulaire. Cependant, pour la

suite, nous avons fait le choix de rester focalisés sur les piliers cylindriques et coniques déjà détaillés dans cette partie.

2.2.4. Conclusions

Nous pouvons ainsi conclure cette première partie en affirmant que la technique d'embossage par phase liquide que nous avons adaptée de la littérature permet de répliquer facilement et avec une bonne fiabilité le motif d'un moule de silicium micro-/nano-structuré sur une matrice PMMA-DR1 par l'intermédiaire d'un tampon de PDMS. Cette réplification peut être réalisée sur des surfaces centimétriques, dont l'homogénéité peut être maîtrisée en guidant le tampon et en utilisant des solvants à haute température d'ébullition. Même si l'on note un certain « retrait » lors de la mise en forme, les géométries telles que des cylindres et des cônes peuvent être transférées, pour des rapports d'aspect qui peuvent atteindre au moins 2. Ce retrait ne perturbe pas significativement la forme des structures sur la couche de PMMA-DR1.

2.3. Etude des déformations photo-induites sur les réseaux de micro- et nano-piliers

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à la description des déformations observées sur les structures embossées lorsqu'elles sont soumises à une illumination. Nous avons détaillé dans le chapitre introductif les différentes études de la littérature faisant état de déformations de piliers d'azo-matériaux⁸⁻¹². Dans ces études, l'impact du rapport d'aspect n'est pas étudié. De plus, aucune de ces études ne met en lumière l'influence de la direction de la polarisation combinée à un angle d'incidence non nul sur les déformations de micro et nanostructures. Nous souhaitons ici montrer dans un premier temps comment la polarisation et l'incidence du faisceau excitateur affectent la déformation des motifs cylindriques. Ensuite, nous montrerons comment se déforment des piliers de dimensions et de rapports d'aspect différents, dans les mêmes conditions d'illumination. Cette analyse permet d'éclaircir les différents mouvements de matière qui ont lieu au sein du pilier lors de l'excitation lumineuse.

2.3.1. Influence des paramètres d'illumination sur la déformation des motifs

Afin de déformer les structures pré-embossées, il est nécessaire de choisir une source excitatrice adéquate. Idéalement, pour exciter les molécules de DR1 de façon efficace, c'est-à-dire avec le maximum de cycles *trans-cis-trans*, nous devons nous placer à la longueur d'onde qui correspond au meilleur compromis entre, d'une part, le produit de la section efficace d'absorption de la forme *trans* par le rendement quantique de conversion *trans-cis* et, d'autre part, le produit de la section efficace d'absorption de la forme *cis* par le rendement quantique de conversion *cis-trans*. La longueur d'onde qui correspond à ce compromis n'est en fait pas forcément le maximum du spectre d'absorption de la forme *trans*. L'optimisation semblant délicate au vu des paramètres à prendre en compte, nous avons décidé, par commodité, de nous placer à 488 nm. Il s'agit de la longueur d'onde d'un laser dont nous disposons au début de ces travaux, et qui se place ainsi proche du maximum d'absorption à 490 nm du photochrome (Figure II.19). Nous avons aussi vu, dans le chapitre 1, que la polarisation a un rôle majeur sur la migration de matière photo-induite dans le PMMA-DR1. Il a été montré que le

flux de matière suit la direction de la polarisation¹³⁻¹⁵. Ainsi, l'idée première de cette partie a été de regarder l'impact de la polarisation sur la déformation des micro- et nano-piliers. Nous avons regardé l'effet des polarisations s, p et circulaire, pour trois angles d'incidence θ_{inc} différents, 0°, 15° et 45°. Les différentes configurations d'excitation sont schématisées sur la Figure II.29. On choisit le plan xOz comme plan d'incidence. La polarisation s, qui n'a qu'une composante suivant Oy n'est pas modifiée par le changement d'angle d'incidence. On ne devrait donc pas voir de différences majeures sur la migration de matière à différents angles d'incidence pour cette configuration de polarisation. Mais pour les polarisations p et circulaire, plus l'angle augmente, plus la composante selon Oz augmente au détriment de la composante suivant Ox. C'est pourquoi il est nécessaire de comparer les comportements des piliers pour différents angles.

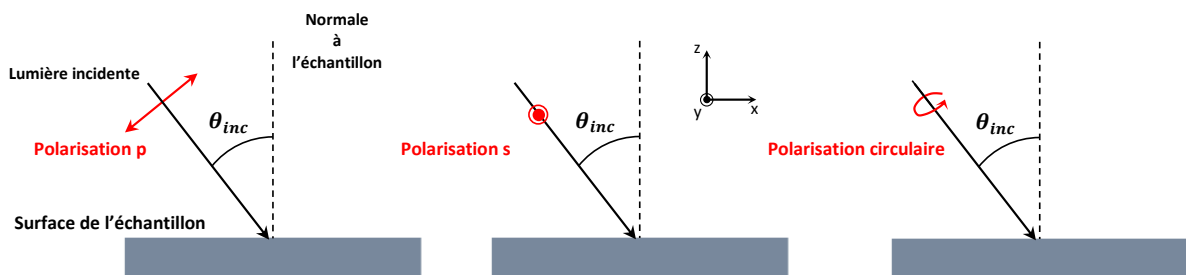


Figure II.29 Schéma d'un faisceau incident sur la surface d'un échantillon, avec une polarisation linéaire p, s ou en polarisation circulaire.

L'expérience est réalisée sur les piliers structurés avec les dimensions D1.2P3H2.5. La polarisation en sortie du laser est rectiligne. On utilise une lame à retard de phase de type demi-onde pour faire tourner la polarisation de s à p. On utilise une lame quart d'onde pour travailler en polarisation circulaire. La puissance incidente est fixée à $P_w = 2 \text{ mW/mm}^2$. Basée sur les travaux des précédentes thèses du laboratoire, cette puissance n'induit pas d'effet thermique et permet d'observer des migrations de matière après seulement quelques minutes¹⁶⁻¹⁸.

1) Incidence normale : polarisations linéaire et circulaire

Regardons dans un premier temps la déformation induite en incidence normale. Pour cette incidence, les polarisations p et s sont identiques. La Figure II.30 présente les images MEB de structures cylindriques avant éclairage, après 10 min d'éclairage en polarisation linéaire et après 10 min d'éclairage en polarisation circulaire.

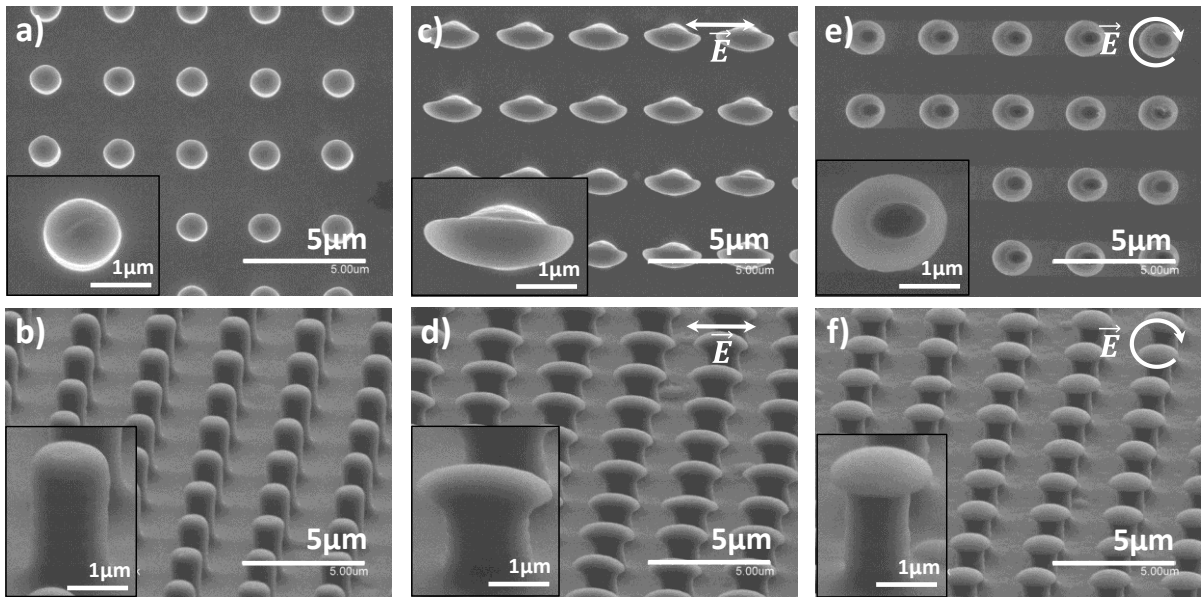


Figure II.30 Images MEB d'un motif de piliers D1.2P3H2.5 (a-b) avant déformation, (c-d) après 10 min d'illumination en polarisation linéaire et (e-f) en polarisation circulaire. Les conditions d'illumination sont $P_w = 2\text{mW/mm}^2$ et $\theta_{inc} = 0^\circ$. Les images a,c,e et b,d,f sont obtenues respectivement pour un faisceau électronique à 0° et 60° d'incidence.

Illuminé en incidence normale avec une polarisation linéaire, le sommet des piliers est étiré symétriquement dans la direction de la polarisation (Figure II.30.c-d). La déformation ne s'étend que sur une faible épaisseur de l'ordre de la profondeur d'absorption de la lumière, soit environ 200 nm pour une longueur d'onde de 488 nm¹⁷. C'est dans cette épaisseur que la migration va principalement se produire. On observe aussi une réduction de la hauteur du pilier après illumination. Cette réduction s'explique par la conservation du volume dans le pilier : la matière déplacée latéralement est prélevée dans la partie haute du pilier, ce qui diminue la hauteur totale (Figure II.31.a). Enfin, on remarque que la couche résiduelle ne s'est pas significativement déformée et que sa surface ne présente que de faibles reliefs. En illuminant les piliers suffisamment longtemps, il semble possible de pouvoir les connecter ensemble et ainsi former des motifs complexes sur trois dimensions. Ces déformations spécifiques seront discutées en fin de manuscrit, au sein du chapitre de conclusions et perspectives.

Lorsqu'on illumine les structures avec une polarisation circulaire en incidence normale (Figure II.30.e-f), on observe un élargissement isotrope du sommet des piliers : la migration a lieu dans toutes les directions (vers l'extérieur du plot), le champ électrique de la lumière circulaire ne favorisant aucune direction. Il en résulte cet aspect de « champignon » (Figure II.31.b). Les flancs ainsi que la base des plots ne sont pas affectés par l'illumination.

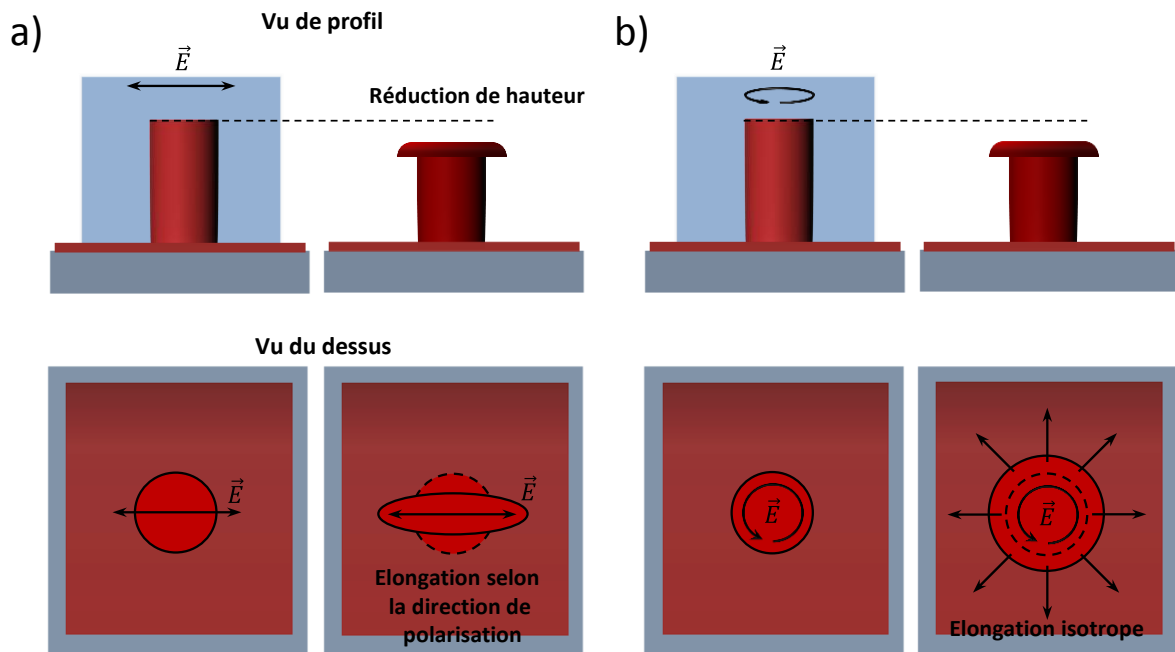


Figure II.31 Schéma de la déformation d'un pilier D1.2P3H2.5 après une illumination (a) en polarisation linéaire p et (b) en polarisation circulaire, en vues de profil et du dessus.

Conclusions partielles :

En illuminant les structures en incidence normale, il est possible de générer deux types de déformations symétriques, correspondant à un allongement du toit du pilier soit selon une direction donnée par la polarisation linéaire, soit de façon isotrope dans toutes les directions par une polarisation circulaire.

L'étape suivante est d'étudier les déformations lorsque l'incidence n'est plus normale, pour vérifier qu'il est aussi possible d'induire des déformations asymétriques au sein des motifs.

2) Incidences obliques : cas des polarisations p et s

L'idée a été ensuite de voir s'il était possible de générer des déformations plus complexes. Pour cela, nous avons illuminé les motifs avec un faisceau dont l'angle d'incidence est modifié. Les expériences ont été réalisées toujours sur les structures de piliers D1.2P3H2.5, sous illumination pendant 10 min, avec une puissance de 2 mW/mm^2 , en polarisation p ou s (la polarisation circulaire n'a pas été regardée), à 15° puis à 45° d'incidence. Les résultats sont présentés dans la Figure II.32. Par la suite, nous utiliserons le vecteur d'onde de la lumière pour expliciter le sens de l'incidence sur les images MEB. Pour cela, notons \vec{k} le vecteur d'onde de la lumière incidente. Il peut être décomposé en deux composantes, l'une perpendiculaire à la surface de l'échantillon, l'autre parallèle. On les note respectivement k_\perp et k_\parallel , avec $k_\perp = k \cdot \cos(\theta_{inc})$ et $k_\parallel = k \cdot \sin(\theta_{inc})$. Le signe de la composante parallèle va donner le sens de propagation de la lumière.

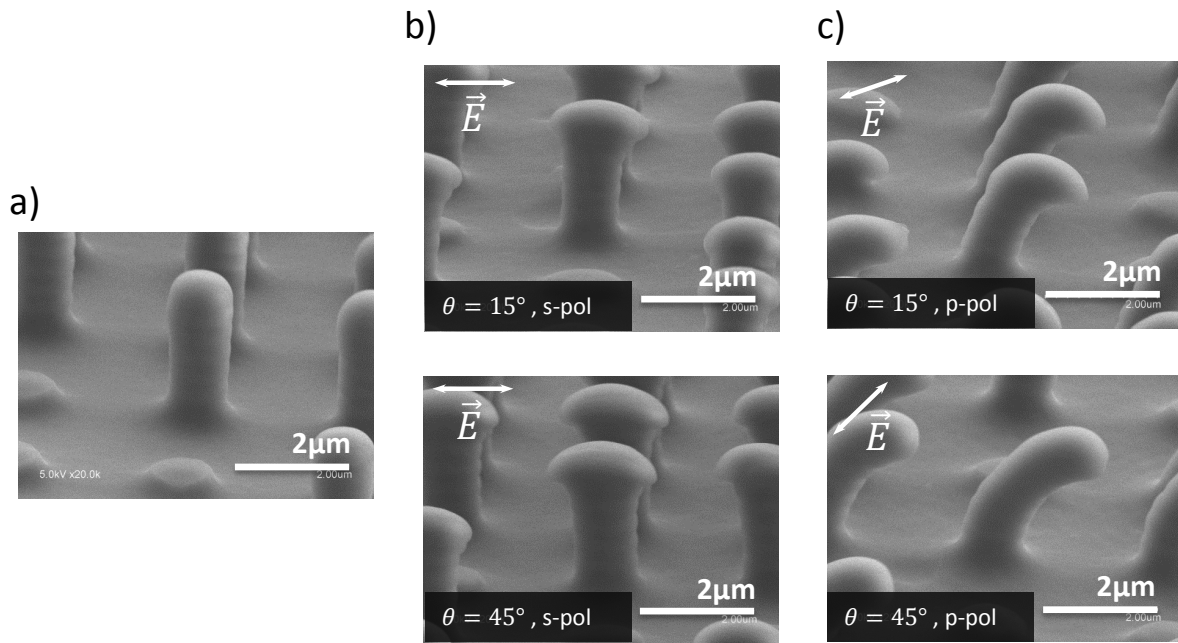


Figure II.32 (a) Image MEB d'un pilier D1.2P3H2.5. (b) Déformation du pilier par un faisceau en polarisation p , et (c) en polarisation s , avec une incidence de 15° (haut) ou de 45° (bas). La densité de puissance et le temps d'illumination sont respectivement $2 \text{ mW}/\text{mm}^2$ et 10 min .

La déformation induite par la polarisation s (Figure II.32.b), pour $\theta_{inc} = 15^\circ$ et $\theta_{inc} = 45^\circ$, est similaire à celle observée en incidence normale (Figure II.30.c-d). Le sommet du pilier s'étire le long de la direction de la polarisation. Comme il était attendu en configuration s , l'incidence du faisceau n'a pas de conséquence significative sur la déformation qui est similaire pour les différents angles d'incidence. On note que la migration a lieu sur une hauteur similaire pour les deux incidences. On pourrait s'attendre à ce qu'en incidence à 45° , la déformation s'étende sur toute la hauteur du plot. En fait, la déformation a lieu principalement sur le sommet du plot. Toutes les molécules présentes à la surface du sommet sont excitées, il y a donc mouvement sur tout le diamètre du plot, ce qui permet la formation des deux « bras » de migration. En revanche, sur les flancs des plots, seules les molécules présentes dans un volume proche de la surface sont excitées (Figure II.33). A cause de la courbure du pilier (dû à sa forme cylindrique), plus l'angle entre la tangente à la surface et la polarisation est grand, moins ce volume sera important. Le processus de migration dans le flanc semble donc peu favorisé au vu des volumes sollicités, il faudrait attendre un temps très long, certainement plusieurs heures, pour commencer à observer une déformation.

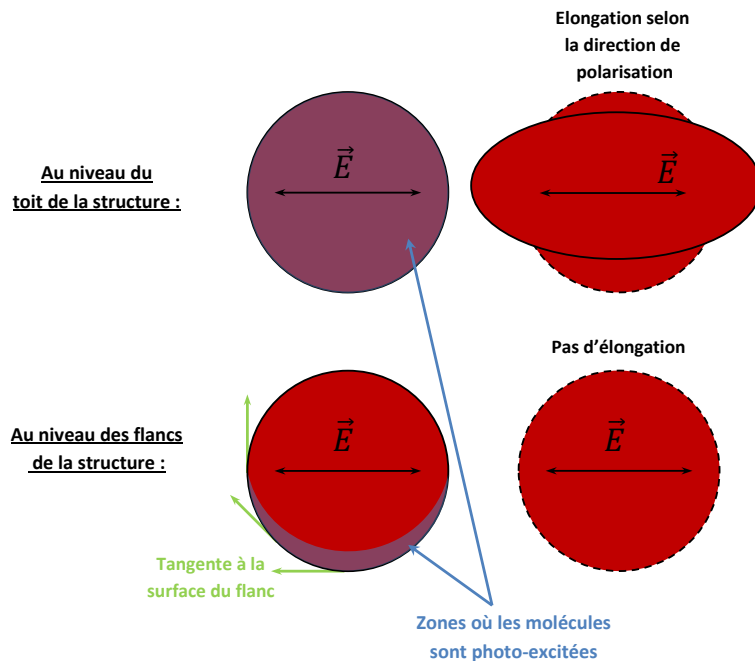


Figure II.33 Schéma représentant les zones d'excitation des molécules photo-actives, au niveau de la face supérieure et des flancs de la structure. En polarisation s, l'illumination sur le toit s'effectue sur toute la surface, permettant la migration. Au niveau du flanc, une très faible partie du pilier est photo-stimulée, ce qui limite fortement la migration.

Dans la configuration p, on observe une déformation bien différente. A 15° d'incidence (Figure II.32.c), la déformation du sommet de la structure est asymétrique. Une « pointe » se forme, et s'allonge progressivement. Ce phénomène est possible grâce à la composante horizontale de la polarisation. On remarque que le sens de migration semble lié au sens de propagation de la lumière (le déplacement de matière est dirigé dans le même sens que la composante $k_{//}$ du vecteur d'onde). Contrairement à la polarisation s, une déformation est ici induite sur le flanc du pilier ; il se courbe sous l'effet de l'excitation lumineuse dans la direction du déplacement de matière. En polarisation p sous incidence oblique, un seul des deux flancs du pilier est stimulé par une lumière dont la polarisation possède une composante selon z. Ce flanc va donc s'étirer dans la direction verticale. Comme l'autre flanc n'est pas éclairé par la lumière par effet d'ombrage, il est statique. Cette dissymétrie va donc produire cet effet de courbure de la structure. En augmentant l'incidence de 15° à 45° , la déformation du sommet est réduite parce que la composante parallèle de la polarisation diminue, alors que la courbure du pilier devient beaucoup plus marquée parce que la composante perpendiculaire de la polarisation augmente.

Conclusions partielles :

Nous avons montré qu'il était possible de photo-induire des déformations au sein des structures précédemment embossées, en contrôlant la polarisation et l'incidence. Il est à noter que nous avons présenté pour l'instant des expériences dans lesquelles l'illumination des structures est « directe », depuis la face supérieure. Mais il est en fait aussi possible de les éclairer à travers le substrat. Dans cette géométrie, les structures se déforment aussi mais les déformations obtenues sont très différentes et ouvrent des perspectives qui seront discutées dans le chapitre des conclusions et perspectives.

L'objectif suivant va consister à étudier la réversibilité de ces déformations, en se focalisant sur la déformation en courbure provoqué par la polarisation p.

3) Réversibilité de la déformation : cycles de déformations successives

En 2016, Pirani et al. ont déjà démontré la réversibilité du processus de déformation d'un pilier photo-actif lorsque celui-ci est éclairé par un faisceau polarisé linéairement, en incidence normale^{10,11}. Comme nous l'avons observé précédemment, dans cette géométrie, le pilier se déforme selon la direction de polarisation. La déformation se produit sur le sommet qui s'étire de façon symétrique pour prendre une forme d'ellipsoïde vu du dessus (Figure II.30). Les auteurs ont ensuite éclairé la structure avec une polarisation orthogonale à la précédente. Ils ont alors observé alors que le pilier revenait à sa forme cylindrique initiale. Un cycle d'illumination en incidence normale, avec successivement deux polarisations linéaires orthogonales permet donc de réaliser une déformation réversible de la structure. Cependant, dans leur étude, ils n'ont pas précisé comment évoluait la hauteur du pilier, car ils n'ont observé les structures qu'en microscopie optique. Il est fortement probable qu'au fur à mesure des cycles de régénération du pilier, la structure s'écrase progressivement, ce qui expliquerait pourquoi après 3 cycles de déformation, ils ne peuvent plus revenir à la forme initiale.

A première vue, on peut se dire que si la déformation est liée à la migration de matière, une illumination successive avec deux lumières linéaires orthogonales devrait produire une déformation similaire à celle produite par une lumière circulaire (forme de « champignon »). Leurs observations faites sur les piliers actifs montrent cependant un comportement contraire : la première déformation est annulée par la seconde. On peut ainsi envisager que la déformation soit plutôt un étirement à volume constant (allongement dans une direction et amincissement dans la direction perpendiculaire) et que si on produit un premier étirement dans une direction, un étirement dans la direction orthogonale devrait permettre de revenir à l'état initial.

Nous avons voulu tester la réversibilité des photo-déformations des micro-piliers de PMMA-DR1 dans les configurations d'illumination que nous avons utilisées. Bien sûr, la question se pose de façon plus aigüe pour la déformation en incidence oblique qui est plus complexe qu'en incidence normale. En effet, lorsqu'un micro-pilier est éclairé avec une polarisation p sous une incidence à 45°, nous avons vu qu'il se courbait progressivement. Serait-il possible de ramener le pilier à sa forme initiale en changeant les conditions d'illumination ? Pour répondre à cette question, des structures de micro-piliers cylindriques D1.2P3H2.5 sont soumises dans un premier temps à un faisceau en polarisation p, sous une incidence à 45°. Après 10 min d'illumination la polarisation du faisceau est tournée de 90° et une nouvelle illumination de l'échantillon, où les piliers sont courbés, est réalisée pendant 10 min en polarisation s. La puissance est fixée à 2 mW/mm². Les résultats sont présentés dans la Figure II.34.

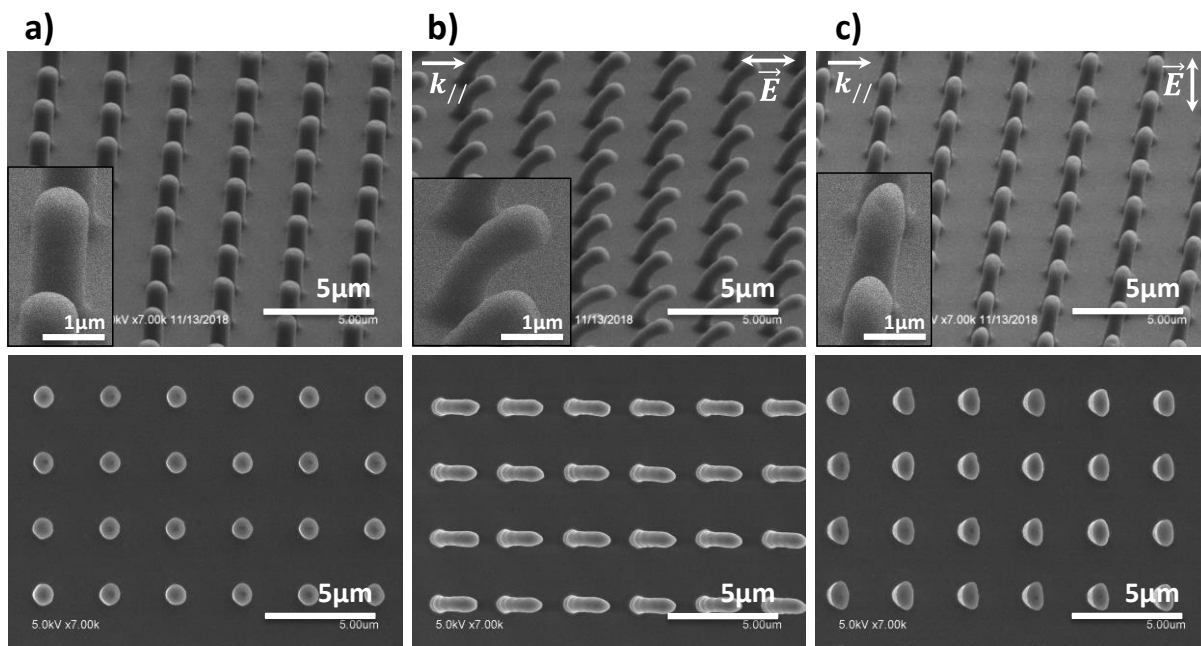


Figure II.34. Images MEB d'un réseau D1.2P3H2.5 (a) sans déformation, (b) après photo-déformation en polarisation p et (c) après un cycle de polarisation p puis s. ($P_w = 2 \text{ mW/mm}^2$, $t=10 \text{ min}$, $\theta_{inc} = 45^\circ$). Les images du dessus et du dessous sont obtenues respectivement pour un faisceau électronique à 60° et 0° d'incidence.

Après 10 min d'illumination en polarisation p (Figure II.34.b), nous retrouvons la forme courbée que nous avons déjà observée auparavant. Lorsqu'on illumine ces piliers courbés pendant 10 min avec une polarisation s sans changer l'incidence, les piliers reprennent leur forme droite d'origine. Nous ne sommes pas encore certains de pouvoir expliquer ce phénomène de retour, d'autant que le mouvement de retour se produit dans la direction perpendiculaire à la polarisation s, ce qui est un comportement tout à fait inhabituel dans les azo-matériaux où le déplacement de matière est généralement dirigé par la polarisation de la lumière. En reprenant le raisonnement plus haut, nous proposons l'hypothèse que la polarisation p induit des contraintes de tension dans la structure selon la direction de la polarisation, et que ces contraintes se figent lorsque la lumière est coupée. Quand on ré-éclaire le pilier courbé avec une polarisation s, on relâche ces contraintes, ce qui permet un retour à la forme droite.

On ne peut cependant pas parler de réversibilité parfaite car plusieurs différences sont à noter entre la forme initiale et la forme recouvrée après un cycle d'illumination p-s. On remarque premièrement sur la Figure II.34.c que les piliers ont été en parti étirés selon la direction de la polarisation s. De plus la morphologie de leur sommet a changé, probablement parce que la migration de matière au sommet du plot, générée par la composante horizontale de la polarisation, n'est pas totalement compensée par l'illumination en polarisation s.

2.3.2. Comparaison des déformations pour des réseaux micro- et nanométriques

Les déformations que l'on a déjà pu observer montrent qu'une certaine quantité de volume de matière participe à la migration. Nous avons voulu voir quelle influence aurait un changement de volume initial de pilier sur leur déformation. Pour cela, nous avons comparé les déformations de réseaux de piliers de trois dimensions différentes, pour des conditions d'éclairage identiques. Nous avons choisi les piliers micrométriques D7P10H2.5, les D1.2P3H2.5 et les piliers nanométriques D0.35P0.7H0.35. Les deux réseaux micrométriques ont la même hauteur, on pourra donc analyser deux structures avec des rapports d'aspect différents. Concernant les structures nanométriques, l'idée est de voir ce qu'il se passe quand les dimensions du pilier deviennent comparables à la longueur de pénétration de la lumière bleue, qui est environ de 200 nm dans notre cas. Les conditions d'éclairage sont les suivantes : 10 minutes d'éclairage, à $P=2 \text{ mW/mm}^2$, en polarisation p et à 45° d'incidence. Les résultats sont présentés dans la Figure II.35.

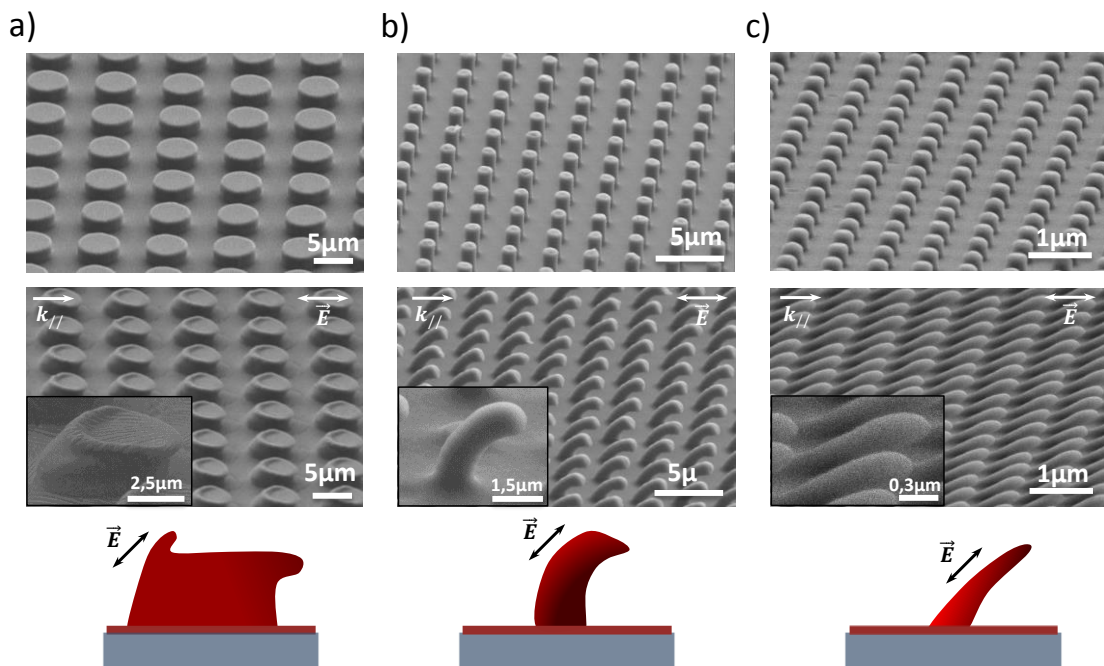


Figure II.35 Images MEB de la photo-déformation en polarisation p de trois réseaux de piliers avec différentes dimensions. (a) Piliers D7P10H2.5 (b) Piliers D1.2P3H2.5 (c) Piliers D0.35P0.7H0.35. ($P_w = 2 \text{ mW/mm}^2$, $t=10 \text{ min}$, $\theta_{inc} = 45^\circ$)

Comparons dans un premier temps les deux réseaux micrométriques. Lorsque le rapport d'aspect diminue de $R = 2.08$ (D1.2P3H2.5, Figure II.35b) à $R = 0.38$ (D7P10H2.5, Figure II.35.a), nous observons toujours une extension verticale (avec une légère composante horizontale) du flanc illuminé et une migration horizontale au niveau du haut du flanc non illuminé. Cependant, dans le cas des piliers D7P10, du fait du rapport d'aspect faible, les deux flancs sont trop distants pour interagir entre eux. Ils se déforment donc indépendamment, mais la déformation résulte tout de même en une courbure du motif. On observe la naissance d'un bourrelet d'un côté et d'une pointe horizontale de l'autre. La migration des structures à faible rapport d'aspect permet ainsi d'identifier les déformations spécifiques qui se produisent dans chaque région de la structure.

Maintenant, regardons le cas inverse où les deux flancs sont très rapprochés, de telle sorte que le diamètre de la structure soit comparable à la longueur de pénétration de la lumière Figure II.35c). Dans ce cas, tout le volume de la structure est sollicité de façon homogène, il s'étire selon la direction de la polarisation, ce qui produit non pas une courbure mais une inclinaison du motif. Ce dernier va subir la même elongation, d'extension verticale et de migration horizontale. Sur les images MEB, l'agrandissement des structures ainsi que leur amincissement apparaissent de façon plus claire que dans le cas des structures D1.2P3. La migration suit parfaitement la direction de la polarisation dans ce cas.

Ces différents types de déformation en fonction des dimensions initiales semblent fortement influencer la capacité des motifs à revenir dans leur forme initiale. La Figure II.36 présente la forme des motifs micrométriques D7P10H2.5 et nanométriques D0.35P0.7H0.35 après un cycle de déformation « p+s ».

Pour les structures D7P10H2.5, le bourrelet issu du déplacement de matière du côté du flanc illuminé, formé par la polarisation p, est maintenu malgré l'illumination en polarisation s. De plus, la pointe formée de l'autre côté de la face supérieure du pilier est toujours présente. Contrairement au cas des structures courbées où la polarisation s a libéré les contraintes pour retrouver la forme initiale, la deuxième illumination a ici étiré le pilier perpendiculairement à la première stimulation. Il n'y a donc pas eu de mécanisme de compensation des déformations.

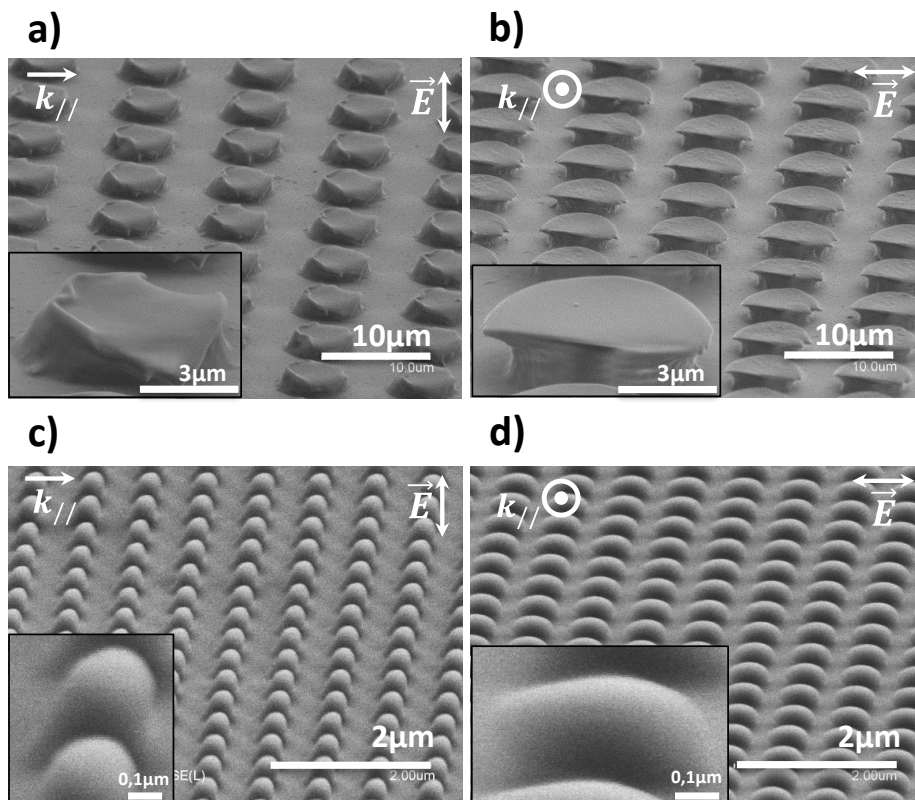


Figure II.36 Images MEB de la photo-déformation après un cycle « p+s », pour deux réseaux de piliers avec différentes dimensions. (a-b) Piliers D7P10H2.5 (c-d) Piliers D0.35P0.7H0.35. $P_w = 2 \text{ mW/mm}^2$, $t=2*10 \text{ min}$ (10 min de polarisation p puis 10 min de polarisation s, $\theta_{inc} = 45^\circ$). Les images de gauche sont prises perpendiculairement à la direction de migration, contrairement aux images de droite qui sont prises à 90° des premières (dans le sens horaire).

Lorsque la dimension des structures est comparable à la longueur de pénétration de la lumière d'excitation, la seconde illumination « régénératrice » permet de réduire l'élongation du motif, mais comme dans le cas précédent, elle étire aussi le pilier dans la direction de la polarisation s sur tout le volume du pilier.

Il semble donc que les dimensions initiales de la structure conditionnent les propriétés de réversibilité. Pour le seul cas où nous avons observé un retour à la forme initiale, la structure avait une dimension latérale bien plus grande que la longueur de pénétration de la lumière, de façon à ce qu'un côté de la structure soit stimulé pendant que l'autre reste inactif. De plus, le rapport d'aspect de la structure était important ($R=2.08$). Ce compromis géométrique entre le rapport d'aspect, qui limite la dimension latérale, et la nécessité d'une structure plus large que la longueur de pénétration, semble primordial pour que le flanc du pilier photo-stimulé puisse induire des contraintes dans le reste du volume de la structure qui doit rester inactif. Ainsi, les contraintes qui peuvent être relâchées lorsque la polarisation est tournée de 90° .

Conclusions partielles :

Les dimensions initiales des structures influencent donc fortement la façon dont va se déformer la structure sous illumination en lumière polarisée. Pour anticiper le comportement d'une structure sous illumination il est nécessaire de prendre en compte son rapport d'aspect, ainsi que ses dimensions par rapport à la longueur de pénétration de la lumière excitatrice.

2.3.3. Conclusion

Cette deuxième partie a permis de montrer que les réseaux photo-actifs embossés peuvent être déformés après leur pré-structuration. La polarisation et l'incidence du faisceau excitateur ont été identifiées comme deux paramètres clés dans le type de déformation des structures. Une polarisation circulaire permet d'étirer le sommet de la structure de façon isotrope, ce qui permet d'augmenter sa surface effective. La polarisation s , indépendante de l'incidence, permet d'étirer le sommet des structures horizontalement et symétriquement. La polarisation p (en incidence oblique) est responsable de la courbure du pilier. Ce comportement est dû à la migration de matière verticale qui intervient dans le flanc illuminé de la structure. La déformation induite est réversible en tournant la polarisation de 90° (polarisation s) : on peut supposer que les contraintes, induites sous illumination en polarisation p , se relâchent progressivement sous illumination en polarisation s et le pilier revient à sa forme initiale. Cependant cette réversibilité présente une limite puisque toute la déformation n'est pas compensée et qu'on observe un affinement et une élongation des piliers. Enfin, nous avons démontré que les déplacements de matière dans la structure dépendent du rapport entre les dimensions des structures et la longueur de pénétration de la lumière dans le polymère.

2.4. Elaboration des structures hybrides or/PMMA-DR1

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, le PMMA-DR1 est un matériau qui est largement étudié pour ses propriétés de photo-migration, pour la mise en forme d'autres matériaux non photo-actifs¹⁹⁻²³. La structuration de ce matériau permet la réalisation de motifs dont on peut exploiter les propriétés de diffraction. Cependant, les propriétés intrinsèques du matériau (dont la constante diélectrique) limitent son utilisation pour l'élaboration de dispositifs optiques. Il est toutefois possible d'élargir le domaine d'application de ces matériaux structurés en couplant le polymère avec un autre matériau dont les propriétés intrinsèques apportent une fonctionnalité supplémentaire. Pour établir une preuve de concept, nous avons choisi l'or car c'est un métal noble largement utilisé pour ses propriétés optiques et plasmoniques et qui présente l'avantage d'être chimiquement « inerte » et de pouvoir être facilement déposé en couche mince sur des surfaces diélectriques.

Dans cette première partie, nous présentons la méthode de dépôt de l'or que nous avons choisie pour élaborer des structures hybrides or/PMMA-DR1. Pour rappel, le dépôt d'un matériau non photo-actif sur le PMMA-DR1 est susceptible d'inhiber les phénomènes de déformation photo-induite²⁴. Il est donc nécessaire de réfléchir à une méthode qui permette de laisser une partie du polymère à nu. Nous avons choisi l'évaporation sous vide qui permet de réaliser un dépôt balistique de métal uniquement sur les surfaces directement exposées au flux.

2.4.1. Evaporation sous vide

Le dépôt d'or de quelques dizaines de nanomètres sur la surface du réseau de PMMA-DR1 est réalisé dans une enceinte à vide secondaire dans laquelle règne une pression résiduelle $p = 25.10^{-6}$ Torr (Figure II.37). Une charge d'or est déposée dans un creuset en tungstène qui fait face à l'échantillon. Le creuset est chauffé par courant direct jusqu'à la fusion de l'or (au-dessus de 1000 °C), ce qui provoque l'évaporation du métal. Dans ces conditions de pression et température, le flux d'or est d'environ 1 nm/s. Ce flux est mesuré par une balance à quartz qui permet de connaître en temps réel la quantité d'or déposée sur l'échantillon.

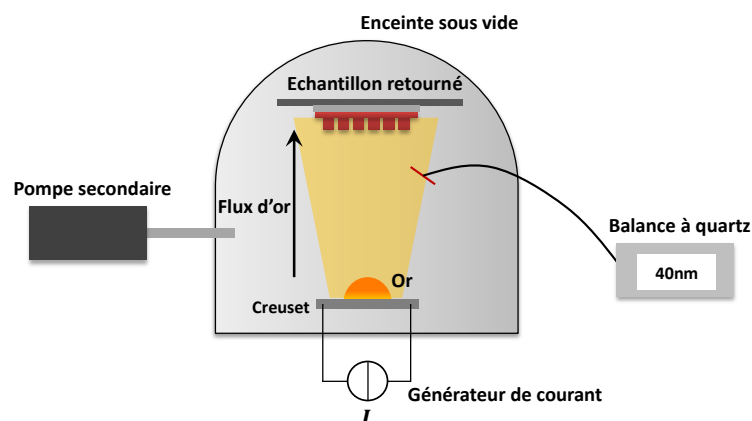


Figure II.37 Schéma de l'évaporateur d'or. L'échantillon est placé dans une enceinte dont le vide est contrôlé par une pompe à diffusion. Un générateur de courant permet de chauffer un creuset dans lequel l'or solide est déposé. Un flux d'or balistique et constant est généré, qui permet un dépôt d'une couche mince sur l'échantillon. La quantité d'or déposée est mesurée par une balance à quartz.

Nous avons choisi ce type de dépôt car dans cette configuration le flux d'or généré est balistique, et donc directionnel. Ainsi, le métal est censé recouvrir uniquement le sommet des piliers et la base, comme schématisé sur la Figure II.38.

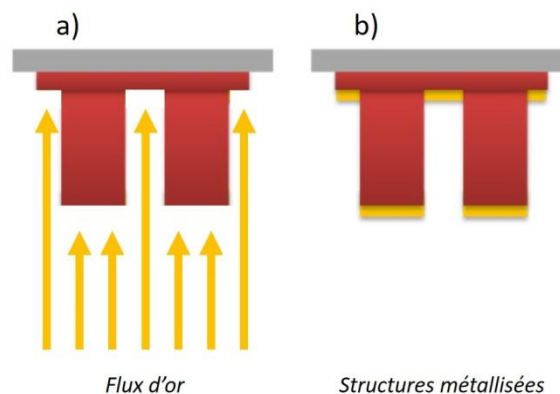


Figure II.38 Schéma du flux d'or balistique incident sur l'échantillon. (a) Le flux est normal à la surface de l'échantillon. (b) après quelques secondes, une couche mince s'est déposée sur le toit et sur l'épaisseur résiduelle de la couche de polymère, laissant les flancs découverts.

Pour la suite de ce chapitre, la quantité d'or déposée sera toujours de 50 nm, sauf indication contraire. Nous avons choisi cette épaisseur pour plusieurs raisons, que nous développerons plus tard dans le manuscrit :

- à cette épaisseur, l'or est réfléchissant à 80 % à partir de 600 nm (voir chapitre suivant) ;
- le couplage des plasmons de surface par la lumière est optimum à cette épaisseur²⁵ ;
- cette épaisseur est suffisante pour inhiber la déformation photo-induite dans les zones métallisées du polymère.

Le protocole détaillé du dépôt d'or est développé en Annexe 3. Pour vérifier que celui-ci permet le dépôt d'une couche d'or d'épaisseur contrôlée, nous avons réalisé une mesure par profilométrie mécanique sur un dépôt réalisé sur substrat de verre (Figure II.39). Pour rappel, ce type de profilométrie consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe de nitrure de silicium en imposant une consigne de force constante entre la pointe et la surface. Lorsque la pointe rencontre une aspérité par exemple, la force ressentie par la pointe va augmenter. L'appareil va alors relever la pointe de façon à retrouver la force de consigne et enregistrer la variation de hauteur de la pointe. L'évolution de la hauteur de la pointe avec sa position fournit la topographie de la surface.

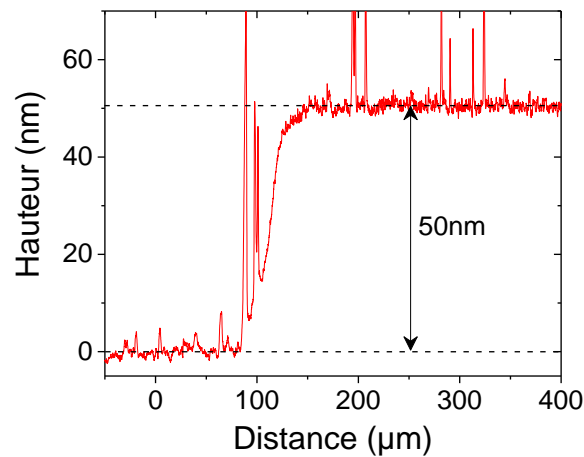


Figure II.39 Epaisseur de la couche d'or mesurée après évaporation sous vide, par la technique de profilométrie mécanique.

Nous avons réalisé des dépôts d'or sur deux types de réseaux : les réseaux D1.2P3H2.5 ainsi que les réseaux nanométriques D0.35P0.7H0.35. Sur ces deux types d'échantillons, les piliers n'ont pas été déformés par illumination avant le dépôt.

2.4.2. Dépôt d'or sur des piliers micrométriques

La Figure II.40 ci-dessous présente les images MEB d'un motif D1.2P3H2.5 avant (Figure II.40.a) et après (Figure II.40.b) évaporation de 50 nm d'or sur la surface. La structure de PMMA-DR1 est bien recouverte d'une mince couche d'or homogène au niveau de la surface du sommet du pilier ainsi qu'au niveau de sa base, comme nous l'avons prédit. On remarque cependant qu'une petite partie des flancs est décorée d'or. Nous avons vu au début du chapitre que les flancs présentaient une structure en anneaux dus au procédé de lithographie du silicium. Sur ces aspérités des flancs des piliers, un dépôt de métal s'accumule.

Les dimensions du pilier sont conservées après le dépôt. Le rayonnement du creuset d'or n'a pas provoqué d'élévation suffisante de la température de l'échantillon qui aurait pu modifier sa morphologie. De plus, la mise sous vide n'a pas induit de retrait mesurable qui aurait pu se produire en cas d'élimination de solvant résiduel.

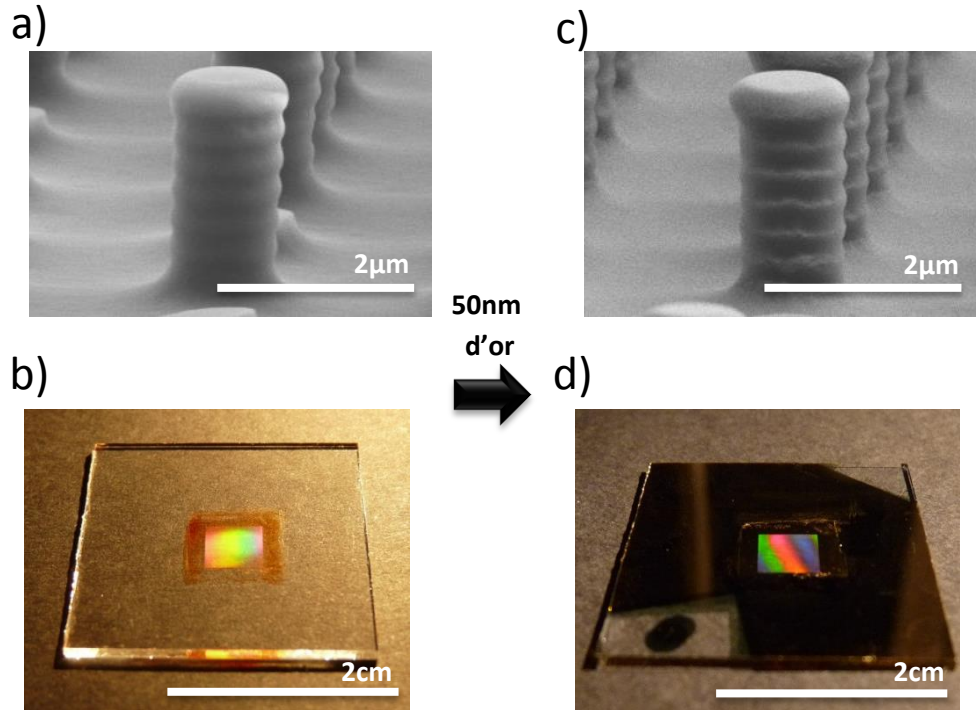


Figure II.40 (a-c) Images MEB de piliers D1.2P3H2.5 avant (a) et après (c) dépôt de 50 nm d'or par évaporation sous vide secondaire. (b-d) Photographies d'échantillon avant (b) et après (d) dépôt, les propriétés optiques (réflectivité, diffraction) de la structure sont fortement modifiées par l'or.

2.4.3. Dépôt d'or sur des piliers nanométriques

Dans le cas des réseaux nanométriques, nous avons réalisé un dépôt de 50 nm d'or sur deux types de motifs dont nous disposons: le motif cylindrique D0.35P0.7H0.35 de rapport d'aspect égal à 1 et un motif conique D0.3P1H0.5 de rapport d'aspect 1.67.

Dans le cas des structures D0.3P1H0.5 coniques (Figure II.41), l'or se dépose sur toute la surface du pilier et forme une « coquille » tout autour du motif. Même si l'épaisseur d'or est certainement différente sur le sommet et la base, d'une part, et sur les flancs, d'autre part, il est très probable qu'après ce dépôt, les propriétés de migration photo-induite du polymère soient complètement inhibées. Nous vérifierons cela dans la partie suivante.

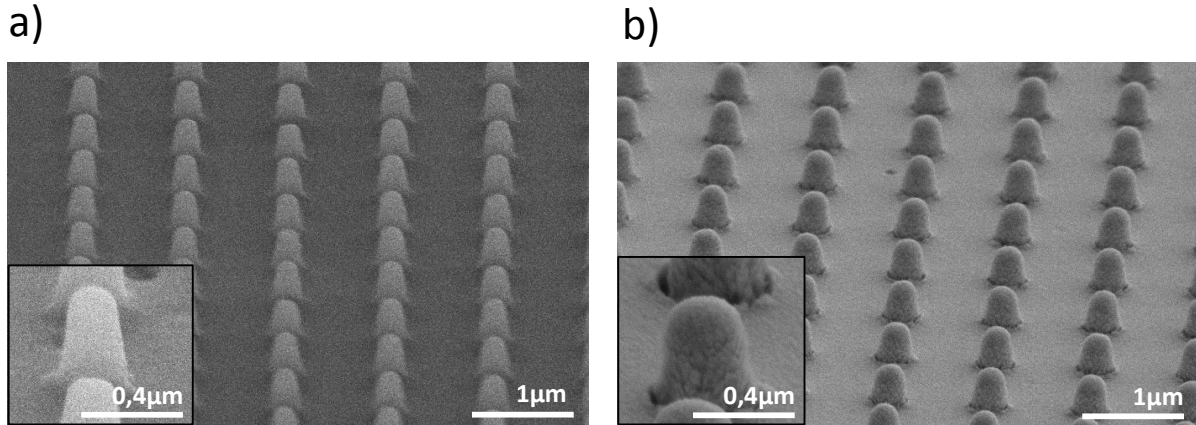


Figure II.41 Images MEB de piliers D0.3P1H0.5 avant (a) et après (b) dépôt de 50 nm d'or par évaporation sous vide secondaire.

Dans le cas d'un motif cylindrique D0.35P0.7H0.35 de rapport d'aspect inférieur ou égal à 1 (Figure II.42), nous observons que le dépôt de 50 nm d'or apparaît clairement sur le sommet du pilier ainsi que sur la surface de la couche résiduelle. Les flancs sont laissés découverts comme nous le souhaitons. On s'attend donc à observer une déformation de ces structures hybrides sous illumination dans la bande d'absorption du polymère photo-actif.

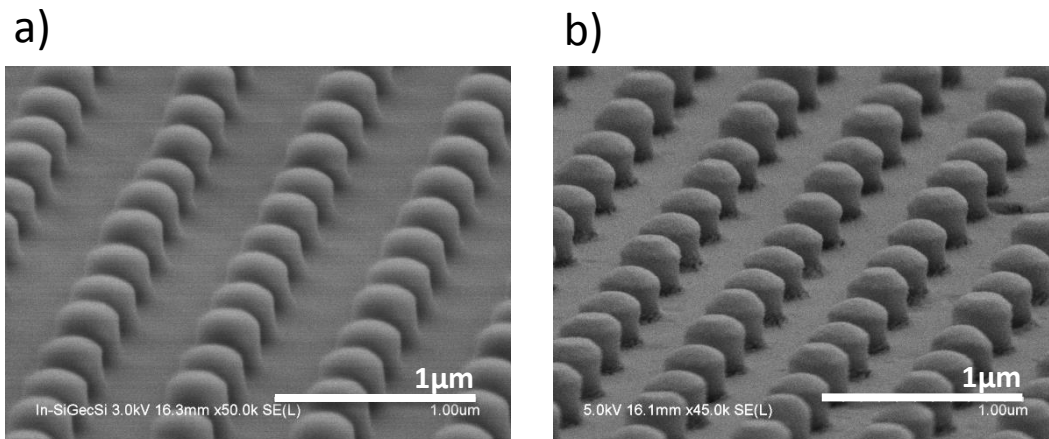


Figure II.42 Images MEB de piliers D0.3P0.7H0.35 avant (a) et après (b) dépôt de 50 nm d'or par évaporation sous vide secondaire.

Conclusions partielles :

La méthode d'évaporation sous vide permet de déposer une couche mince d'or, dont l'épaisseur est contrôlée précisément, sur un échantillon structuré. Ce dépôt s'effectue correctement sur toute la surface du motif et de façon homogène mais seule la surface exposée au flux balistique de métal est recouverte. Pour les structures micrométriques, l'or se dépose sur le sommet et à la base du pilier, sur la surface de la couche résiduelle, comme attendu. Lorsque la taille des structures est inférieure au micromètre, la géométrie initiale du motif influence la morphologie du dépôt. Les motifs présentant des flancs inclinés (cônes tronqués) sont entièrement couverts d'or. Sur les motifs dont le cylindre directeur est perpendiculaire au plan du substrat, les flancs des structures sont laissés à nu, comme dans le cas des piliers micrométriques.

2.5. Déformations des réseaux recouverts d'or

L'observation des échantillons non métallisés et métallisés (Figure II.40.c et Figure II.40.d) laissent déjà entrevoir que les propriétés optiques (réflectivité, diffraction) des structures sont fortement modifiées par le métal déposé. Mais avant d'étudier les propriétés optiques de ces structures, nous allons vérifier si les piliers recouverts d'or ont conservé ou non des propriétés de photo-déformation. Dans cette partie, nous montrerons donc comment répondent les réseaux hybrides or/PMMA-DR1 à une stimulation optique de l'azo-matériau, dans les mêmes conditions d'excitation que les structures non-métallisées dans le chapitre précédent, à savoir illumination par un laser à 488 nm, en polarisation p et sous incidence oblique. La déformation est observée au MEB et comparée à celle obtenue dans le cas de motif sans or. La réversibilité du processus de déformation est étudiée, lorsque les piliers courbés par une illumination en polarisation p sont ensuite stimulés par un éclairage en polarisation s. Enfin, la déformation de réseaux nanométriques est analysée en fonction de leur rapport d'aspect initial.

2.5.1. Déformation photo-induite des motifs micrométriques

Les structures décorées d'une couche mince d'or sont soumises à une excitation laser en polarisation p, avec une puissance de $p = 20 \text{ mW/mm}^2$. Nous avons décidé d'augmenter la puissance en prévision de l'effet de l'or sur la couche qui pourrait réduire l'efficacité de la photo-déformation et limiter la partie de la couche d'azomatériau accessible à la lumière. L'incidence du faisceau est toujours de 45° , les piliers sont stimulés pendant 10 min. Le résultat de la photo-déformation est présenté ci-dessous sur la Figure II.43.

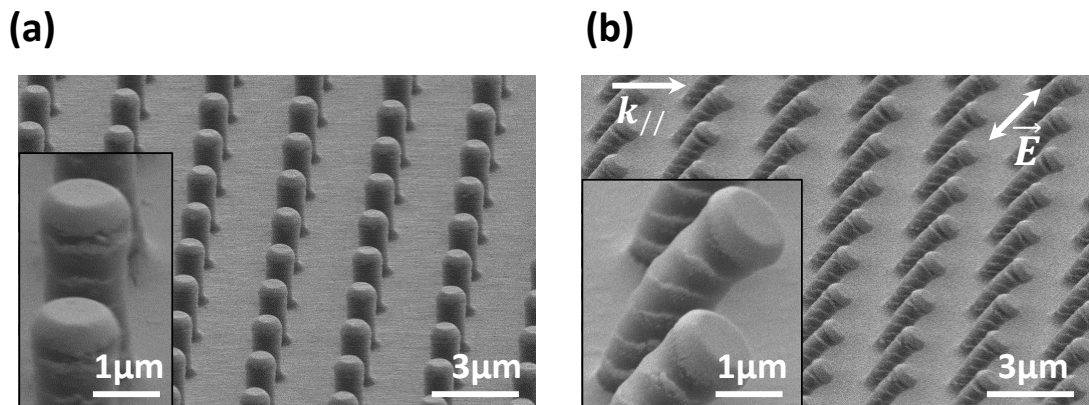


Figure II.43 Images MEB d'un réseau de piliers D1.2P3H2.5 recouvert de 50 nm d'or. (a) Avant déformation. (b) Après 10 min d'illumination en polarisation p, sous une incidence $\theta_e = 45^\circ$ et une densité de puissance $P = 20 \text{ mW/mm}^2$.

Malgré la présence d'or sur le polymère, la déformation photo-induite peut encore avoir lieu. Cette déformation se produit au niveau du flanc du pilier, qui n'était pas recouvert de métal pour conserver les propriétés de photo-migration de matière. Une courbure progressive se forme dans la direction de l'incidence du faisceau. On rappelle que le dépôt de métal a nécessité un vide

secondaire poussé de 25×10^{-6} Torr. Malgré ce tirage sous vide, le polymère conserve ces propriétés photomécaniques²⁶, ce qui est un argument supplémentaire pour valider cette méthode de dépôt.

Comparons maintenant la déformation entre un pilier nu et un pilier couvert de 50 nm d'or (Figure II.44). Les courbures provoquées apparaissent similaires, malgré le fait que la couche résiduelle est totalement recouverte d'or. Cette observation nous permet d'affirmer que la courbure du pilier provient uniquement d'une déformation du flanc éclairé, et qu'il n'existe pas d'apport de matière provenant de la couche résiduelle.

On remarque toutefois que pour obtenir la même courbure, nous avons éclairé le matériau avec une dose dix fois supérieure à celle utilisée pour déformer les piliers sans or. Il se peut ainsi que la présence d'or sur la face supérieure du pilier, ainsi que sur les flancs, diminue l'efficacité de migration de la structure.

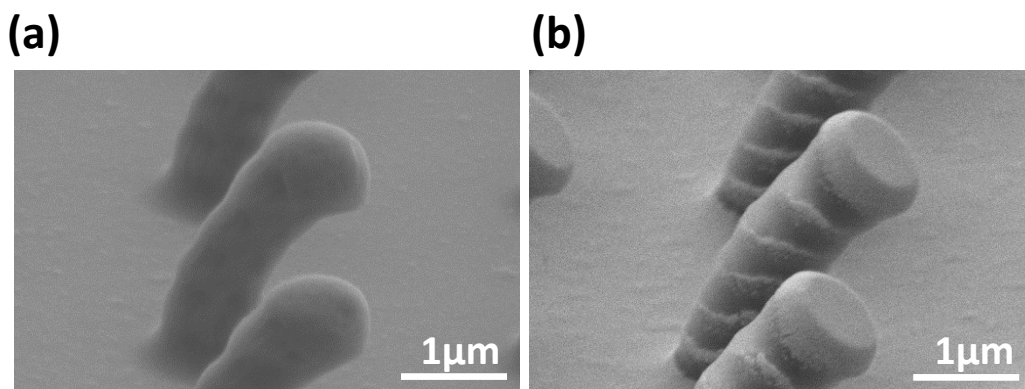


Figure II.44 Images MEB de deux piliers courbés après 10 min d'illumination en polarisation p . $\theta_e = 45^\circ$. (a) Structure sans or, $p = 4 \text{ mW/mm}^2$. (b) Structure avec 50 nm d'or, $p = 20 \text{ mW/mm}^2$.

Par ailleurs, dans le cas sans or, nous avons remarqué que le sommet du pilier subissait une déformation significative clairement observée sur la Figure II.44.a. Par contre, lorsque de l'or recouvre le sommet du pilier, cette déformation est inhibée et le sommet du pilier métallisé reste parfaitement plan, s'inclinant progressivement au cours de la migration photo-induite de la matière sur les flancs du pilier.

2.5.2. Réversibilité de la déformation

Enfin, l'un des phénomènes marquants observé dans le cas des piliers nus est la réversibilité de la déformation photo-induite après un cycle d'illuminations en polarisation p puis s . Pour tester si ce phénomène se produit également lorsque les structures sont recouvertes d'or, nous appliquons le même procédé d'éclairage de 10 min en polarisation s des réseaux D1.2P3H2.5 préalablement courbés par une illumination de 10 min en polarisation p . L'incidence de 45° est conservée, ainsi que la puissance de 20 mW/mm^2 . Les formes des piliers témoins et déformés par un cycle d'illumination « $p+s$ » sont comparées dans la Figure II.45.

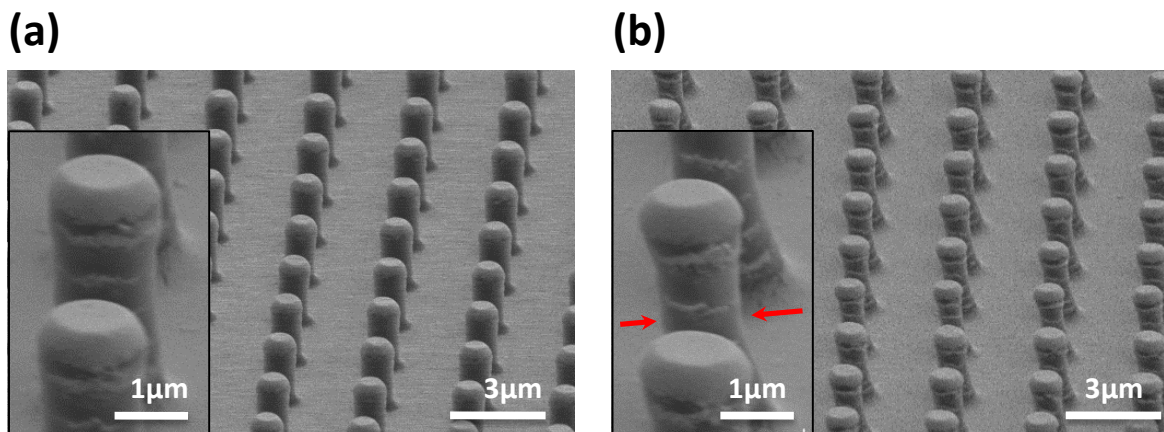


Figure II.45 Images MEB de réseaux D1.2P3H2.5 recouverts de 50 nm d'or. (a) Avant déformation. (b) Après un cycle de déformation « p+s », de deux fois 10 min. $\theta_e = 45^\circ$, $p = 20 \text{ mW/mm}^2$.

Nous observons que la réponse des piliers courbés à une illumination en polarisation s est similaire à celle des piliers sans or : le pilier courbé revient progressivement à sa forme initiale verticale. Cependant, à la fin de l'illumination, le diamètre du pilier est réduit, et sa hauteur est augmentée. Sur les clichés de la Figure II.45, le diamètre du pilier à mi-hauteur passe de $1.2 \mu\text{m}$ à $1.03 \mu\text{m}$, soit une diminution de 15 %. Pour la hauteur, nous mesurons une augmentation de 160 nm, pour une hauteur initiale de $2.54 \mu\text{m}$, soit environ 6 %. Ces deux grandeurs sont cependant mesurées par des images de MEB réalisées dans une géométrie où l'observation se fait sous une inclinaison de l'échantillon d'environ 30° . La hauteur mesurée est donc potentiellement sous-évaluée. Nous pourrions comparer l'évolution de hauteur avec les mesures optiques du chapitre suivant.

2.5.3. Déformation photo-induite des motifs nanométriques

Dans la partie 2.4.3, nous avons vu que la morphologie des dépôts d'or était différente sur les motifs coniques et cylindriques nanométriques.

Lorsque le pilier est de forme conique, ce qui est le cas pour les structures D0.3P1H0.5, l'or se dépose aussi sur les flancs. Lorsque les piliers sont éclairés en polarisation p, avec une incidence de 45° , à 20 mW/mm^2 et pendant 10 min, nous n'observons aucun déplacement de matière (Figure II.46). Le dépôt de 50 nm d'or inhibe complètement la déformation du polymère. Cette géométrie n'est donc pas utilisable pour réaliser des systèmes à géométrie ajustable.

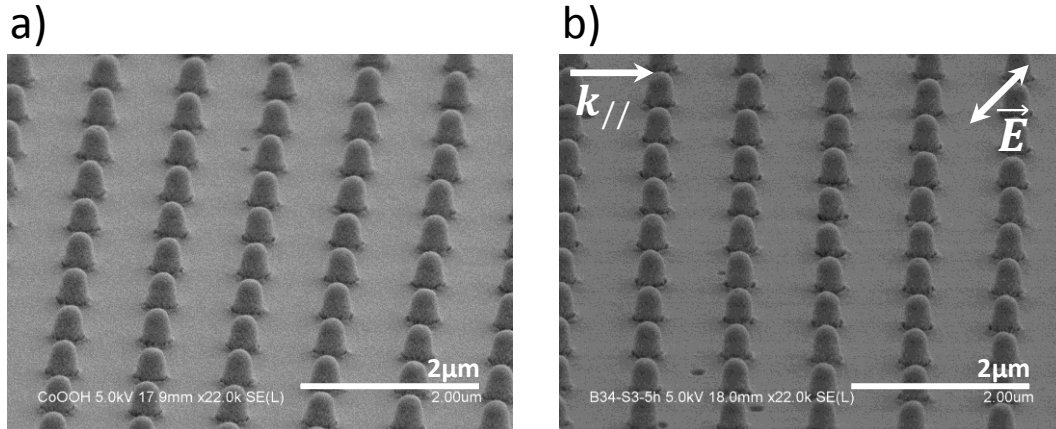


Figure II.46 Images MEB d'un réseau de piliers D0.3P1H0.5 recouvert de 50 nm d'or. (a) Avant déformation. (b) Après 10 min d'illumination en polarisation p . $\theta_e = 45^\circ$, $p = 20 \text{ mW/mm}^2$.

En revanche, nous avons vu que le dépôt d'or laissait les flancs dénudés dans le cas des piliers D0.35P0.7H0.35. Quand on éclaire ces structures avec les mêmes conditions (Figure II.47), on observe une déformation du motif.

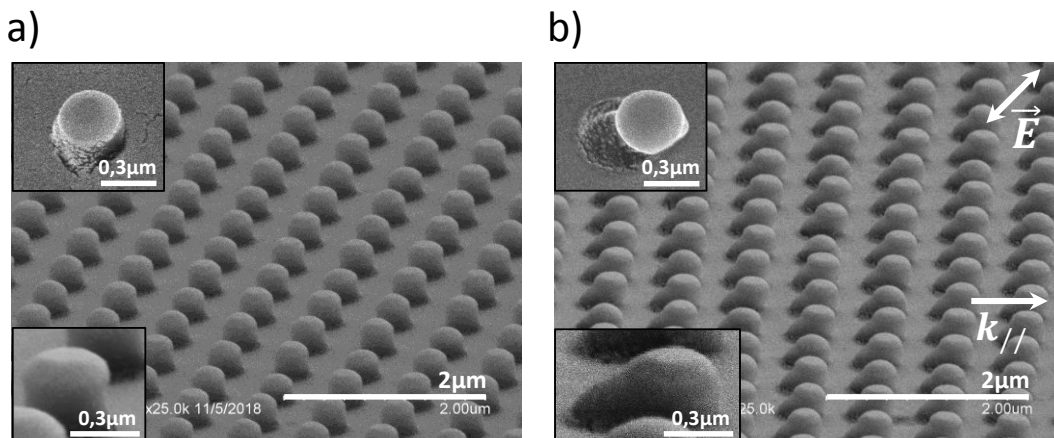


Figure II.47 Images MEB d'un réseau de piliers D0.35P0.7H0.35 recouvert de 50 nm d'or. (a) Avant déformation. (b) Après 10 min d'illumination en polarisation p . $\theta_e = 45^\circ$, $p = 20 \text{ mW/mm}^2$.

La forme du motif après 10 min d'éclairage est cette fois-ci différente de celle observée sur le motif non-métallisé. Avec de l'or, le cylindre semble glisser progressivement dans la direction pointée par le faisceau incident, mais le pilier ne se courbe pas. Dans l'insert en bas à gauche de la Figure II.47.b, on peut voir que le sommet du plot recouvert d'or n'est pas incliné. A ces dimensions-là, on rappelle que la lumière excite tout le volume du pilier puisque la longueur de pénétration dans le polymère est de l'ordre de grandeur du diamètre du pilier. La lumière tend à étirer le pilier dans la direction de la polarisation, mais comme le sommet recouvert d'or limite le déplacement de matière dans la direction normale à la surface, la composante planaire de la migration domine. Il en résulte un glissement progressif du pilier en dehors de sa position d'origine.

Dans ce cas de migration par glissement, nous n'avons pas observé de réversibilité de la déformation lorsque les piliers déformés sont soumis à une illumination en polarisation s . Ce résultat indique que la déformation induite dans le volume des piliers nanométriques est fortement plastique, et qu'il n'est pas possible de retrouver la forme initiale des structures par un mécanisme lié à la relaxation de contraintes élastiques.

Conclusions partielles :

La déformation des piliers micrométriques D1.2P3H2.5 par un éclairage en polarisation p est similaire dans le cas d'une couche de PMMA-DR1 avec ou sans or. Elle est gouvernée par le déplacement de matière sur le flanc illuminé sans or, qui absorbe la lumière et se courbe progressivement. Il est cependant nécessaire d'augmenter la dose de lumière pour courber le pilier recouvert d'or par rapport à la même structure nue. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de l'or sur le sommet du plot qui limite l'efficacité du déplacement photo-induit de matière. Il est aussi possible que la faible quantité d'or présente sur les flancs réduise la migration de matière. Par ailleurs, la réversibilité quasi-complète de la photo-déformation sous illumination par un cycle de polarisation p puis s est conservée dans le cas des piliers micrométriques D1.2P3H2.5 couverts d'or. Comme dans le cas des piliers non couverts d'or, ils retrouvent leur orientation initiale perpendiculaire à la surface, mais leur aspect général est modifié. Cet écart à la forme d'origine provient de la déformation en polarisation s au cours de la phase de « régénération ». En plus de compenser la courbure, l'illumination entraîne l'étirement du pilier dans la direction perpendiculaire à celle de l'éclairage.

Dans le cas des piliers nanométriques, seules les structures D0.35P0.7H0.35 ont une forme adéquate permettant de conserver les propriétés de photo-déformation. La déformation résultante d'un éclairage en polarisation p est cependant différente de celle observée sur les structures sans or : les plots sont étirés horizontalement dans la direction pointée par la lumière, mais aucune extension verticale n'est observée. De plus, la réversibilité n'est plus possible une fois la déformation réalisée.

2.6. Conclusions sur les photo-déformations des réseaux

Dans ce second chapitre, nous avons tout d'abord illustré l'utilisation de la méthode d'embossage en phase liquide sur notre polymère photo-actif. Nous avons vu que cette technique permet de répliquer des motifs gravés sur silicium sur des couches minces de PMMA-DR1 par l'intermédiaire d'un tampon de PDMS, malgré des différences légères de morphologie entre le motif de silicium et le polymère actif. Ce transfert est possible quelles que soient les dimensions du motif, de la dizaine de micromètres jusqu'à la centaine de nanomètres, pour des rapports d'aspect allant jusqu'à 2.

Dans un second temps, nous avons démontré le rôle de la polarisation et de l'incidence du faisceau exciteur dans les déformations des structures embossées. Grâce au contrôle de ces deux paramètres, il est possible de déformer symétriquement ou asymétriquement les structures. Dans le cas des structures D1.2P3, il est possible d'induire une courbure du pilier puis d'inverser la déformation et de revenir à l'état initial en réalisant un cycle d'illuminations en polarisation p puis s .

Enfin, nous avons illustré le rôle des dimensions initiales dans la façon dont se déforment les structures, ce qui nous a permis d'identifier les mouvements de matière au sein du pilier.

Pour finir nous avons décrit les résultats obtenus pour des structures métallisées. La méthode par évaporation sous vide utilisée ne détériore pas la forme initiale des motifs et permet de conserver les flancs nus pour les structures dont le cylindre directeur est orthogonal à la surface. Nous avons ensuite pu vérifier que les propriétés de photo-déformation des réseaux de piliers sont conservées après le dépôt métallique. La géométrie de dépôt, qui laisse à nu les flancs des piliers, permet de préserver les propriétés photomécaniques du polymère photo-actif et de déformer par illumination en lumière polarisée les structures hybrides or/PMMA-DR1.

Dans le prochain chapitre, nous souhaitons étudier l'évolution des propriétés optiques des réseaux de structures photo-actives en fonction de la déformation photo-induite des micro- et nano-piliers. Pour cela, nous avons choisi de nous focaliser sur les structures D1.2P3H2.5, car ces structures présentent une photo-déformation réversible. Les propriétés de transmission ainsi que de diffraction de ces échantillons seront sondées au cours de la déformation, et nous proposerons une explication qui relie la déformation observée aux propriétés mesurées.

Bibliographie

- (1) Lagugné Labarthe, F.; Buffeteau, T.; Sourisseau, C. Analyses of the Diffraction Efficiencies, Birefringence, and Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Polymer Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (15), 2654–2662. <https://doi.org/10.1021/jp980050e>.
- (2) Fiorini, C.; Prudhomme, N.; de Veyrac, G.; Maurin, I.; Raimond, P.; Nunzi, J.-M. Molecular Migration Mechanism for Laser Induced Surface Relief Grating Formation. *Synthetic Metals* **2000**, *115* (1–3), 121–125. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00332-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00332-5).
- (3) Wu, X.; Nguyen, T. T. N.; Ledoux-Rak, I.; Nguyen, C. T.; Lai, N. D. UV Beam-Assisted Efficient Formation of Surface Relief Grating on Azobenzene Polymers. *Applied Physics B* **2012**, *107* (3), 819–822. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-4987-8>.
- (4) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers. *Applied Physics Letters* **1995**, *67* (21), 3114–3116. <https://doi.org/10.1063/1.114851>.
- (5) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Nanoimprint Lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1996**, *14* (6), 4129–4133.
- (6) Kang, H. S.; Lee, S.; Park, J.-K. Monolithic, Hierarchical Surface Reliefs by Holographic Photofluidization of Azopolymer Arrays: Direct Visualization of Polymeric Flows. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (23), 4412–4422. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101203>.
- (7) Lee, S.; Shin, J.; Lee, Y.-H.; Park, J.-K. Fabrication of the Funnel-Shaped Three-Dimensional Plasmonic Tip Arrays by Directional Photofluidization Lithography. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7175–7184. <https://doi.org/10.1021/nn1017507>.
- (8) Choi, J.; Jo, W.; Lee, S. Y.; Jung, Y. S.; Kim, S.-H.; Kim, H.-T. Flexible and Robust Superomniphobic Surfaces Created by Localized Photofluidization of Azopolymer Pillars. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 7821–7828. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01783>.

- (9) Gritsai, Y.; Goldenberg, L. M.; Stumpe, J. Efficient Single-Beam Light Manipulation of 3D Microstructures in Azobenzene-Containing Materials. *Optics Express* **2011**, *19* (19), 18687. <https://doi.org/10.1364/OE.19.018687>.
- (10) Pirani, F.; Angelini, A.; Frascella, F.; Rizzo, R.; Ricciardi, S.; Descrovi, E. Light-Driven Reversible Shaping of Individual Azopolymeric Micro-Pillars. *Scientific Reports* **2016**, *6* (1). <https://doi.org/10.1038/srep31702>.
- (11) Pirani, F.; Angelini, A.; Frascella, F.; Rizzo, R.; Descrovi, E. Light-Driven Reversible Shaping of 2D Polymeric Lattices. In *Lasers and Electro-Optics (CLEO), 2016 Conference on*; IEEE, 2016; pp 1–2.
- (12) Oscurato, S. L.; Borbone, F.; Maddalena, P.; Ambrosio, A. Light-Driven Wettability Tailoring of Azopolymer Surfaces with Reconfigured Three-Dimensional Posts. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (35), 30133–30142. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08025>.
- (13) Landraud, N.; Peretti, J.; Chaput, F.; Lampel, G.; Boilot, J.-P.; Lahlil, K.; Safarov, V. I. Near-Field Optical Patterning on Azo-Hybrid Sol–Gel Films. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (27), 4562–4564. <https://doi.org/10.1063/1.1428627>.
- (14) Karageorgiev, P.; Neher, D.; Schulz, B.; Stiller, B.; Pietsch, U.; Giersig, M.; Brehmer, L. From Anisotropic Photo-Fluidity towards Nanomanipulation in the Optical near-Field. *Nature Materials* **2005**, *4* (9), 699–703. <https://doi.org/10.1038/nmat1459>.
- (15) Liu, B.; He, Y.; Fan, P.; Wang, X. Azo Polymer Microspherical Cap Array: Soft-Lithographic Fabrication and Photoinduced Shape Deformation Behavior. *Langmuir* **2007**, *23* (22), 11266–11272. <https://doi.org/10.1021/la7016402>.
- (16) Filippo, F. Photoinduced Deformation in Thin Films Containing Azo-Derivatives: Reversible and Directional Matter Transport Controlled by Light Polarization and Photomechanical Surface Effects, Ecole polytechnique, 2010.
- (17) Desboeufs, N. Etude de La Photo-Migration de Matière Dans Des Matériaux à Base d'azobenzène., Evole polytechnique, 2014.
- (18) Vu, A.-D. Optical Nanomanipulation of Nanostructures on Azobenzene-Containing Films., Ecole polytechnique, 2014.
- (19) Liu, B.; He, Y.; Wang, X. Fabrication of Photoprocessible Azo Polymer Microwires through a Soft Lithographic Approach. *Langmuir* **2006**, *22* (24), 10233–10237. <https://doi.org/10.1021/la0619426>.
- (20) Lee, S.; Jeong, Y.-C.; Park, J.-K. Facile Fabrication of Close-Packed Microlens Arrays Using Photoinduced Surface Relief Structures as Templates. *Optics Express* **2007**, *15* (22), 14550. <https://doi.org/10.1364/OE.15.014550>.
- (21) Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Kwon, S.-S.; Jo, J.; Kim, J.; Lee, T.; Kim, D.-Y. Surface Relief Gratings on Poly(3-Hexylthiophene) and Fullerene Blends for Efficient Organic Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (17), 173509. <https://doi.org/10.1063/1.2802561>.
- (22) Jeong, S. M.; Araoka, F.; Machida, Y.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Nishimura, S.; Suzuki, G. Enhancement of Light Extraction from Organic Light-Emitting Diodes with Two-Dimensional Hexagonally Nanoimprinted Periodic Structures Using Sequential Surface Relief Grating. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47* (6), 4566–4571. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.4566>.
- (23) Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Jo, J.; Oh, S.-H.; Kim, J.; Kim, D.-Y. Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18* (24), 3956–3963. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800683>.
- (24) Viswanathan, N. K.; Balasubramanian, S.; Li, L.; Tripathy, S. K.; Kumar, J. A Detailed Investigation of the Polarization-Dependent Surface-Relief-Grating Formation Process on Azo Polymer Films. *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, *38* (Part 1, No. 10), 5928–5937. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5928>.
- (25) Raether, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1988; Vol. 111. <https://doi.org/10.1007/BFb0048317>.

- (26) Desbœufs, N.; Vu, A.-D.; Lahlil, K.; Lassailly, Y.; Martinelli, L.; Boilot, J.-P.; Peretti, J.; Gacoin, T. Optical Patterning of Sol-Gel Silica Coatings. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4* (2), 313–320. <https://doi.org/10.1002/adom.201500417>.

III. Etude des variations de propriétés optiques de réseaux actifs microniques par photo-déformation.

Sommaire

III. Etude des variations de propriétés optiques de réseaux actifs microniques par photo-déformation.....	82
3.1. Caractérisation spectrale des échantillons D1.2P3H2.5 en transmission et diffraction.....	84
3.1.1. <i>Banc optique de caractérisation spectrale</i>	84
3.1.2. <i>Mesures des ordres transmis du réseau</i>	86
3.1.3. <i>Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5</i>	95
3.1.4. <i>Conclusions</i>	99
3.2. Evolution des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5 au cours de la déformation	99
3.2.1. <i>Ajustement du banc de caractérisation</i>	99
3.2.2. <i>Evolution de la transmission au cours de la déformation</i>	100
3.2.3. <i>Evolution de la diffraction après déformation</i>	102
3.2.4. <i>Réversibilité des propriétés optiques</i>	106
3.2.5. <i>Etude de la cyclabilité de la transmission</i>	109
3.3. Conclusion.....	113
Bibliographie.....	114

Dans ce troisième chapitre, nous allons dans un premier temps caractériser optiquement les réseaux de PMMA-DR1 de dimension D1.2P3H2.5 (réseaux de cylindres de 1.2 μm de diamètre, 3 μm de période, 2.5 μm de hauteur). L'idée est de monter un banc optique de caractérisation spectrale qui permette d'enregistrer les spectres de transmission et de diffraction des échantillons dans la gamme visible [400 nm, 950 nm]. Pour cela, une source blanche collimatée éclaire l'échantillon, puis le faisceau transmis ainsi que les ordres de diffractions sont collectés par un spectrophotomètre par l'intermédiaire d'une lentille. Ces caractérisations expérimentales sont complétées par une étude théorique et une étude en simulation par RCWA pour expliquer les spectres observés et pour les relier à la forme du motif.

Dans un second temps, nous avons souhaité investiguer l'évolution de ces propriétés optiques lorsque le réseau est déformé. Pour cela, un laser à 488 nm est rajouté sur le banc optique, afin d'induire une déformation du réseau. La déformation en polarisation p a été privilégiée pour des raisons que nous verrons au cours du chapitre. Les mêmes spectres de diffraction et de transmission du réseau déformé sont enregistrés et comparés au réseau initial. Une proposition d'explication de l'évolution des spectres après déformation est avancée, appuyée par les résultats de simulations RCWA.

Enfin, les spectres optiques d'un réseau non déformé et d'un réseau « régénéré » par un cycle d'illumination p puis s, sont comparés. Puis, la cyclabilité du système est étudiée. Pour cela, plusieurs cycles d'illumination de type « polarisation p – polarisation s » sont réalisés sur l'échantillon tout en mesurant sa transmission. Nous proposons une série d'hypothèses pour expliquer les résultats de ces expériences de cyclabilité.

3.1. Caractérisation spectrale des échantillons D1.2P3H2.5 en transmission et diffraction

Dans cette première partie, nous décrivons la méthode de caractérisation optique de nos structures permettant d'enregistrer les spectres optiques (transmission et diffraction) avant et après déformation. Ensuite, nous présentons les résultats obtenus sur nos échantillons D1.2P3H2.5. Les spectres de transmission spéculaire (appelé par la suite ordre 0) et des ordres ± 1 et ± 2 dans le plan d'incidence du faisceau sont présentés. Nous proposons un modèle pour expliquer les différents spectres mesurés. Ces résultats sont comparés à des simulations par la méthode rigoureuse des ondes couplées (RCWA), que nous présentons ici puis que nous utiliserons pour simuler notre système à partir de données expérimentales.

3.1.1. Banc optique de caractérisation spectrale

Ce banc spectral doit nous permettre de mesurer la transmission de notre échantillon ainsi que l'intensité des ordres de diffraction qui se situent dans le plan d'incidence du faisceau. Nous choisissons d'étudier les propriétés optiques de nos structures dans la bande spectrale $B = [400 \text{ nm}, 950 \text{ nm}]$, bande dans laquelle la longueur d'onde de la lumière incidente est plus petite que la taille des structures (D1.2P3H2.5^{iv}). Dans cette situation, la lumière incidente est fortement sensible aux déformations des piliers. Un schéma du montage expérimental est proposé en Figure III.48.

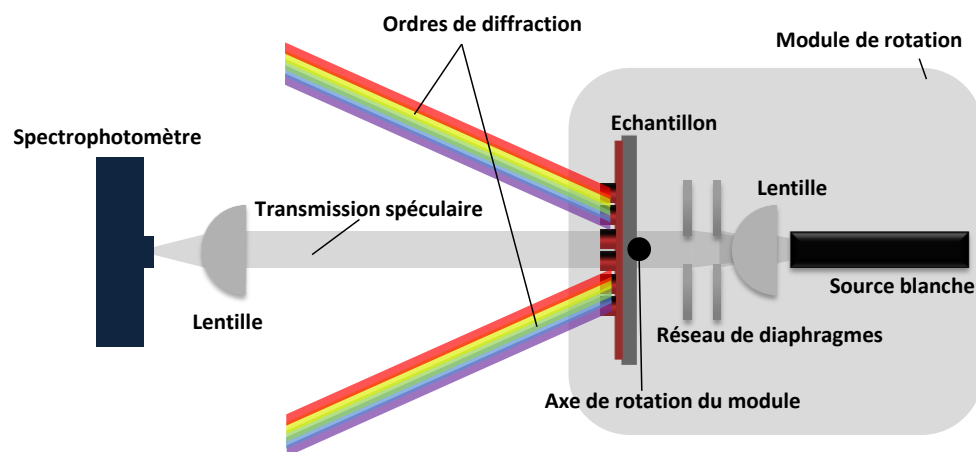


Figure III.48 Schéma du montage expérimental de caractérisation en transmission des ordres de diffraction des réseaux. Ici, le module de rotation est orienté de façon à ce que le faisceau de transmission directe (ordre 0) soit détecté par le spectrophotomètre.

Une source blanche à incandescence (Tungstène Halogène), dont le spectre couvre la gamme de la bande B , est placée derrière l'échantillon. Cette source n'est pas polarisée. Pour collimater au mieux

^{iv} Pour rappel : C1.2P3H2.5 signifie un réseau de piliers cylindriques, de diamètre $1.2\mu\text{m}$, de période $3\mu\text{m}$, et de hauteur $2.5\mu\text{m}$.

le faisceau, une première lentille est placée devant la source. Malgré cette lentille, une divergence résiduelle de 5° est encore observée. Pour limiter cette divergence, deux diaphragmes sont placés entre la lentille et l'échantillon. Le faisceau polychromatique vient ensuite illuminer l'échantillon à travers le substrat. La lumière transmise est focalisée par une lentille à l'entrée d'un spectrophotomètre qui fonctionne dans la gamme B . L'échantillon, ainsi que la source, sont montés sur un module couplé à un moteur qui permet la rotation de l'ensemble, avec comme axe de rotation le centre de l'échantillon. Lorsque l'on tourne le module, on peut collecter les différents ordres de diffraction du réseau en transmission (Figure III.49).

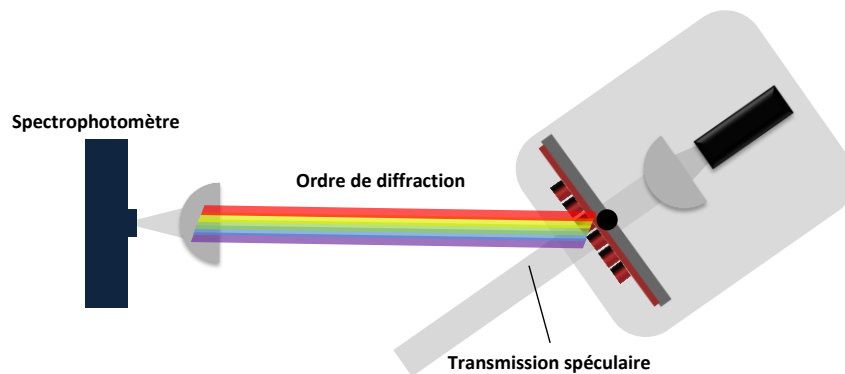


Figure III.49 Schéma du montage expérimental dans le cas où le module est orienté de façon à ce que le premier ordre de diffraction atteigne le spectrophotomètre

Pour obtenir les spectres de diffraction l'échantillon en fraction de la lumière incidente, il est nécessaire de normaliser les spectres mesurés par le spectre d'émission de la source blanche dans la gamme spectrale B . Nous devons donc enregistrer le spectre absolu de la source, que nous appelons le spectre blanc S_b , ainsi que le spectre « noir » absolu S_n que le spectrophotomètre enregistre quand la source est coupée. Le logiciel du spectrophotomètre permet d'enregistrer des intensités moyennées sur 40 mesures. Ces spectres moyens sont présentés en Figure III.50.

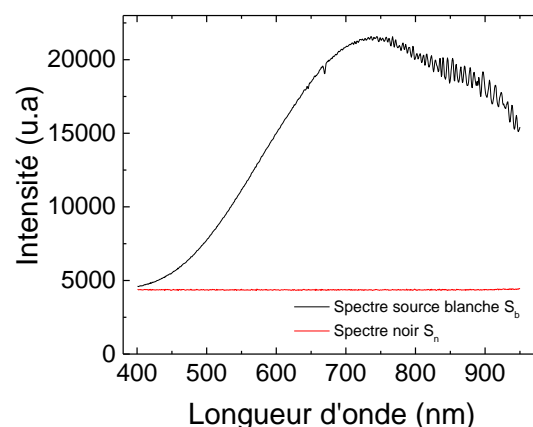


Figure III.50 (noir) Spectre absolu de la source blanche à incandescence enregistré par le spectrophotomètre. (rouge) Spectre absolu noir enregistré par le spectrophotomètre en l'absence de lumière incidente.

Les oscillations présentes à partir de 750 nm pour le spectre S_b correspondent à des interférences au sein du spectrophotomètre, qui seront lissées par la normalisation. Le spectre noir S_n est constant mais non nul, il est donc important de le soustraire systématiquement aux différents spectres mesurés. Pour normaliser le spectre absolu S_m et obtenir la transmission T_m de l'ordre m d'un échantillon, nous allons donc appliquer la formule ci-dessous :

$$T_m = \frac{I_m - I_n}{I_b - I_n} * 100$$

où I_m représente l'intensité mesurée de l'ordre m , I_n l'intensité du spectre noir, et I_b l'intensité du spectre de la source blanche. Cette normalisation permet d'exprimer les spectres en pourcentage de la lumière incidente.

3.1.2. Mesures des ordres transmis du réseau

1) Mesure de l'ordre zéro

La Figure III. 51 présente le spectre de transmission d'un réseau de PMMA-DR1 aux dimensions D1.2P3H2.5^v présenté dans le chapitre 2. Le faisceau frappe la surface de l'échantillon en incidence normale, le spectre de transmission de l'ordre 0 est collecté par le spectrophotomètre et normalisé selon la méthode présentée précédemment.

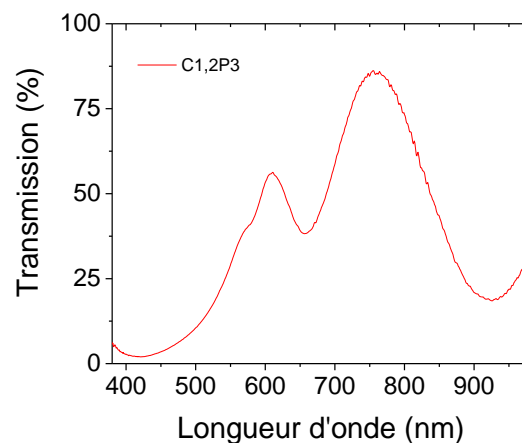


Figure III. 51 Spectre de transmission spéculaire d'un échantillon D1.2P3H2.5

La faible transmission entre 400 nm et 550 nm est due à l'absorption de l'azobenzène. Pour cet échantillon, l'épaisseur résiduelle est d'environ 500 nm, ce qui cause la diminution de l'intensité du faisceau transmis d'environ 93 %. Aux plus hautes longueurs d'onde, nous observons deux pics, à 610 nm et 760 nm. Il s'agit en fait d'une modulation provoquée par les interférences au sein de la structure de plots cylindriques.

^v Pour rappel : C1.2P3H2.5 signifie un réseau de cylindres de 1.2 μm de diamètre, 3 μm de période, 2.5 μm de hauteur.

En effet, considérons deux faisceaux parallèles 1 et 2 de champs respectifs \vec{E}_1 et \vec{E}_2 issus de la transmission d'un champ \vec{E}_0 depuis le substrat, le premier passant par le pilier, l'autre uniquement par la couche résiduelle (Figure III.52). Calculons tout d'abord la somme de ces deux champs, dans le cas hypothétique où la couche est parfaitement transparente, c'est-à-dire que l'absorption est nulle. On note δ la différence de chemin optique entre les deux faisceaux. Pour rappel, le chemin optique d'un faisceau se définit comme le produit $n(\lambda) * l$ de la distance l du chemin par l'indice optique $n(\lambda)$ du milieu dans lequel se propage le faisceau. Cette différence de marche introduit un déphasage $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$ entre les deux ondes.

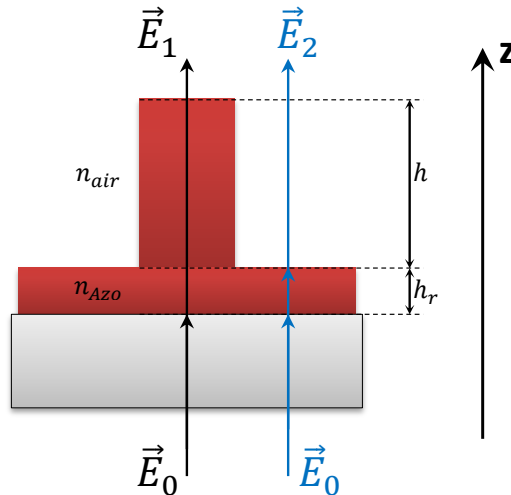


Figure III.52 Schéma représentant la transmission de deux faisceaux au sein du motif du réseau. Le faisceau \vec{E}_1 traversant le pilier de hauteur h et le faisceau \vec{E}_2 traversant l'air peuvent interférer à l'infini. La fréquence des interférences dépend des paramètres géométriques et des indices optiques de la structure.

On a ainsi, dans le cas d'une propagation à une dimension le long de l'axe z :

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - kx)} \cdot (1 + e^{i\varphi}) = 2 \cdot \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - kx)} \cdot e^{i\frac{\varphi}{2}} \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (I)$$

où k correspond au vecteur d'onde, x la direction de propagation de l'onde et ω sa pulsation.

Le déphasage φ s'écrit, dans le cas de la transmission :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} [(n_{AZO} * h_r + n_{AZO} * h) - (n_{AZO} * h_r + n_{air} * h)] = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{AZO} - 1)h \quad (II)$$

où h_r représente l'épaisseur de couche résiduelle, et h la hauteur du pilier. On remarque que ce déphasage ne dépend pas de l'épaisseur résiduelle, pourvu qu'elle soit homogène sur tout l'échantillon. Il est donc important de maîtriser l'embossage par voie liquide pour assurer l'homogénéité en épaisseur de la couche résiduelle de PMMA-DR1.

Calculons maintenant l'intensité transmise, toujours dans le cas d'une couche transparente :

$$I_{tot} = |\vec{E}_{tot}|^2 = 4 \cdot |\vec{E}_0|^2 \cos^2 \left(\frac{\pi(n_{Azo} - 1)h}{\lambda} \right) = I_0 \cos^2 \left(\frac{\pi(n_{Azo} - 1)h}{\lambda} \right)$$

(III)

avec $I_0 = 4 \cdot |\vec{E}_0|^2$ qui correspond à l'intensité du champ incident. La transmission relative, comprise entre 0 et 100 %, s'écrit alors :

$$T = \frac{I_{tot}}{I_0} = \cos^2 \left(\frac{\pi(n_{Azo} - 1)h}{\lambda} \right)$$

(IV)

La formule (IV) nous indique donc que des modulations doivent apparaître dans le spectre de transmission. Ces dernières dépendent notamment de la hauteur des piliers, elles permettent ainsi d'estimer ce paramètre géométrique de la structure par superposition du spectre calculé avec le spectre expérimental. Cependant, dans ce calcul, les interférences vont d'une annulation complète de l'intensité à une intensité double, ce qui n'est pas observé sur le spectre expérimental. Prenons le cas où la hauteur des structures est celle mesurée dans le chapitre 2, $h = 2.64 \mu\text{m}$. Les précédents travaux de thèse au laboratoire^{1,2} ont permis, par ellipsométrie, de mesurer l'indice n et le coefficient d'extinction k du PMMA-DR1 en fonction de la longueur d'onde, comme montré sur la Figure III.53.

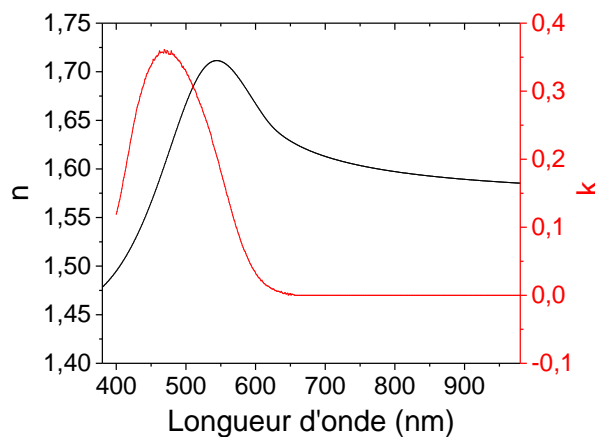


Figure III.53 Partie réelle n (noir) et imaginaire k (rouge) de l'indice optique du PMMA-DR1, obtenues par ellipsométrie¹.

Nous pouvons donc tracer le spectre de l'intensité transmise donnée par la formule (IV), et la comparer à l'intensité mesurée expérimentalement. Les résultats sont présentés dans la Figure III.54.

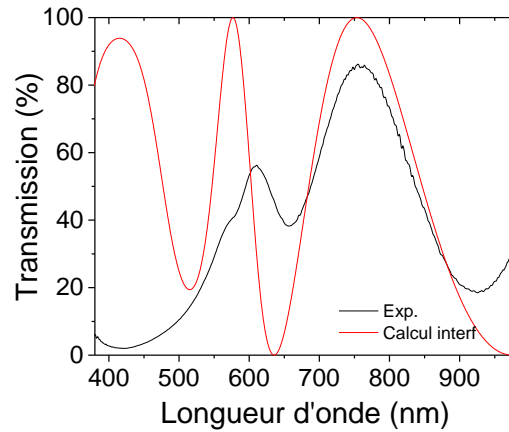


Figure III.54 Comparaison du spectre de transmission experimental avec le spectre théorique issu de la formule (IV).

Dans la gamme [600 nm, 950 nm], les oscillations théoriques vont de 0 à 100 %, alors que les oscillations expérimentales ne dépassent pas 67 %. Ceci vient du fait que nous avons implicitement considéré qu'il y avait autant de lumière transmise à travers le plot qu'à côté du plot (au niveau de la couche résiduelle). Or, pour des structures D1.2P3H2.5, le taux de remplissage, qui se définit comme le rapport de l'aire des piliers sur l'aire du motif périodique, n'est pas de 0.5. (Figure III.55). Dans notre cas, il est en fait égal à $\sigma = \pi d^2 / 4p^2$, avec d le diamètre du pilier et p la période du réseau.

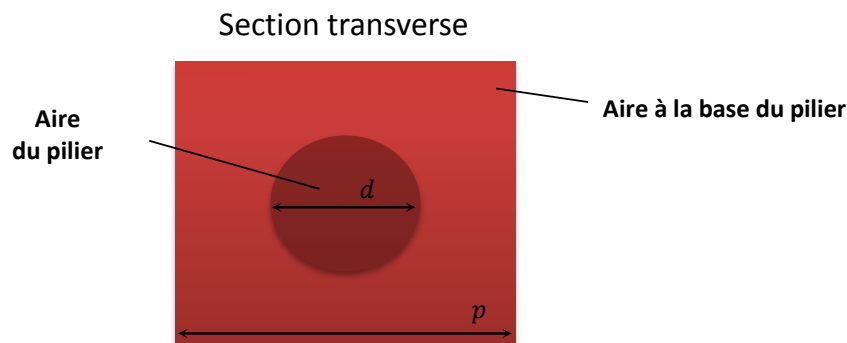


Figure III.55 Vu de haut de l'échantillon D1.2P3H2.5. L'aire effective du pilier (rouge foncé) que l'on voit est plus petite que l'aire à la base du pilier (rouge clair). Le taux de remplissage est donc inférieur à 0.5.

En reprenant les valeurs expérimentales des dimensions déterminées au chapitre précédent, on obtient $\sigma = 12.7 \%$. Il faut donc prendre en compte le fait que $\sim 87 \%$ de la lumière passe à côté des plots et que seulement $\sim 13 \%$ passe au travers. De plus, il faut aussi prendre en compte l'absorption de la couche, *via* le coefficient d'extinction α , puisque nous avons supposé plus haut que notre couche était transparente, alors que ce n'est pas le cas ici.

La formule (I) devient alors :

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - kx)} \cdot e^{-\alpha \cdot h_r} [\sigma \cdot e^{i\varphi} \cdot e^{-\alpha h} + (1 - \sigma)]$$

(V)

En prenant le module au carré de cette expression, on obtient la transmission :

$$T = e^{-2\alpha h_r} \cdot |\sigma \cdot e^{i\varphi} \cdot e^{-\alpha h} + (1 - \sigma)|^2$$

(VI)

qui est représentée dans la Figure III.56 , en comparaison de la transmission obtenue expérimentalement. On peut voir que le modèle proposé permet de rendre compte des modulations avec une amplitude correcte. Cependant, pour que les modulations prédites se superposent aux expérimentales, nous avons dû choisir une hauteur théorique de piliers de 2.5 μm . Ceci indique que l'échantillon utilisée ici présente certainement des structures dont la hauteur est plus faible que celles présentées dans le chapitre 2 (qui avaient une hauteur de 2.64 μm). Les deux pics à 610 nm et 760 nm sont correctement prédits. On remarque cependant que dans la bande d'absorption de l'azobenzène autour de 488 nm, le calcul sous-évalue l'absorption. Cela peut provenir du fait que l'épaisseur résiduelle est en fait légèrement supérieure à 500 nm. De même, à partir de 600 nm, le spectre calculé est plus intense que le spectre expérimental. Cette surestimation de la transmission spéculaire provient très certainement de l'omission des phénomènes de diffraction faite jusqu'ici.

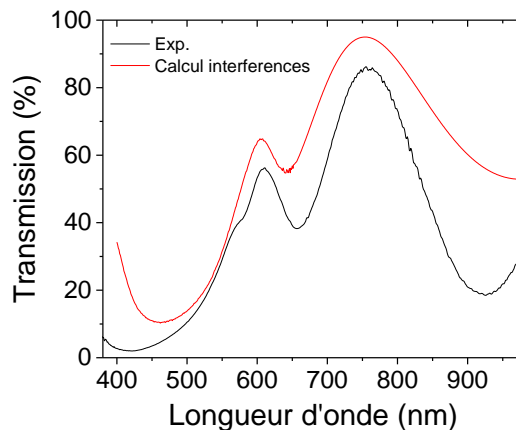


Figure III.56 Comparaison des spectres de transmission expérimentaux et théoriques de structures D1.2P3H2.5, en prenant en compte le taux de remplissage de 12.7%.

Pour justement rendre compte des effets de diffraction, nous présentons dans la suite les spectres de diffraction mesurés pour les différents ordres de nos échantillons D1.2P3H2.5.

2) Mesure des ordres diffractés

La figure de diffraction par un réseau carré de piliers est un réseau carré de taches d'intensités qui varient selon les ordres (Figure III.57), les axes du réseau réciproque étant les mêmes que les axes du réseau. Chaque tache de diffraction correspondant à un ordre précis, nous devons donc fixer une convention pour leur annotation. Par la suite, nous prendrons comme référence les axes x' et y' pour annoter les ordres, comme sur la Figure III.57. Les ordres à droite de l'ordre spéculaire ($x' > 0$) seront notés $(m, 0)$, ceux à gauche $(-m, 0)$. De même les ordres situés à $y' > 0$ seront comptés positifs, les autres négatifs.

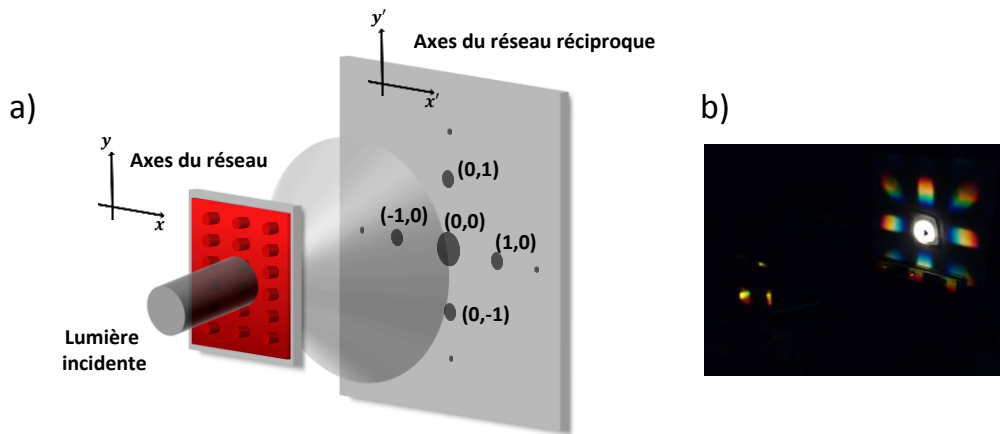


Figure III.57 (a) Schéma de la diffraction d'un réseau en transmission. Les ordres sont comptés positivement pour x' et y' positifs. Le réseau réciproque est carré, tout comme le réseau d'origine. (b) Photo de la figure de diffraction d'un réseau de PMMA-DR1 D1.2P3H2.5 par une lumière blanche, en transmission.

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, notre banc de caractérisation spectral permet de mesurer les spectres de diffractions des ordres qui sont répartis selon l'axe x' , c'est-à-dire qui sont indicés $(\pm m, 0)$. Compte tenu de la symétrie du motif du réseau que l'on étudie, les intensités des ordres $(\pm m, 0)$ et $(0, \pm m)$ seront similaires à condition que la lumière frappe l'échantillon en incidence normale. On peut donc caractériser les 8 premiers ordres de diffraction en collectant seulement les spectres $(1,0)$ et $(2,0)$. Pour vérifier la qualité de la symétrie des intensités, nous allons tout de même mesurer aussi les ordres négatifs $(-1,0)$ et $(-2,0)$.

La mesure du spectre d'un ordre de diffraction est différente de celle de la transmission spéculaire. Pour la mesure de l'ordre 0, la source, l'échantillon et le spectrophotomètre sont alignés pour collecter l'ensemble du spectre. Dans le cas des ordres supérieurs, le faisceau est diffracté selon un angle qui va dépendre de sa longueur d'onde. Cet angle est donné par l'équation de la diffraction des réseaux, qui s'écrit :

$$n_2 \cdot \sin(\theta_m) = n_1 \cdot \sin(\theta_{inc}) + m \cdot \frac{\lambda}{p}$$

(VII)

où θ_{inc} représente l'angle d'incidence du faisceau, θ_m l'angle de diffraction de l'ordre m , n_1 et n_2 les indices optiques du milieu d'incidence et du milieu dans lequel la diffraction se propage. Dans notre géométrie d'éclairage, le faisceau provient de l'arrière du substrat (donc l'air), et diffracte dans l'air, on a donc $n_1 = n_2 = 1$.

Nous souhaitons regarder les intensités de diffraction quand la lumière arrive en incidence normale, afin que les intensités des ordres symétriques soient égales. La formule (VII) devient :

$$\sin(\theta_m) = m \cdot \frac{\lambda}{p}$$

(VIII)

Pour comprendre comment nous avons collecté le spectre des différents ordres, prenons l'exemple de l'ordre 1. Regardons à quels angles θ_1^i se produit la diffraction, pour trois longueurs d'onde λ^i : 500 nm, 700 nm et 900 nm :

$$\sin(\theta_1^i) = 1 \cdot \frac{\lambda^i}{p}$$

$$\begin{cases} \theta_1^1 = 9.6^\circ \text{ pour } \lambda^1 = 500 \text{ nm} \\ \theta_1^2 = 13.5^\circ \text{ pour } \lambda^2 = 700 \text{ nm} \\ \theta_1^3 = 17.5^\circ \text{ pour } \lambda^3 = 900 \text{ nm} \end{cases}$$

En tournant le module « échantillon + source » à ces différents angles, nous devons observer un pic de diffraction à la longueur d'onde associée. Les résultats sont présentés dans la Figure III.58.

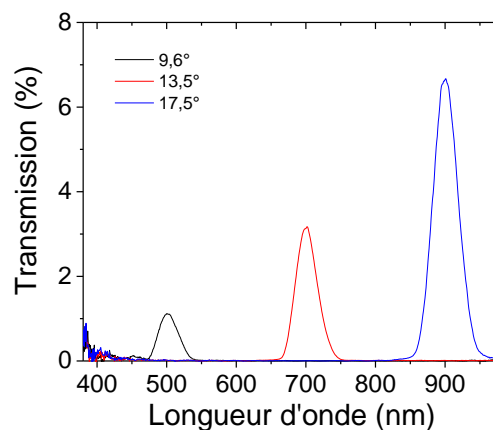


Figure III.58 Pics de diffraction enregistrés lorsque le module « source + échantillon » est tourné de 9.6° (noir), 13.5° (rouge) et 17.5° (bleu). Ces pics de diffraction se produisent aux longueurs d'onde prédites par la formule (VIII).

Nous retrouvons bien les pics de diffraction aux bonnes longueurs d'onde pour ces trois angles. Ainsi, pour obtenir le spectre de diffraction dans l'ensemble de la bande [400 nm, 950 nm] pour un ordre de diffraction donné, il faut balayer la plage angulaire correspondante et enregistrer l'ensemble des spectres partiels. Il est ensuite possible de reconstruire le spectre entier en prenant l'enveloppe de l'ensemble des spectres mesurés par morceaux. Nous fixons une vitesse de rotation du module de 0.055 °/s, en enregistrant un spectre partiel moyen toutes les secondes. Ce spectre partiel moyen correspond à la moyenne de 40 spectres, ce qui permet de réduire le bruit. Le résultat de cette procédure, réalisée sur l'intervalle angulaire [9°, 20°], est présenté pour l'ordre 1 sur la Figure III.59.

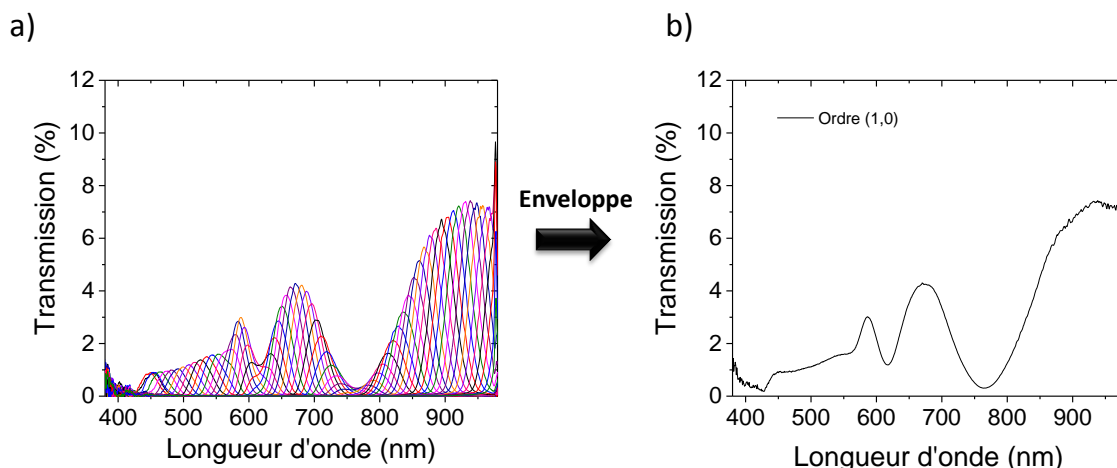


Figure III.59 (a) Représentation d'un dixième des spectres enregistrés entre 9° et 20° , tous les 0.055° . L'enveloppe de ces spectres concaténés forme le spectre de l'ordre 1.

Nous avons appliqué cette méthode de mesure aux ordres $(\pm 1,0)$ et $(\pm 2,0)$ pour caractériser optiquement les échantillons D1.2P3H2.5, et vérifier la symétrie optique de notre système (Figure III.60).

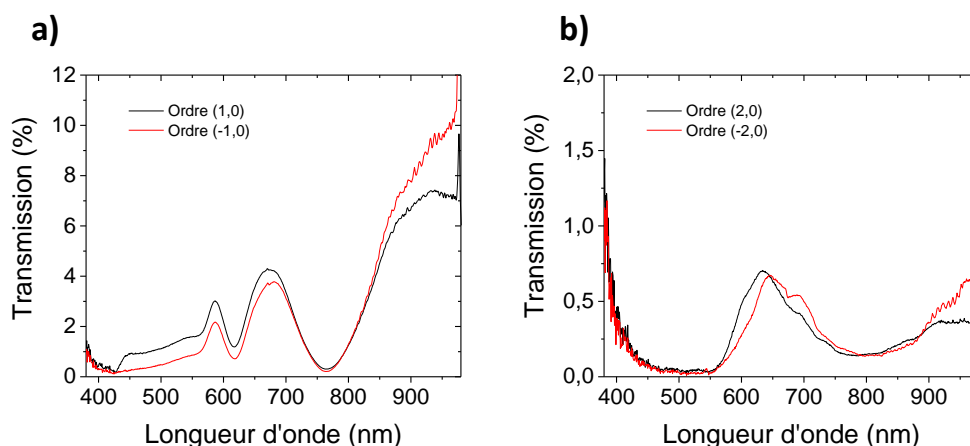


Figure III.60 (a) Spectres de diffraction des ordres +1 et -1 et (b) des ordres +2 et -2, en incidence normale pour un réseau D1.2P3H2.5.

Les spectres de diffraction des ordres de diffraction symétriques sont similaires, ce qui signifie que les motifs réalisés sur nos échantillons de PMMA-DR1 sont eux-mêmes symétriques. On remarque cependant qu'à partir de 850 nm, les ordres négatifs sont plus intenses que les ordres positifs, et qu'en dessous de 850 nm la situation semble inversée. Cette différence est potentiellement due à un défaut d'alignement optique, ou bien à des structures légèrement déformées après embossage.

Les spectres de l'ordre 1 et de l'ordre 0 (transmission spéculaire) sont comparés sur la Figure III.61.

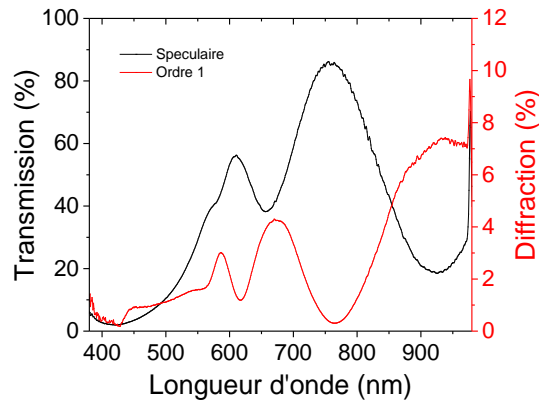


Figure III.61 Comparaison des spectres de transmission spéculaire (noir) et de l'ordre 1 (rouge). Les oscillations apparaissent complémentaires.

Ces spectres apparaissent complémentaires, c'est-à-dire que les maxima de l'ordre spéculaire coïncident avec les minima de l'ordre 1. Cette complémentarité suggère que les intensités des ordres supérieurs à l'ordre 1 sont négligeables, et que les modulations observées pour l'ordre 1 ne sont qu'une répercussion de celles de l'ordre 0. Pour confirmer cette idée, il faut comparer la somme des intensités des ordres 0 et 1 à la transmission d'une couche mince (Figure III.62) d'épaisseur résiduelle comparable à celle du réseau (ici 500 nm).

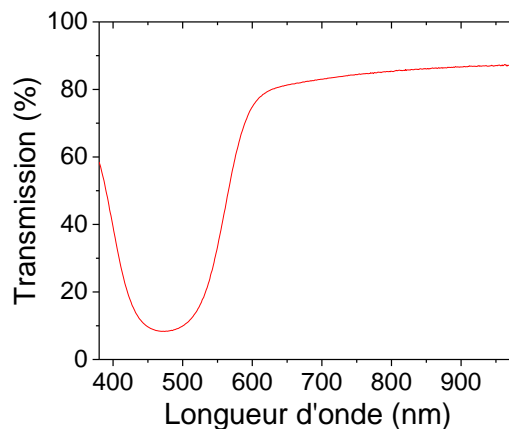


Figure III.62 Spectre de transmission d'une couche mince de PMMA-DR1 dont l'épaisseur résiduelle est de 500 nm.

Si les 4 premiers ordres de diffraction ($(\pm 1,0)$ et $(0, \pm 1)$) ont la même intensité, alors nous devons trouver que la transmission T_c de la couche mince non structurée est environ égale à $T_0 + 4 \cdot T_1$, avec T_0 et T_1 la transmission de l'ordre 0 et 1, respectivement. La Figure III.63, qui permet de comparer ces deux spectres, nous montre qu'on ne peut en fait pas considérer les ordres supérieurs à 1, ainsi que les ordres diagonaux, comme négligeables. Il semble donc que l'origine des interférences dans les ordres de diffraction ne soit pas simplement due aux premiers ordres.

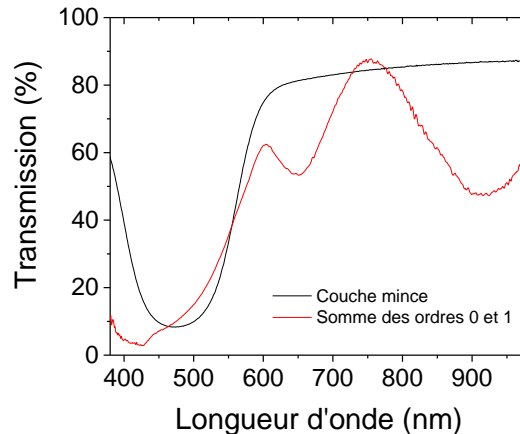


Figure III.63 Comparaison du (noir) spectre de transmission d'une couche mince de 500nm et (rouge) de la somme des quatre premiers ordres de diffraction avec l'ordre 0.

3.1.3. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5

Pour compléter l'étude des propriétés optiques des structures cylindriques D1.2P3H2.5, nous avons réalisé une série de simulations afin de vérifier qu'il était possible de prédire les spectres des ordres transmis par le réseau, en tenant compte des paramètres géométriques mesurés lors du chapitre précédent. Ces simulations pourraient nous aider à comprendre l'allure des spectres de diffraction présentés plus haut.

Les calculs que nous avons menés jusqu'à présent étaient simplistes, ce qui a entraîné des calculs trop imprécis. Pour obtenir plus précisément les intensités des spectres, il est pratique de faire intervenir des algorithmes de calcul permettant d'estimer avec précision les énergies de chaque faisceau diffracté. Ces algorithmes doivent prendre en compte de nombreux paramètres optiques et géométriques du système pour être efficaces, comme la période du réseau, la forme du motif, l'indice optique des différents matériaux, la nature du substrat ou encore la polarisation de la lumière incidente. Dans la majorité des cas, les calculs font intervenir les équations de Maxwell pour obtenir les intensités de diffraction des ordres. Deux grandes catégories de méthode de résolution de ces équations sont connues : les méthodes intégrales et les méthodes différentielles.

Pour cette étude sur les réseaux d'azo-matériaux, nous nous sommes intéressés spécifiquement à la méthode différentielle appelée « Méthode Rigoureuse des Ondes Couplées » (RCWA). Cette méthode modale de Fourier, formulée pour la première fois par Moharam et Gaylord³⁻⁵ est largement utilisée pour la simulation d'objets diffractants. Un grand nombre de programmes existent donc et sont même disponibles en *open source*. Au laboratoire, le programme codé sous Matlab par Pavel Kwiecien en 2009⁶ a été utilisé avec succès pour prédire les spectres de diffraction de réseaux « sinusoïdaux »^{1,2}. Nous avons utilisé ce code pour nos réseaux 2D de structures cylindriques.

1) Principe de la méthode RCWA

La simulation par RCWA repose sur la décomposition du motif périodique en séries de couches parallèles au plan contenant les directions de périodicité (Figure III.64). Plus la discrétisation est fine, plus le calcul sera évidemment précis, mais plus il sera chronophage. Dans notre cas, la discrétisation s'effectue sur un motif à flancs verticaux, ce réduit considérablement le nombre de tranches

nécessaires. Le logiciel résout les équations de Maxwell au sein de chacune des couches, avec une condition de continuité entre les couches, et des conditions de périodicités aux bords du motif.

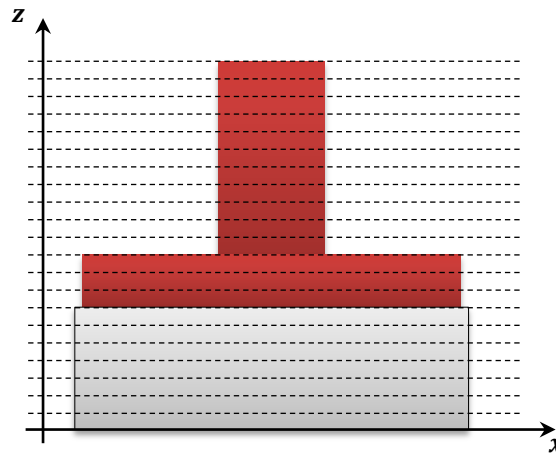


Figure III.64 Schéma du découpage en tranches du motif cylindrique pour la modélisation RCWA. L'axe z représente l'axe de propagation de la lumière.

Pour simuler l'expérience de transmission / diffraction réalisée dans la partie précédente, il suffit donc de renseigner au logiciel les paramètres géométriques de notre structure, ainsi que les propriétés optiques de l'azobenzène, la géométrie d'illumination et la polarisation de l'onde incidente. Dans notre cas, le faisceau provient du substrat, en incidence normale, et c'est sa transmission et sa diffraction que nous observons. Le logiciel va résoudre les équations de Maxwell pour une longueur d'onde, et répéter le processus dans la bande spectrale [400 nm, 950 nm], avec un pas de 2.5 nm.

La méthode RCWA est une méthode modale, ce qui veut dire qu'elle fait intervenir dans son calcul des modes, ici des modes de Fourier. Une onde peut être décomposée en modes de Fourier grâce à la série de Fourier correspondante. Pour décrire complètement une onde, il faut une infinité de modes. Les méthodes modales de calculs utilisent un nombre fini de modes pour résoudre les équations de Maxwell. Ce nombre de modes va ainsi définir la qualité du calcul. Il est donc important de vérifier la convergence de notre calcul selon le nombre d'ordre de la simulation.

Un autre point important est le choix du nombre de couches pour décrire le système. Comme nous l'avons dit plus haut, la section transversale de notre motif fait apparaître des bords verticaux, facilement modélisables par une seule couche. Il suffit donc de deux couches pour décrire tout le système, une couche pour le pilier, et une pour l'épaisseur résiduelle.

L'analyse de convergence en mode est proposée en Annexe 4. Nous considérons pour la suite que 10 ordres de Fourier et 2 couches suffisent à simuler correctement le système.

2) Simulation du spectre de transmission

La première simulation que nous avons réalisée est celle de la transmission spéculaire de la couche de PMMA-DR1 structurée en cylindres D1.2P3H2.5 (Figure III.65), que l'on compare au spectre expérimental et au spectre calculé par le modèle à deux ondes. Nous savons que la période du réseau et le diamètre des piliers influencent le taux de remplissage, ils modifient donc l'amplitude des interférences. La période est fixée à 3 μm au vue des bonnes prédictions que nous avons déjà

faites dans la partie précédente en utilisant cette valeur pour les angles de diffraction. Le diamètre peut évoluer d'un échantillon à l'autre en fonction de la qualité de la structuration du motif. La hauteur du plot modifie de son côté la fréquence de ces interférences. Pour le dernier paramètre géométrique, l'épaisseur résiduelle, sa valeur sera fixée à 500 nm. Elle n'intervient que dans l'atténuation de la transmission dans la bande d'absorption de l'azobenzène, *i.e* autour de 490 nm. Sa valeur n'affecte donc ni la fréquence ni l'amplitude des interférences. Enfin, l'indice optique du PMMA-DR1 utilisé est celui présenté dans la Figure III.53, issu de mesures ellipsométriques. Ces mesures pouvant être soumises à variations, on s'autorise une variation de la partie réelle de l'indice optique Δn de l'ordre de 2%. Ainsi, le diamètre et la hauteur du pilier, et la partie réelle de l'indice de l'azobenzène sont ajustés pour rendre compte au mieux de la mesure expérimentale.

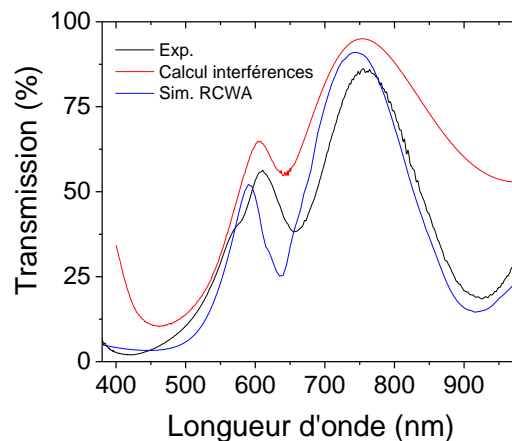


Figure III.65 Comparaison du spectre de transmission expérimental (noir) avec le spectre calculé par le modèle à deux ondes (partie précédente) (rouge) et le spectre simulé (bleu).

La simulation RCWA du spectre de transmission rend mieux compte du phénomène d'interférences qui intervient dans les structures D1.2P3H2.5 que le calcul grossier à partir de l'Eq. () de la partie précédente. Les modulations prédites par la simulation sont légèrement plus grandes que dans l'expérience. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'algorithme calcul considère le cas idéal d'une structure sans défaut (qui ne diffuse pas), parfaitement périodique. Dans la réalité, les inhomogénéités et les défauts de la structure réduisent la transmission et l'amplitude des effets d'interférences. Vers 610 nm et 750 nm, on remarque une différence de longueur d'onde des maxima locaux entre la simulation et l'expérience. Il est fortement possible que cela vienne de l'indice optique du PMMA-DR1 que nous avons pris, qui provenait d'une expérience d'ellipsométrie sur couche mince. Nous avons mené la même simulation en modifiant la partie réelle de l'indice optique du DR1. En ajoutant 0.025 point d'indice, on remarque que le spectre entier se décale vers les hautes longueurs d'onde (Figure III.66). Cette sous-estimation de la partie réelle de l'indice optique du photochrome dans la simulation peut potentiellement provenir du fait que l'indice optique a été mesurée sur une couche mince dont la concentration en PMMA-DR1 était de 15mg/mL, soit deux fois plus faible que la concentration que nous avons utilisée pour la fabrication de nos structures.

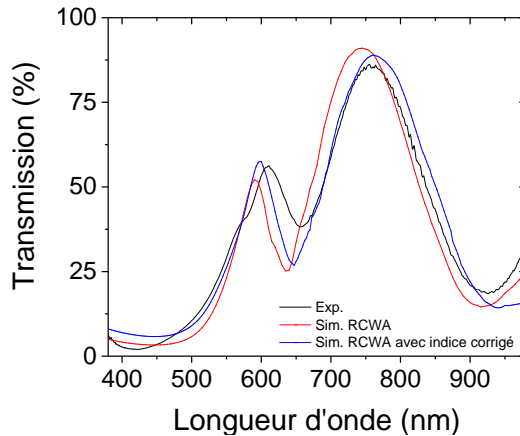


Figure III.66 Evolution du spectre simulé lorsque l'indice optique du PMMA-DR1 est augmenté de 0.025 point.

On résume dans le Tableau III.1 ci-après les paramètres géométriques utilisés pour la simulation, comparés aux paramètres mesurés expérimentalement. L'écart entre les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation et celles mesurées est inférieur à 3 %. Cet écart est inférieur à l'incertitude expérimentale sur la mesure des paramètres.

	Mesures expérimentales	Données de simulation
Diamètre du pilier	1.21 μm	1.2 μm
Hauteur du pilier	2.64 μm	2.7 μm
Δn	-	0.025

Tableau III.1 Comparaison des paramètres expérimentaux et des paramètres d'entrée de la simulation pour obtenir le spectre de la Figure III.18.

3) Simulation des spectres de diffraction

Nous avons appliqué les mêmes simulations aux ordres de diffractions ($\pm 1,0$) et ($\pm 2,0$) pour les comparer aux mesures expérimentales. Les résultats sont présentés dans la Figure III.67.

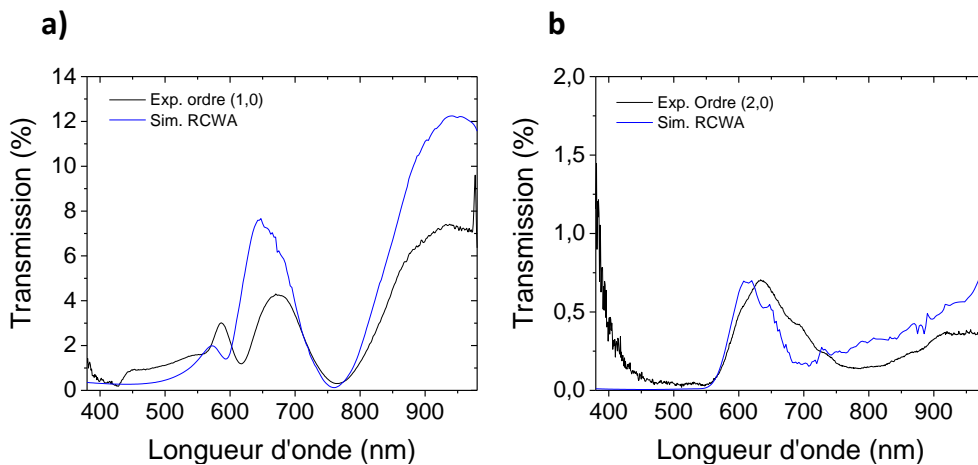


Figure III.67 Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et simulés (bleu), pour l'ordre +1 (a) et +2 (b).

La simulation prédit à nouveau la forme correcte des spectres de diffraction des ordres 1 et 2. On remarque cependant que dans la bande 550 nm - 700 nm, le spectre simulé est à nouveau décalé vers les faibles longueurs d'onde, pour les ordres 1 et 2, comme c'était le cas pour l'ordre 0. Il est estimé, dans les deux cas, à 20 nm. Du bruit apparaît dans le spectre simulé de l'ordre 2, provoqué très probablement par la discontinuité liée au flanc du pilier.

3.1.4. Conclusions

Nous avons pu, dans cette première partie du troisième chapitre, caractériser optiquement nos réseaux D1.2P3H2.5 en mesurant leur spectre de transmission ainsi que ceux des ordres 1 et 2 de diffraction. Des fortes modulations apparaissent dans ces spectres, dues aux interférences produites entre la face supérieure des structures et leur base, comme le montre le modèle simple à deux ondes. Les simulations RCWA permettent de retrouver avec plus de précision que le modèle ces interférences, avec des paramètres d'entrée similaires à ceux mesurés expérimentalement.

Le chapitre précédant a montré qu'il était possible de déformer sélectivement le motif en courbant le pilier avec un éclairage en polarisation p. Nous voulons étudier dans la partie suivante la signature de ces déformations mécaniques sur les spectres de transmission et de diffraction optiques.

3.2. Evolution des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5 au cours de la déformation

Dans cette deuxième partie, nous souhaitons montrer comment évoluent les propriétés de transmission et de diffraction d'un réseau de piliers D1.2P3H2.5 lorsque ces derniers sont courbés par illumination. Pour cela, un faisceau bleu (488 nm) dans la bande d'absorption du DR1, de polarisation p, vient déformer les structures pendant qu'est mesuré le spectre de transmission spéculaire du motif. A la fin de la déformation, les spectres de diffractions des ordres (1,0) et (2,0) sont enregistrés et sont comparés à ceux de l'échantillon témoin. La réversibilité des propriétés optiques est ensuite étudiée. Pour cela, le réseau déformé est soumis à une illumination en polarisation s, pour retrouver la forme initiale des structures. Les spectres de transmission et de diffraction de la forme régénérée sont mis en regard de ceux de l'échantillon non déformé. Enfin, une étude de cyclabilité est menée sur l'échantillon, pour voir combien de cycles de déformation il est possible de réaliser avec les structures cylindriques jusqu'à ce qu'elles ne retrouvent plus leur forme initiale.

3.2.1. Ajustement du banc de caractérisation

Afin de mesurer les propriétés de transmission de nos structures pendant leur déformation, il a fallu reprendre le montage proposé en Figure III.48, pour y ajouter le laser qui permet de courber les piliers. Dans la nouvelle configuration (Figure III.68), un laser à 488 nm vient exciter la surface de l'échantillon avec un angle $\theta_e = 45^\circ$. Une lame demi-onde $\lambda/2$ est utilisée pour contrôler la polarisation, et un élargisseur de faisceau permet d'augmenter le diamètre du faisceau laser de 1 mm à 10 mm, afin d'illuminer toute la surface de l'échantillon. La source blanche éclaire toujours

l'échantillon en incidence normale, par l'arrière. Le faisceau transmis est ensuite collecté par le spectrophotomètre *via* une lentille.

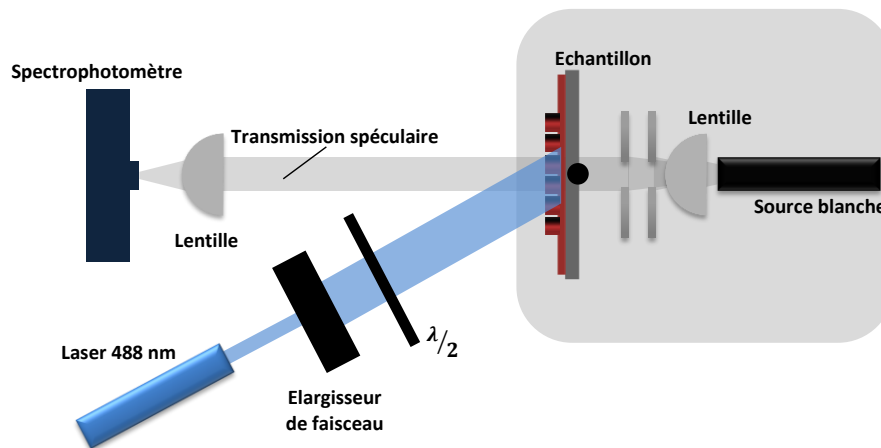


Figure III.68 Ajustement du banc optique. Un laser bleu en polarisation *p* vient illuminer la surface de l'échantillon pendant que le spectrophotomètre enregistre le spectre de transmission du réseau.

3.2.2. Evolution de la transmission au cours de la déformation

Nous fixons la puissance du laser à 40 mW, qui est la puissance maximale du laser. A la sortie de la lame demi-onde, la puissance mesurée est de 20 mW, cette chute étant due aux réflexions des différents éléments optiques sur le trajet. Le diamètre du faisceau étant passé de 1 à 10 mm, la densité de puissance surfacique est maintenant de $0.25\text{mW}/\text{mm}^2$. Cette puissance est faible par rapport à celle utilisée dans le chapitre 2 ($2\text{mW}/\text{mm}^2$), c'est pourquoi nous utilisons le laser à puissance maximale. Avec cette densité de puissance, le temps caractéristique attendu pour courber les plots est de quelques minutes.

La Figure III.69 ci-dessous montre l'évolution du spectre de transmission au cours du temps, pendant les huit premières minutes d'illumination en polarisation *p*.

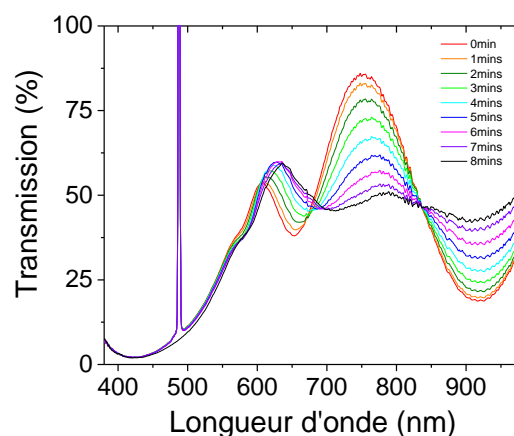


Figure III.69 Evolution temporelle de la transmission d'un échantillon D1.2P3H2.5 soumis à un éclairage à 488 nm pendant 8 min en polarisation *p*. $P_e = 0.25\text{mW}/\text{mm}^2$, $\theta_e = 45^\circ$.

Le pic très fin observé à 488 nm correspond à la diffusion du laser par le réseau, qui est collecté par le spectrophotomètre, les autres bandes de transmission sont dues au réseau. Au cours de l'illumination, on observe que les modulations entre 600 et 950 nm dues aux interférences s'estompent progressivement. Après 8 min d'éclairage, elles ont disparu pour laisser place à un spectre quasiment plat. Pour l'échantillon avant illumination, la transmission (courbe rouge) a un maximum de 85 % (à 750 nm) et un minimum de 18 % (à 920 nm), en dehors de la bande d'absorption du photochrome. Cette amplitude de 67 %, due aux interférences (Figure III.70a), est réduite à une amplitude de 12 % après seulement 8 min d'éclairage en polarisation p, le minimum de la transmission étant de 42 % et son maximum de 50 %. Cet effet spectaculaire est dû à la déformation des plots qui modifie le chemin optique de la lumière qui interagit avec ces derniers et limite les interférences (Figure III.70b).

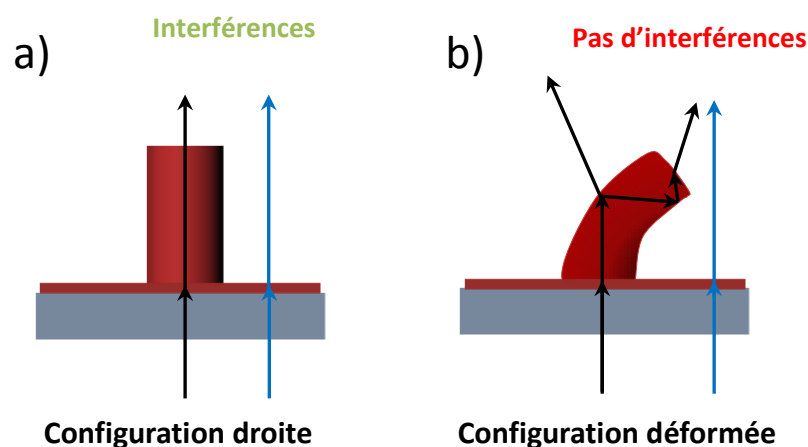


Figure III.70 (a) Schéma de deux faisceaux interférents après avoir traversé le pilier vertical non déformé. (b) Après déformation, le chemin optique du faisceau transmis dans le pilier se complexifie. En sortie du pilier, le faisceau n'interfère plus avec les faisceaux voisins.

Nous remarquons aussi que le spectre après 8 min d'illumination est décalé vers les hautes longueurs d'onde. Ceci est particulièrement visible au niveau du pic à 610 nm, qui voit son maximum décalé à 640 nm. Le minimum observé à 650 nm se retrouve lui à 700 nm. Cependant, nous voyons que ce décalage n'est pas marqué au niveau du minimum d'interférences à 920 nm, ce qui nous montre que relier ces écarts spectraux à la hauteur et la forme du plot après illumination est une tâche complexe. Il faut également noter que la mesure du spectre de transmission est extrêmement sensible à la forme du plot. En effet, nous avons pu voir qu'un éclairage de 8 min en polarisation p à 0.25 mW/mm² induit un changement important dans le spectre de transmission alors que, d'après l'imagerie MEB, cet éclairage n'induit une inclinaison des micropiliers que de 15 ° seulement (Figure III.71).

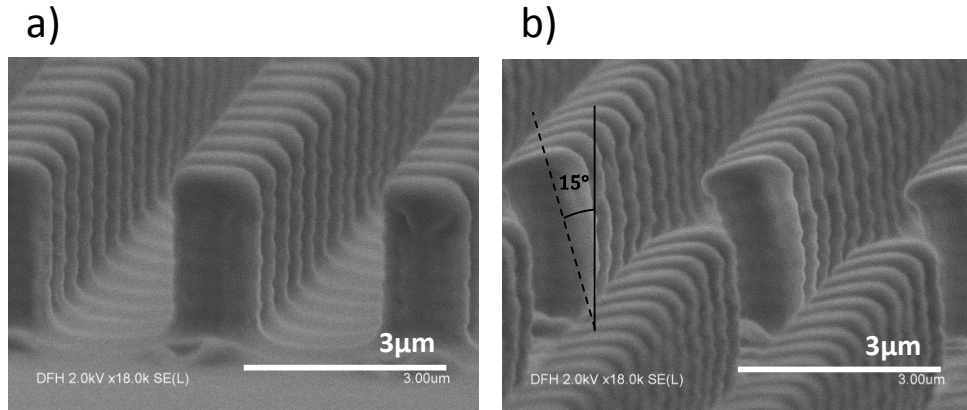


Figure III.71 Images MEB de piliers D1.2P3H2.5. (a) Avant déformation. (b) Après 8 mn d'éclairage en polarisation p à 45° d'incidence. Les piliers se sont inclinés de 15°.

Conclusions partielles :

La courbure des piliers micrométriques induite par une illumination en polarisation p a pour conséquence de détruire les modulations liées aux interférences observées initialement dans le spectre de transmission spéculaire. Le spectre résultant tend alors vers celui d'un spectre de couche mince. Le décalage progressif des pics d'interférences en longueur d'onde semble pour l'instant difficile à relier à la nouvelle hauteur du pilier.

3.2.3. Evolution de la diffraction après déformation

La courbure des structures induit ainsi une forte modification du spectre de transmission. Les conditions d'interférence ne sont plus remplies, ce qui élimine les modulations du spectre. Nous avons aussi vu au cours de la première partie de ce chapitre que le spectre de diffraction de l'ordre 1 semble relié à celui de la transmission spéculaire. Comment se comporte la diffraction lorsqu'on courbe les structures, sachant que la déformation induite est dissymétrique ? Les spectres de diffraction des ordres ($\pm 1,0$) après 8 min d'éclairage en polarisation p sont présentés dans la Figure III.72 ci-dessous. Pour rappel, les ordres indexés positivement sont orientés dans la direction de la déformation. Pour faciliter le commentaire des figures, les maxima et minima des interférences sont indexés de A à E comme ci-après.

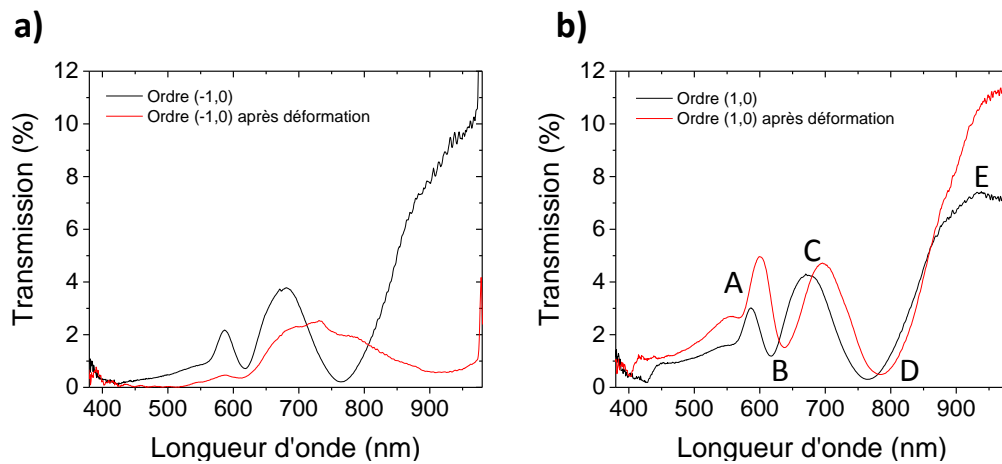


Figure III.72 (a) Spectres de diffraction de l'ordre -1 et (b) de l'ordre +1 avant (noir) et après

(rouge) déformation en polarisation p.

Après déformation, le spectre de l'ordre $(-1,0)^{vi}$ a fortement changé et ne présente plus qu'une faible modulation. Ce résultat semble cohérent compte tenu de la disparition des interférences dans le spectre de l'ordre 0. Cependant, nous observons que le spectre de l'ordre 1 n'évolue pas de la même façon. Pour l'ordre positif, les modulations sont toujours présentes, et leur amplitude a même augmenté. Un décalage du spectre vers les hautes longueurs d'onde est à nouveau observé. Le Tableau III.2 résume les variations d'intensité et de longueurs d'onde des pics selon les indexations de la Figure III.72b.

	Longueur d'onde avant déformation	Longueur d'onde après déformation	Variation en longueur d'onde	Intensité avant déformation	Intensité après déformation	Variation relative d'intensité
Pic A	586 nm	599nm	13nm	3.0%	5.0%	66%
Vallée B	617nm	638nm	21nm	1.2%	1.5%	25%
Pic C	675nm	696nm	21nm	4.3%	4.7%	9.3%
Vallée D	764nm	784nm	20nm	0.3%	0.5%	66%
Pic E	937nm	971nm	34nm	7.4%	11.3%	52%

Tableau III.2 Valeurs de longueurs d'onde et d'intensité des minima et maxima d'interférences pour l'ordre +1 avant et après déformation.

Pour illustrer l'augmentation de l'amplitude des modulations d'interférences, prenons le cas de l'amplitude entre le pic A et la vallée B. Avant déformation, elle est de 1.8 %. Après les 8 min d'éclairage, l'amplitude passe à 3.5 %. L'amplitude a donc quasiment doublé dans cette région du spectre après la déformation. La courbure des piliers semble augmenter globalement l'efficacité de diffraction dans toute la gamme spectrale observée. Concernant le décalage en longueur d'onde, il est contenu entre 13 nm et 34 nm. Ce dernier augmente avec la longueur d'onde. Cette tendance implique une diminution de la fréquence des interférences, et donc une diminution de la hauteur du pilier.

Le maintien des interférences dans l'ordre +1 semble surprenant puisque les modulations d'interférences du spectre de transmission (ordre 0) s'effondrent lors de la déformation. En fait, on observe ici que le plot s'incline selon un angle approximativement égal à l'angle de diffraction de l'ordre +1. Nous avons vu que 8 min d'éclairage permettait d'induire une courbure de 15 ° des piliers, et la diffraction de l'ordre 1 est contenu entre 9 ° et 20 ° pour la gamme [450 nm, 950 nm]. La déformation des structures permet donc de renforcer l'amplitude des modulations du spectre de l'ordre +1 de diffraction (Figure III.72b). Comme l'ordre -1 pointe dans la direction opposée à l'ordre +1 alors que la déformation n'est pas symétrique, les interférences sont détruites pour l'ordre -1, ce qui explique l'allure du spectre dans lequel les modulations ont disparu (Figure III.72a).

Concernant les ordres ± 2 (Figure III.73), nous observons un comportement différent de celui des ordres ± 1 . Tandis que la gamme du spectre [550 nm, 700 nm] évolue peu en intensité et se décale vers les basses longueurs d'onde, une augmentation d'intensité a lieu dans la bande [700 nm, 900

^{vi} Par la suite, les ordres $(\pm 1,0)$ seront directement notés ordres ± 1 , par soucis de simplicité.

nm]. À 800 nm, l'intensité diffractée passe de 0.22 % à 0.90 %, soit une multiplication de l'intensité diffractée par 4.

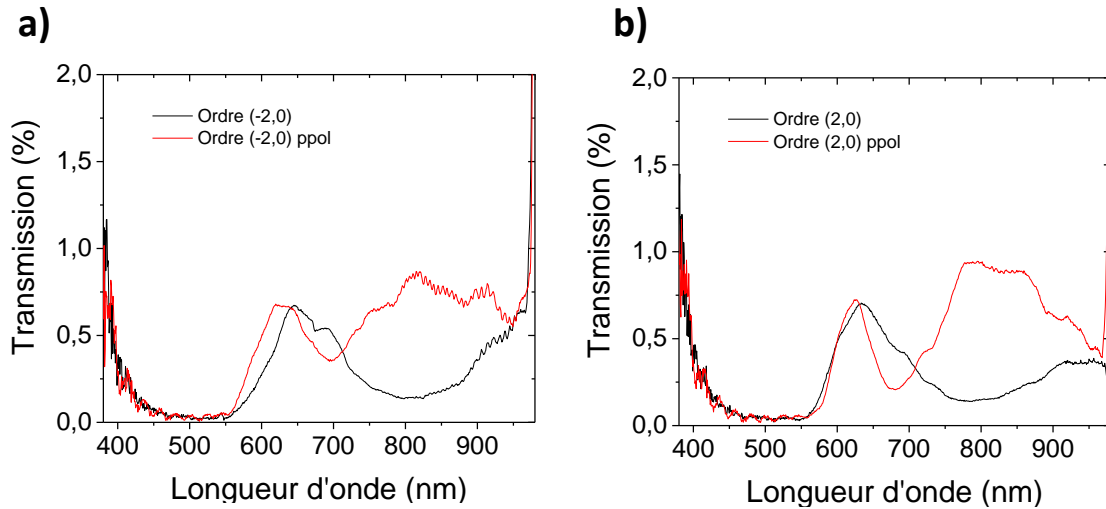


Figure III.73(a) Spectres de diffraction de l'ordre -2 et (b) de l'ordre +2 avant (noir) et après (rouge) déformation en polarisation p.

L'augmentation de l'intensité diffractée à l'ordre 2 autour de 800 nm pourrait être due à un effet de « réseau en échelettes » ou réseau blasé, puisque le réseau de piliers déformés présente des facettes orientées.

Pour un tel réseau, il existe une longueur d'onde pour laquelle l'angle de blase α du réseau en échelette, c'est-à-dire l'angle donné aux facettes du réseau par rapport à la normale de l'échantillon, coïncide avec l'angle de diffraction θ_m de l'ordre m . L'efficacité de diffraction de cet ordre autour de cette longueur d'onde augmente alors fortement. La Figure III.74 décrit cette situation lorsque le blaze est réalisé pour l'ordre 1.

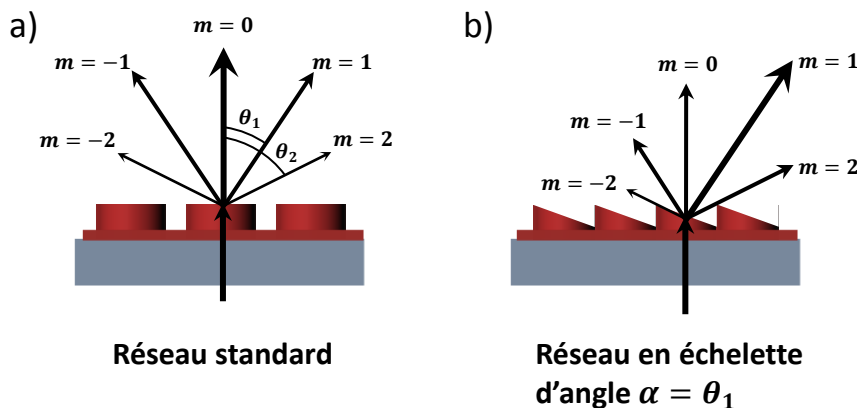


Figure III.74 (a) Réseau classique où l'énergie est dispersée symétriquement entre les ordres positifs et négatifs. L'ordre 0 transmet le maximum d'énergie. (b) Réseau à échelettes dont le blaze est égal à l'angle de diffraction de l'ordre +1. L'énergie est alors majoritairement concentrée dans l'ordre +1.

Cependant, pour que cette hypothèse soit vérifiée, il faudrait que seul l'ordre +2 soit affecté par cet effet. Or, nous avons vu que l'augmentation d'intensité à 800 nm est présente aussi dans l'ordre -2.

Nous avons de plus vu que l'angle de déformation des piliers coïncidait avec l'ordre +1 et non pas l'ordre 2.

Cette augmentation d'intensité observée sur les ordres ± 2 ne s'explique donc pas par un simple « réseau en échelettes ». Nous pensons qu'il est possible que le réseau déformé puisse partiellement polariser la lumière.

Les réseaux à deux dimensions, comme le D1.2P3H2.5 non déformé, polarisent faiblement la lumière. La source blanche n'étant pas non plus polarisée, le faisceau diffracté par le réseau ne l'est donc pas. Dans le cas d'un réseau déformé, la situation change. Quand la lumière arrive sur l'échantillon témoin, elle voit un réseau de cercles périodiquement espacés (Figure III.75.a). Lorsque les piliers sont courbés, la lumière incidente voit un réseau dont le motif s'étale progressivement dans la direction de migration (Figure III.75.b). Ce motif devient de plus en plus similaire à un motif de lignes (Figure III.75.c).

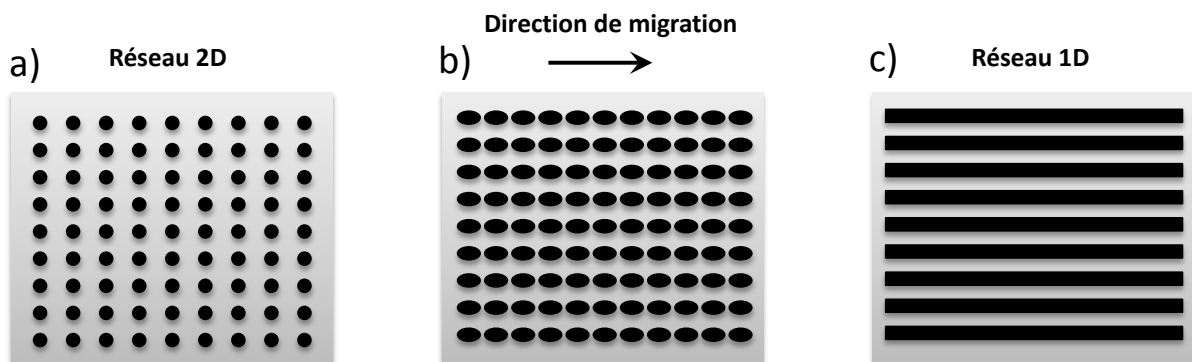


Figure III.75 Schéma du motif périodique vu par la lumière incidente. (a) Réseau de cylindres. (b) Réseau de cylindres déformés en polarisation p. (c) Réseau de lignes.

Dans le cas d'un réseau de lignes, si le faisceau incident n'est pas polarisé, le faisceau transmis sera fortement polarisé dans la direction parallèle aux lignes. Il est donc possible que le réseau déformé polarise en partie la lumière, ce qui a pour conséquence de modifier les spectres de transmission des ordres diffractés symétriques de façon identique. Cependant, ce phénomène devrait aussi avoir un effet dans les ordres ± 1 . Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait donc réaliser les mesures d'évolution des différents ordres diffractés avant et après déformation, pour un faisceau sonde polarisé en polarisation s et p.

Conclusions partielles :

La déformation dissymétrique du réseau fait apparaître une dissymétrie dans les spectres des ordres de diffraction +1 et -1. Pour l'ordre -1, les interférences sont détruites. Pour l'ordre +1, une augmentation de l'amplitude des modulations est observée, ainsi qu'un décalage vers les hautes longueurs d'ondes. Ces observations s'expliquent par la courbure des piliers. Lorsque ceux-ci sont courbés, ils pointent dans la direction de l'ordre +1, les faisceaux traversant le pilier sont ainsi guidés

et peuvent donc continuer à interférer avec les faisceaux diffractés. Ce n'est pas le cas pour l'ordre -1, c'est pourquoi les interférences ne se produisent plus. Concernant les ordres +2 et -2, les spectres sont eux symétriques même après déformation. La raison de cette observation reste encore à identifier.

3.2.4. Réversibilité des propriétés optiques

1) Evolution de la transmission

Nous avons vu dans le chapitre précédent, qu'une illumination à 488 nm en polarisation s sur un réseau au préalable déformé en polarisation p permettait de retrouver le motif original avant déformation. Nous souhaitons maintenant voir comment la transmission d'un réseau déformé évolue lors de la « régénération » du motif. Le précédent échantillon soumis à 8 min d'éclairage en polarisation p est maintenant soumis à un faisceau en polarisation s, avec la même puissance de $0.25 \text{ mW} \cdot \text{mm}^2$. L'incidence de 45° est conservée. La mesure de la transmission au cours de la régénération du motif est présentée dans la Figure III.76 .

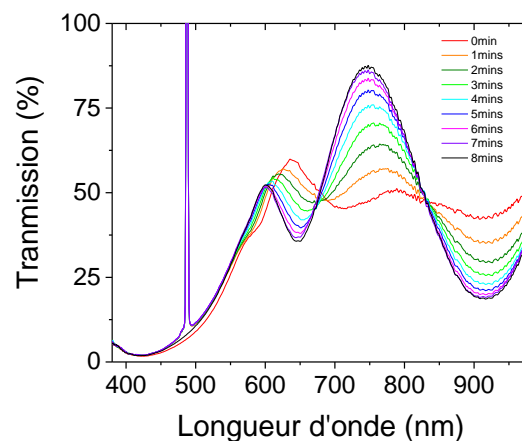


Figure III.76 Evolution temporelle de la transmission d'un échantillon D1.2P3H2.5 initialement déformé, soumis à un éclairage à 488nm pendant 8 min en polarisation s. $P_e = 0.25 \text{ mW} / \text{mm}^2$, $\theta_e = 45^\circ$.

Les interférences, détruites lors de la courbure du motif, reviennent progressivement lorsque les piliers se redressent. Cette observation confirme que la forme courbée des piliers est bien responsable de l'annulation des conditions d'interférences et, qu'une fois redressées, les structures permettent à nouveau à la lumière d'interférer. On retrouve aussi le décalage vers les basses longueurs d'onde, visible pour le pic à 790 nm qui se décale jusqu'à 750 nm, ainsi qu'au niveau de la bande [600 nm, 700 nm].

Pour comparer l'état initial du système non déformé au système « régénéré » après un cycle de polarisation p puis s, nous avons superposé les spectres de transmission spéculaire dans les deux états sur la Figure III.77. Nous voyons que l'amplitude des interférences est complètement retrouvée après un cycle de déformation-régénération. Les structures ont donc retrouvé une forme identique à celle d'origine. On note tout de même un léger décalage vers les basses longueurs d'onde. Ce décalage signifie que les structures sont plus petites après un cycle « p+s » qu'avant la déformation initiale. Cette observation semble contraire à celle faite dans le chapitre 2 sur les piliers avant et après déformation. Nous avons vu que les piliers régénérés étaient légèrement plus hauts que les

piliers témoins. Nous pensons que dans cette expérience des cycles, l'illumination en polarisation *s*, après avoir redressé la structure, ait commencé à étirer les flancs des piliers perpendiculairement à la direction d'incidence de la lumière. Cette déformation aurait alors eu pour conséquence de diminuer légèrement la hauteur des piliers. Ici, le décalage mesuré est de 7 nm. Il correspond, d'après l'équation (VI), à une variation de hauteur des structures d'environ 10 nm, soit 0.4 %. Cette faible variation de hauteur est due à la faible déformation induite dans le pilier. L'inclinaison engendrée en polarisation *p* n'est que de 15°. A cet angle, le pilier s'est peu étendu verticalement, son diamètre ne s'est que très peu réduit. Ainsi, la contribution plastique à la déformation, est faible, ce qui explique que la forme régénérée soit très proche de la forme initiale.

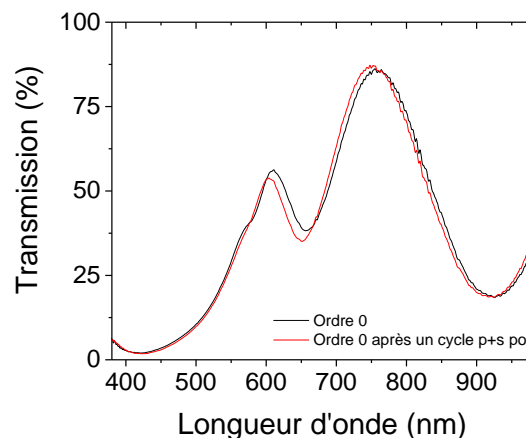


Figure III.77 Comparaison des spectres de transmission d'un échantillon D1.2P3H2.5 témoin (noir) avec un échantillon après un cycle d'éclairage « *p-s* » (rouge).

2) Evolution de la diffraction

Regardons maintenant comment ont évolué les spectres des différents ordres de diffraction lorsque le motif préalablement déformé est éclairé par une polarisation *s*. La Figure III.78 décrit les spectres des ordres (+1,0) et (-1,0) avant déformation, et après un cycle de polarisation *p* puis *s*.

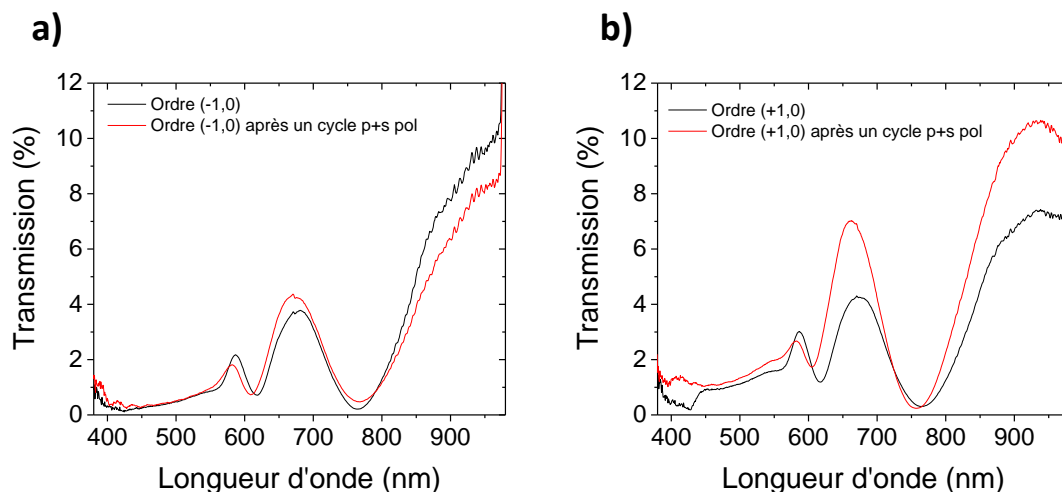


Figure III.78 Spectres de diffraction de (a) l'ordre -1 et de (b) l'ordre +1: avant déformation (noir) et après déformation en polarisation *p* suivie d'une illumination en polarisation *s* (rouge).

Une fois régénérées, les structures présentent de nouveau des spectres de diffraction dont les modulations sont similaires à celles observées sur les spectres de l'échantillon témoin. Pour l'ordre (-1,0), la déformation en polarisation p avait annulée les conditions d'interférences (Figure III.72a). Ces conditions sont retrouvées après éclairage en polarisation s, les spectres se superposent à nouveau, avec des amplitudes similaires (Figure III.78a).

Pour l'ordre (+1,0), dont la déformation avait décalé le spectre vers les hautes longueurs d'onde et avait augmenté l'amplitude des interférences (Figure III.72b), on observe que la régénération des structures permet de recaler le spectre vers les basses longueurs d'onde, mais en conservant l'augmentation en amplitude (Figure III.78b). La déformation n'est donc en fait pas complètement compensée par l'éclairage s. Cette différence entre l'ordre +1 et -1 peut provenir de la migration de matière qui se produit sur la face supérieure du pilier (toit) en polarisation p (cf. chapitre 2). Nous pensons que l'éclairage en polarisation s n'a pas complètement annulé la déformation induite durant l'illumination précédente. Il reste donc encore une légère asymétrie dans le motif, ce qui expliquerait la conservation des fortes amplitudes de l'ordre +1 même après que les piliers soient redressés.

Pour terminer, nous avons regardé l'évolution de la diffraction des ordres ± 2 après régénération, et nous les avons comparés aux spectres témoins des mêmes ordres (Figure III.79).

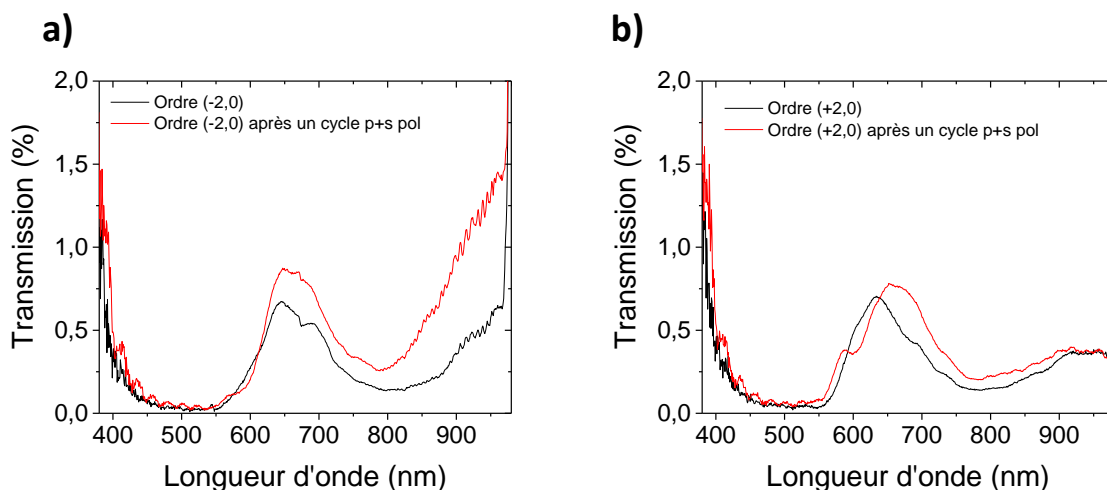


Figure III.79 Spectres de diffraction de (a) l'ordre -2 et (b) de l'ordre +2 : avant déformation (noir) et après déformation en polarisation p suivie d'une illumination en polarisation s (rouge).

À nouveau, et ce pour les deux ordres (-2,0) et (+2,0), l'illumination pendant 8 min en polarisation s permet de récupérer un spectre qui concorde avec le spectre d'un échantillon non déformé. L'intensité légèrement supérieure pour la forme régénérée, dans le cas de l'ordre (-2,0), indique ici encore que la réversibilité mécanique n'est pas complète et qu'une déformation résiduelle au sein des motifs persiste. Cependant, nous ne pouvons pas expliquer pour le moment pourquoi cette différence n'intervient que dans le cas de l'ordre (-2,0) qui n'était pas l'ordre vers lequel les piliers courbés pointaient.

Conclusions partielles :

L'illumination en polarisation *s* permet de redresser en position verticale les piliers initialement courbés, comme le montre l'invariance des spectres de transmission. Cependant, on mesure des intensités diffractées légèrement plus fortes dans le cas des réseaux « régénérés », ce qui s'explique par le fait que les motifs, après un cycle « *p-s* », gardent en mémoire une partie de la déformation en polarisation *p*. Ce phénomène d'hystérésis mécanique indique que le seuil de plasticité a été atteint lors de la déformation sous lumière en polarisation *p*.

3.2.5. Etude de la cyclabilité de la transmission

Nous venons de voir qu'il est possible de réaliser un cycle complet de déformation-régénération, qui s'accompagne d'une variation réversible des propriétés de transmission et de diffraction de la couche. Pour compléter cette étude, nous nous intéressons finalement à la réversibilité des propriétés optiques lorsque le réseau de piliers est soumis à une répétition de cycles d'excitation « polarisation *p* – polarisation *s* ». Pour cela, nous avons réalisé 5 cycles d'éclairage *p-s* successifs sur un échantillon D1.2P3H2.5, c'est-à-dire que nous avons appliqué 5 fois la séquence d'éclairage en polarisation *p* suivie d'une séquence en polarisation *s*. Pendant l'éclairage, nous avons mesuré l'évolution du spectre de transmission. À la fin de chaque séquence, les spectres de diffraction des ordres ± 1 et ± 2 sont enregistrés. La puissance utilisée est toujours de 0.25 mW/mm^2 . Les trois premiers cycles (6 phases) sont réalisés consécutivement, le même jour. Les deux autres cycles sont réalisés le jour suivant. À partir du deuxième cycle, nous avons remarqué que les 8 min d'éclairement en polarisation *s* ne suffisaient plus pour revenir aux conditions initiales optiques, alors que 8 min de stimulation en polarisation *p* elles permettent de courber les piliers toujours de la même façon, d'après ce qu'on observe des spectres. Nous avons choisi alors de passer à 16 min d'illumination en polarisation *s* pour récupérer le maximum de signal, sans toucher au temps de stimulation en polarisation *p* pour éviter de sur-déformer les piliers. Nous discuterons de ces détails plus bas. La Figure III.80 montre les spectres de transmission à la fin de chaque séquence.

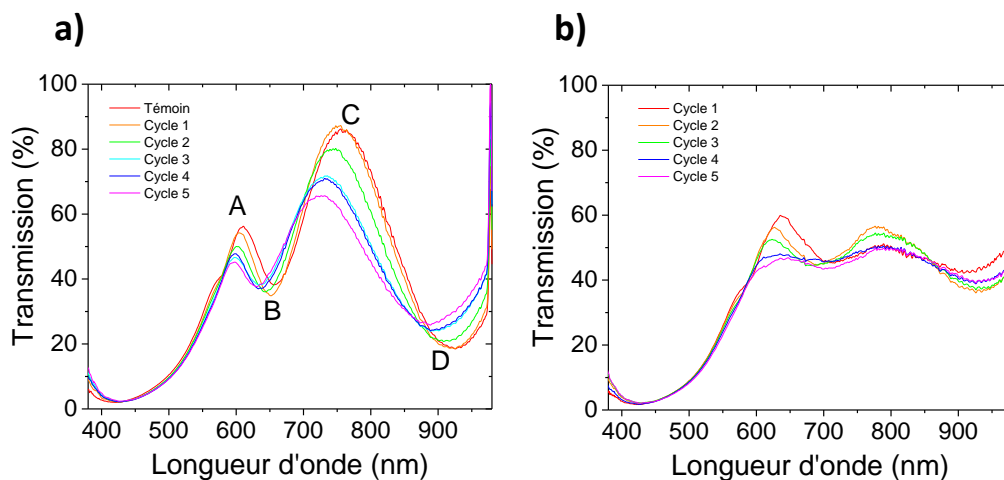


Figure III.80 Spectres de transmission d'un échantillon D1.2P3H2.5 après les 5 séquences en polarisation *s* (a) et en polarisation *p* (b). Pour le premier cycle (courbe orange), les temps d'illumination en polarisation *p* puis *s* sont de 8 min chacun. A partir du deuxième cycle (courbe verte), le temps d'excitation en polarisation *s* est allongée à 16mins, contre 8 min pour la polarisation *p*.

Comme nous l'avons déjà vu précédemment à la fin du premier cycle, le spectre de transmission se reforme pratiquement à l'identique. Un léger *blue-shift* de 7 nm et une diminution de l'intensité transmise dans la gamme [600 nm, 650 nm] de 2 % sont observés. Au fur et à mesure des cycles, on remarque que le spectre se décale de plus en plus vers les basses longueurs d'onde et que l'amplitude des oscillations diminue progressivement. Concernant le décalage, la tendance observée est compatible avec une réduction progressive de la hauteur des piliers. Nous expliquerons plus loin pourquoi l'intensité diminue. La valeur des longueurs d'onde ainsi que les intensités des maxima et minima des interférences, notés A, B, C et D comme sur la Figure III.80, sont résumées dans le Tableau III.3 ci-dessous.

	Intensité (%) / Longueur d'onde (nm) du maximum A	Intensité (%) / Longueur d'onde (nm) du minimum B	Intensité (%) / Longueur d'onde (nm) du maximum C	Intensité (%) / Longueur d'onde (nm) du minimum D
Témoin	56.2% / 610nm	38.2% / 657nm	85.1% / 758nm	18.5% / 926nm
Cycle 1	54.2% / 605nm	34.9% / 652nm	87.0% / 752nm	18.7% / 923nm
Cycle 2	49.9% / 602nm	36.2% / 645nm	80.1% / 744nm	21.0% / 915nm
Cycle 3	47.7% / 599nm	38.4% / 636nm	71.6% / 734nm	24.1% / 896nm
Cycle 4	46.6% / 599nm	37.2% / 636nm	70.7% / 734nm	24.5% / 896nm
Cycle 5	45.2% / 598nm	37.7% / 632nm	65.6% / 727nm	26.0% / 890nm

Tableau III.3 Résumé des valeurs d'intensité et de longueur d'onde des différents maxima et minima d'interférences des spectres de transmission d'un échantillon D1.2P3, annotés en Figure III.80.

Notons Am_{C-D} l'amplitude des oscillations entre le maximum C et le minimum D. Pour l'échantillon non déformé, on a une amplitude de $Am_{C-D} = 85.1 - 18.5 = 66.6\%$. A la fin du 5^{ème} cycle, cette amplitude chute à $Am_{C-D} = 65.6 - 26 = 39.6\%$. Ceci représente donc une réduction de 40% de l'amplitude de l'oscillation la plus importante du spectre [400nm, 950 nm].

On remarque cependant qu'entre le cycle 3 et le cycle 4, les valeurs d'intensité et les longueurs d'onde des pics n'ont que très peu varié. Au maximum, nous avons enregistré une variation d'intensité de 1.2 %, et aucun décalage en longueur d'onde. On rappelle qu'entre la réalisation de ces deux cycles, nous avons dû attendre une nuit complète. Lorsque le matériau est éclairé avec une certaine polarisation, les molécules ont tendance à s'aligner, après plusieurs cycles *trans-cis-trans*, perpendiculairement à la direction de la polarisation. Dans ce cas, elles n'absorbent plus la lumière. En réalisant une série d'illuminations successives, il est possible que nous ayons dépeuplé trop fortement la distribution angulaire des molécules dans la direction de la polarisation, ce qui conduit à diminuer le nombre de chromophores actifs. Il s'agit du phénomène de « *hole burning* » angulaire mentionné dans le chapitre introductif. Il est tout à fait possible qu'en ayant laissé le système au repos pendant une dizaine d'heures entre les cycles 3 et 4, les molécules photochromiques se soient redistribuées progressivement dans toutes les directions. Elles sont alors de nouveau actives et peuvent participer à la photo-déformation des structures. Nous n'avons pas pu approfondir ces hypothèses, mais une expérience similaire à celle de la Figure III.80 avec des temps de relaxation entre cycles allongés pourrait être réalisée pour vérifier cette explication.

Les déformations induites dans le matériau lors de la courbure sont de plus en plus contraignantes et le volume plastique généré au cours des cycles augmente, ce qui limite la réversibilité. Le nombre de cycles possibles est ainsi limité. En extrapolant l'évolution des valeurs d'intensité des pics et vallées C

et D au cours des cycles (Figure III.81), on prévoit qu'à partir du 10^{ème} cycle, l'amplitude des oscillations soit nulle et qu'un éclairage en polarisation s ne permette plus de récupérer d'interférences.

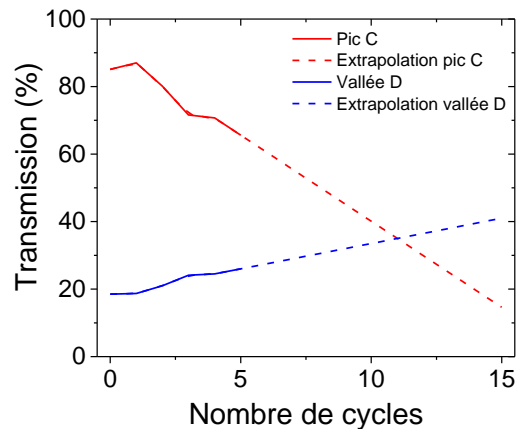


Figure III.81 Extrapolation de l'évolution de l'intensité du pic C et de la vallée D en fonction du nombre de cycles d'illumination réalisés.

Une façon indirecte de voir les effets cumulés des déformations plastiques dans le matériau consiste à suivre l'évolution de l'intensité et de la longueur d'onde d'un pic d'interférences du spectre de transmission au cours du temps. La Figure III.82 ci-dessous représente ces évolutions pour le maximum C du spectre (voir Figure III.80). On rappelle que le premier cycle dure 8 + 8 min d'éclairage, mais qu'à partir du deuxième, les 8 min d'éclairage en polarisation p sont suivies de 16 min d'éclairage en polarisation s.

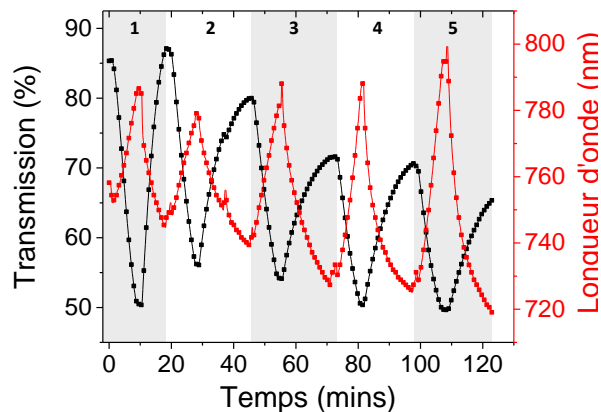


Figure III.82 Variation temporelle de l'intensité transmise (noir) et de la longueur d'onde (rouge) du pic C au cours des 5 cycles d'illuminations.

Au cours des cycles de déformation, la transmission maximale du réseau dit « régénéré » diminue, la forme du pilier déformé s'éloignant de plus en plus de la forme initiale. La cinétique de déformation est plus lente dès le deuxième cycle : après 8 min en polarisation p, la transmission est de 56 %, alors qu'elle était de 50 % pour le premier cycle. En polarisation s, la transmission recouvrait sa valeur initiale de 86 % à la fin du premier cycle mais n'atteint que 80 % à la fin du deuxième cycle pourtant

allongé à 16 min d'illumination en polarisation s. Il devient de plus en plus difficile de revenir à la forme droite, ce qui traduit la fatigue du matériau au cours des cycles.

Tandis que l'intensité de la transmission oscille de moins en moins après les cycles, la plage de variation de la longueur d'onde associée au pic C augmente elle au cours des cycles. Ce résultat suggère que la hauteur moyenne du pilier évolue beaucoup plus fortement après plusieurs cycles d'éclairage. Cependant, lorsqu'on observe au MEB les structures après les cinq cycles de déformation (Figure III.83), on remarque que l'extrémité supérieure du pilier est fortement déformée. Il semble ainsi difficile de pouvoir corrélérer la hauteur du plot à la longueur d'onde du pic. Cette morphologie très complexe semble être la raison pour laquelle la longueur d'onde du pic C varie toujours autant au fil des cycles. La diminution de l'intensité du pic après chaque cycle « p+s » (Tableau III.3) peut elle s'expliquer par la réduction du diamètre du pilier : en modifiant le taux de remplissage, on réduit le maximum d'intensité à la fin d'un cycle de régénération.

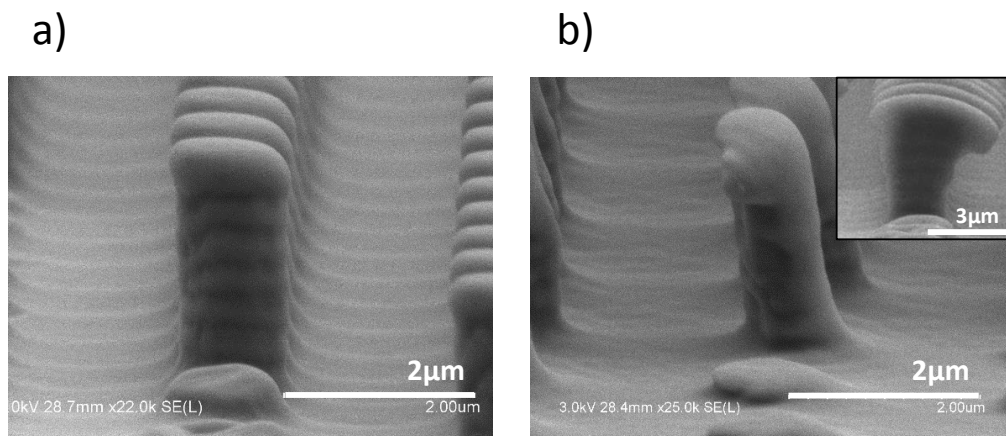


Figure III.83 Images MEB de piliers D1.2P3H2.5 (a) avant déformation et (b) après 5 cycles de déformation « p-s ».

Conclusions partielles :

Au fur et à mesure des cycles, la transmission maximale diminue et le spectre se décale de plus en plus vers les basses longueurs d'onde. Le nombre de cycles « p-s » réalisables sur les structures D1.2P3H2.5 est ainsi limité par la génération de déformations plastiques dans le pilier, mais aussi à cause d'un phénomène d'orientation moléculaire qui limite l'activité des molécules. Les déformations successives entraînent une forte modification de la forme du pilier.

3.3. Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons décrit les propriétés optiques de réseaux D1.2P3 au motif cylindrique grâce à un banc de caractérisation spectrale en transmission et diffraction. Le spectre de transmission présente de fortes oscillations issues d'interférences au sein du motif. Ces dernières se répercutent sur les ordres de diffraction, notamment sur les premiers ordres. Nous avons démontré qu'un simple modèle interférentiel permettait de rendre compte de ces interférences, et que les mesures expérimentales des paramètres géométriques du motif ainsi que l'indice optique du PMMA-DR1 injectés dans ce modèle généraient un spectre qui se superpose correctement au spectre mesuré expérimentalement. Des simulations RCWA ont complété l'étude des propriétés optiques des couches, dont les données d'entrée sont similaires aux paramètres mesurés.

Dans un second temps, nous avons ajusté le banc de caractérisation pour pouvoir mesurer l'évolution du spectre de transmission lors de la déformation du motif. Nous avons démontré que le changement de forme du motif modifie continuellement le spectre de transmission : plus le pilier se courbe, plus les conditions d'interférences sont perturbées. Les modulations du spectre disparaissent ainsi petit à petit au cours de l'éclairage en polarisation p. Cette évolution s'accompagne d'une modification du spectre de diffraction des ordres ± 1 et ± 2 . La déformation étant dissymétrique, nous observons une dissymétrie des spectres, notamment pour les ordres $(\pm 1, 0)$. Pour les ordres $(\pm 2, 0)$, l'évolution symétrique des spectres semble plus compliquée à expliquer. Enfin, nous avons démontré qu'une réversibilité optique était possible par un éclairage en polarisation s, permettant de réaliser un système optique à deux états : un état ON et un état OFF d'interférences, qui s'apparente à un système d'interrupteur activé par lumière. Le nombre de cycles est cependant limité par la déformation plastique générée dans le pilier, ainsi que le « *hole-burning* » angulaire combiné à des temps de relaxation orientationnelle très longs.

Le PMMA-DR1 seul n'est pas réputé pour avoir des propriétés optiques particulièrement fortes, son indice optique étant relativement faible. Cependant, nous avons vu que la déformation d'un réseau d'azo-matériau permettait de moduler fortement ses propriétés de transmission. Dans le prochain chapitre, nous souhaitons coupler ce matériau photo-actif avec un matériau réputé pour présenter des propriétés optiques qui dépendent fortement de sa structure et de sa géométrie, déjà présenté dans le chapitre 2 : l'or. Ce matériau, de la famille des métaux nobles, présente une très forte réflectivité dans la bande [400 nm, 950 nm], mais aussi des effets plasmoniques importants notamment dans l'infrarouge. Nous décrirons ainsi comment les propriétés optiques du système hybride or-azobenzène présenté dans le chapitre 2 évoluent en fonction de la déformation photo-induite.

Bibliographie

- (1) Desboeufs, N. Etude de La Photo-Migration de Matière Dans Des Matériaux à Base d'azobenzène., Evole polytechnique, 2014.
- (2) Vu, A.-D. Optical Nanomanipulation of Nanostructures on Azobenzene-Containing Films., Ecole polytechnique, 2014.
- (3) Moharam, M. G.; Gaylord, T. K. Rigorous Coupled-Wave Analysis of Planar-Grating Diffraction. *J. Opt. Soc. Am.* **1981**, *71* (7), 811. <https://doi.org/10.1364/JOSA.71.000811>.
- (4) Moharam, M. G.; Gaylord, T. K. Diffraction Analysis of Dielectric Surface-Relief Gratings. *J. Opt. Soc. Am.* **1982**, *72* (10), 1385. <https://doi.org/10.1364/JOSA.72.001385>.
- (5) Moharam, M. G.; Gaylord, T. K.; Grann, E. B.; Pommet, D. A. Formulation for Stable and Efficient Implementation of the Rigorous Coupled-Wave Analysis of Binary Gratings. *J. Opt. Soc. Am. A* **1995**, *12* (5), 1068. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.12.001068>.
- (6) Kwiecien, P. RCWA programme sous Matlab <https://sourceforge.net/projects/rcwa-2d/>.

IV. Etudes des propriétés optiques des réseaux hybrides azobenzène-or pendant la déformation

Sommaire

IV. Etudes des propriétés optiques des réseaux hybrides azobenzène-or pendant la déformation	116
4.1. Caractérisations spectrales des échantillons D1.2P3H2.5 en réflexion et diffraction.....	118
4.1.1. <i>Caractérisation des échantillons D1.2P3H2.5 témoins</i>	118
4.1.2. <i>Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5</i>	124
4.1.3. <i>Conclusion</i>	127
4.2. Etude de l'évolution de la réflexion et la diffraction des réseaux hybrides D1.2P3H2.5-or pendant la déformation	128
4.2.1. <i>Evolution de la réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours de la déformation</i>	128
4.2.2. <i>Caractérisation de la diffraction après déformation</i>	130
4.2.3. <i>Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5-or déformés</i>	133
4.2.4. <i>Réversibilité des propriétés optiques des réseaux actifs.</i>	136
4.2.5. <i>Suivi cinétique de l'évolution du motif de diffraction monochromatique</i>	139
4.2.6. <i>Cyclabilité du réseau D1.2P3-or</i>	142
4.3. Conclusion.....	145
Bibliographie	146

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude des propriétés optiques des réseaux de PMMA-DR1 recouverts d'une couche mince d'or lorsqu'ils sont déformés, dans une gamme spectrale où les dimensions des structures sont plus grandes que la longueur d'onde. Dans ce régime, les ondes lumineuses sont alors particulièrement sensibles à la forme des structures.

Dans la première partie, l'idée a été tout d'abord de caractériser optiquement nos échantillons D1.2P3H2.5 couverts de 50 nm d'or. Pour cela, nous utilisons le banc de caractérisation spectrale développé dans le chapitre 3, mais cette fois-ci en configuration « réflexion » au lieu de la configuration en transmission. Les spectres de réflexion et de diffraction dans la gamme [400 nm, 950 nm] mesurés sont ensuite comparés à ceux obtenus pour les réseaux sans or. Ces spectres sont expliqués théoriquement sur la base d'un modèle à deux ondes développé précédemment, et complétés par des simulations RCWA pour expliquer leur forme.

Dans une seconde partie, les propriétés optiques des objets après déformation sont présentées. L'évolution de la réflexion au cours de la déformation est enregistrée, et les spectres de diffraction à la fin de l'éclairage sont mesurés. L'évolution des propriétés est simulée par RCWA pour interpréter les phénomènes observés. Puis, une étude cinétique en lumière monochromatique est réalisée afin de suivre l'évolution de la figure de diffraction pendant l'illumination. Pour cela, une caméra filme un écran sur lequel sont projetées les différentes taches de diffraction pour une lumière à 635 nm. L'évolution des différentes intensités diffractées est enregistrée au cours de la photo-stimulation. Dans un dernier temps, la réversibilité des propriétés optiques est présentée, en comparant les propriétés optiques avant et après un cycle de déformation « p+s ». L'état des propriétés après 5 cycles est commenté, pour rendre compte de la cyclabilité du système azobenzène-or.

4.1. Caractérisations spectrales des échantillons D1.2P3H2.5 en réflexion et diffraction

Dans cette première partie, nous présentons l'étude des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5^{vii} recouverts d'une couche mince d'or de 50 nm avant toute déformation photo-induite. Pour cela, le banc de caractérisation spectrale est monté dans une nouvelle configuration en réflexion. Ce changement de configuration est motivé par le fait que le dépôt métallique va fortement limiter la transmission du réseau au profit de la réflexion.

4.1.1. Caractérisation des échantillons D1.2P3H2.5 témoins

1) Ajustement du banc de caractérisation

Le banc de caractérisation spectrale présenté dans le chapitre 3 était configuré pour mesurer la transmission de nos échantillons alors qu'ici nous présentons des mesures de réflectivité. A cette fin, une nouvelle configuration est développée (Figure IV.84), dans laquelle le faisceau de la source blanche éclaire la surface de l'échantillon avec un angle $\theta_i = 10^\circ$. Le faisceau réfléchi à un angle $\theta_r = -10^\circ$ est ensuite collecté par le spectrophotomètre.

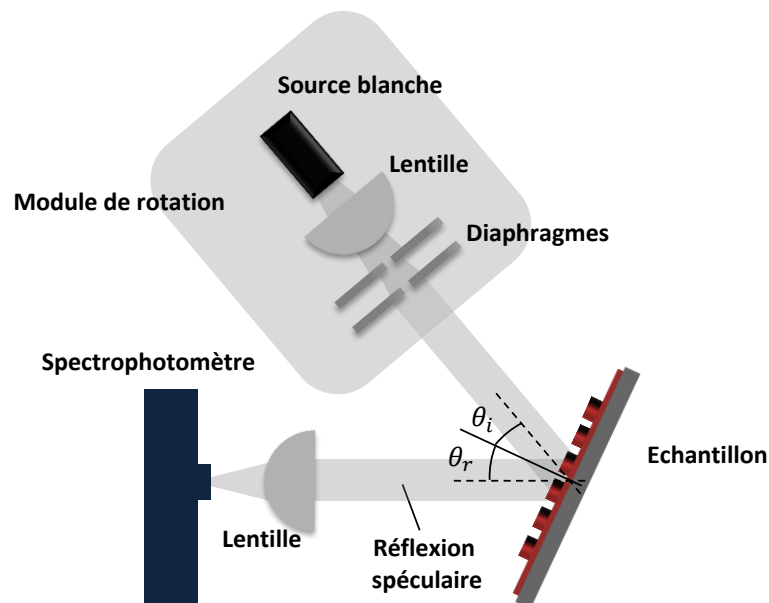


Figure IV.84 Schéma de la configuration du banc de caractérisation spectrale en réflexion. Le faisceau de la source blanche forme un angle $\theta_i = 10^\circ$ avec la normale de l'échantillon. La réflexion est analysée par le spectrophotomètre grâce à une lentille.

^{vii} Pour rappel : C1.2P3H2.5 signifie un réseau de piliers cylindriques, de diamètre 1.2 μm , de période 3 μm , et de hauteur 2.5 μm .

Les mêmes procédés de normalisation que dans le chapitre 3 sont appliqués ici pour obtenir le pourcentage de lumière réfléchi par rapport à la lumière incidente. L'étude s'effectue dans la gamme spectrale [400 nm, 950 nm].

2) Mesure du spectre de réflectivité des échantillons D1.2P3H2.5

Un réseau D1.2P3H2.5 couvert de 50 nm d'or est placé sur le banc spectral dans la nouvelle configuration. La Figure IV.85 présente le spectre de réflexion spéculaire de ce réseau, pour une incidence de 10° .

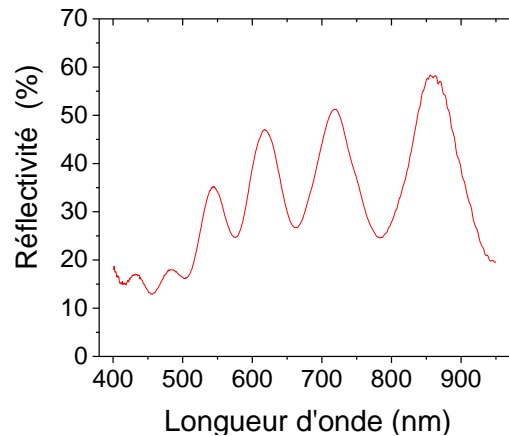


Figure IV.85 Spectre de réflexion à 10° d'un réseau D1.2P3H2.5 recouvert de 50nm d'or.

Le spectre mesuré laisse apparaître de fortes modulations de la réflectivité (entre 12 et 60% d'intensité) dans la gamme spectrale observée. Ces variations sont dues à des interférences entre l'onde réfléchi sur le sommet des piliers et l'onde réfléchi à la base. Cependant, on remarque ici que le nombre d'oscillations dans la gamme observée est bien supérieur à celui observé dans le cas de la transmission: 5 périodes sont observées en réflexion, contre une seule dans le cas de la transmission des couches sans or (Figure IV.86). Nous verrons dans la suite que cela provient d'une différence de chemin optique plus grande entre les ondes qui interfèrent entre elles dans le cas de la réflexion que pour la transmission.

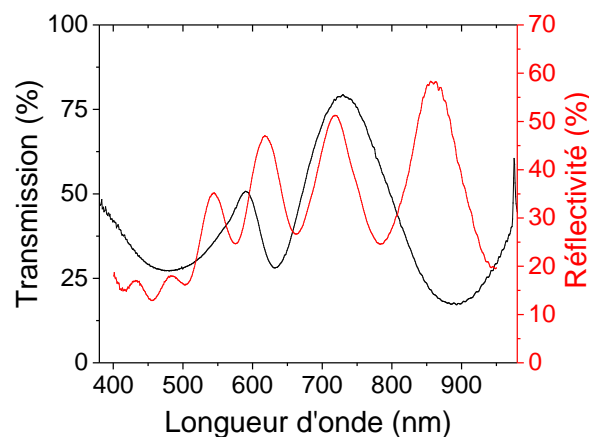


Figure IV.86 Comparaison du spectre de réflexion à 10° d'un réseau D1.2P3H2.5 métallisé avec le spectre de transmission d'un réseau similaire sans or.

Pour constater l'impact de la métallisation sur les propriétés optiques des réseaux, nous souhaitons comparer la réflectivité du réseau D1.2P3H2.5 avec et sans couverture d'or. Pour cela, nous réalisons la même mesure de réflectivité à 10° pour un échantillon D1.2P3H2.5 sans or. Les deux spectres sont superposés dans la Figure IV.87.

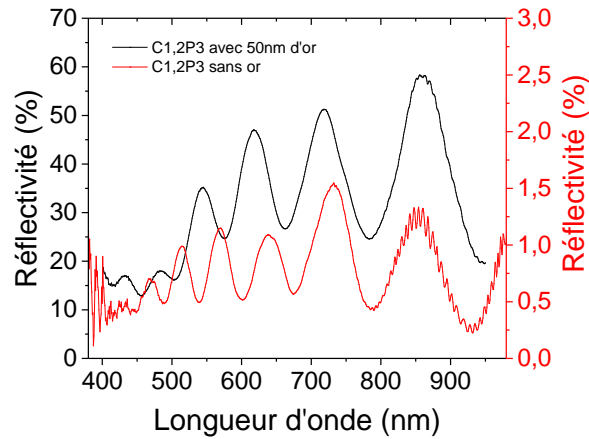


Figure IV.87 Spectres de réflexion à 10° d'un réseau D1.2P3H2.5 (rouge) sans or et (noir) recouvert de 50 nm d'or.

Dans les deux cas, le phénomène d'interférences se produit, donnant lieu à des modulations du spectre de réflectivité. Le nombre d'oscillations, déterminé par la hauteur des piliers comme nous le verrons juste après, est légèrement supérieur dans le cas des piliers sans or : il se forme une période supplémentaire. Cette différence peut s'expliquer par des piliers initialement moins bien formés par embossage pour l'échantillon avec or. Plus petits, les piliers provoquent des interférences dont la fréquence est plus faible.

L'ajout d'une couche mince d'or augmente considérablement les propriétés de réflectivité du réseau. Tout d'abord, le niveau global de la réflectivité : alors que la couche non métallisée ne réfléchit qu'en moyenne 1% de la lumière dans la gamme observée, le dépôt d'or permet de réfléchir jusqu'à 60% de la lumière incidente. Cependant, l'intensité relative^{viii} des modulations est similaire dans les deux cas. Par exemple, entre 850 nm et 950 nm, la réflexion d'un réseau métallisé est modulée à 50%, quand elle est modulée de 65% sans dépôt d'or. Ce résultat montre bien que l'intensité relative des modulations est principalement due au facteur de remplissage des structures. On conçoit donc rapidement l'intérêt de la couche d'or pour l'étude en réflexion des réseaux : augmenter significativement le signal réfléchi.

Pour reproduire le phénomène d'interférences par le calcul, reprenons notre modèle simple à deux ondes réfléchies sur la structure comme indiqué sur la Figure IV.88.

^{viii} L'intensité relative d'une modulation entre un maximum d'intensité A et un minimum d'intensité B est définie ici comme étant le rapport $(A - B)/(A + B)$.

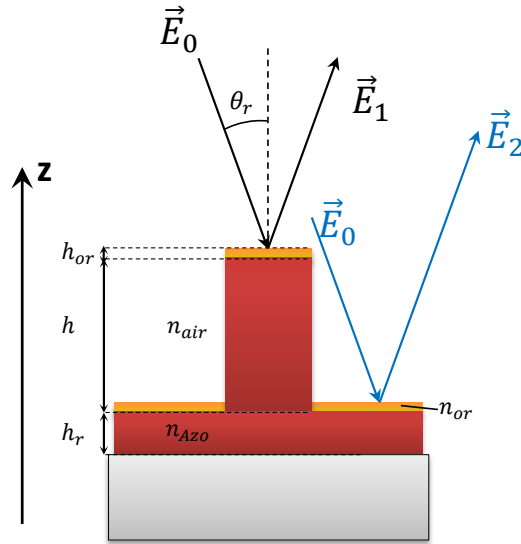


Figure IV.88 Schéma de la réflexion de deux ondes à la surface de l'échantillon. L'une est réfléchi par le sommet de la structure, tandis que l'autre est réfléchi sur la surface de la couche résiduelle. La différence de marche va induire des interférences entre ces deux ondes.

Le déphasage φ entre le sommet et la base du pilier s'écrit, dans cette nouvelle configuration :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} * \frac{2h}{\cos(\theta_r)}$$

(IX)

avec δ la différence de chemin optique entre les ondes (1) et (2), h la hauteur des piliers.

On a ainsi :

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - kz)} \cdot r_{Au} \cdot [\beta \cdot e^{i\varphi} + \beta + (1 - 2 \cdot \beta)]$$

(X)

où β , le taux de remplissage des structures D1.2P3H2.5, vaut 12.7% et r_{Au} représente le coefficient de réflexion sous une incidence de 10° d'une couche mince d'or de 50 nm. Le coefficient de réflexion r est relié à la réflectivité R par la relation $r^2 = R$.

La réflectivité de la couche mince s'écrit alors comme le carré du champ:

$$R = R_{Au} \cdot |\beta \cdot e^{i\varphi} + \beta + (1 - 2 \cdot \beta)|^2$$

(XI)

Pour déterminer la réflectivité du réseau, il faut donc d'abord mesurer le spectre de réflectivité d'une couche d'or de 50 nm déposée sur un substrat de verre. Ce spectre est présenté ci-dessous sur la Figure IV.89.

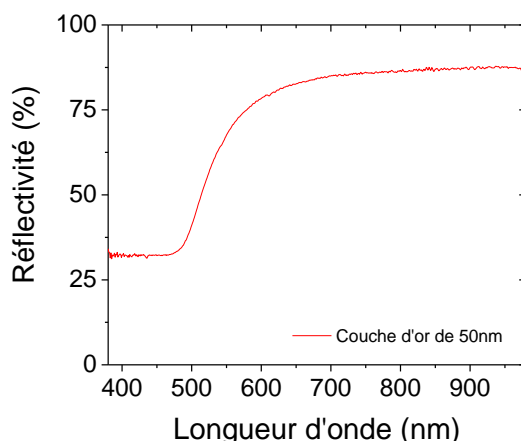


Figure IV.89 Spectre de réflexion à 10° d'une couche d'or de 50 nm déposée sur un substrat de verre.

On peut donc réaliser le calcul des interférences grâce à la formule (IX) et le comparer à la mesure expérimentale (Figure IV.90).

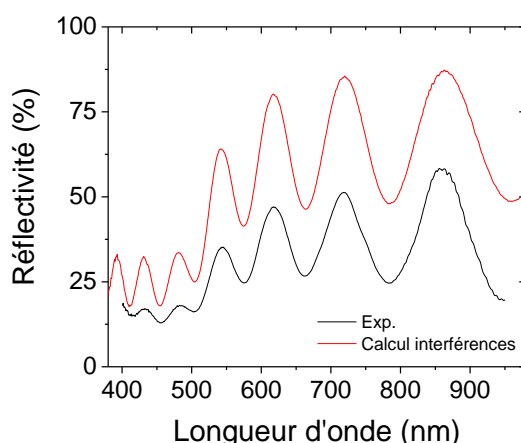


Figure IV.90 Spectres de réflexion à 10° d'un réseau D1.2P3H2.5 recouvert de 50 nm d'or (rouge) calculé et (noir) mesuré expérimentalement.

On observe un bon accord sur les positions en longueur d'onde entre les spectres de réflexion calculé et mesuré. L'accord de fréquences entre le spectre expérimental et le calcul est obtenu lorsqu'on prend une hauteur de pilier de 2.2 μm . Comme déjà vu sur la Figure IV.87, il est possible que pour cet échantillon, la hauteur effective des piliers soit plus faible que celle du motif initial. Concernant l'intensité des interférences calculées, elle n'intègre pas les phénomènes de diffraction, ce qui explique pourquoi elle est bien supérieure à la mesure expérimentale. Nous nous proposons donc de caractériser maintenant les propriétés de diffraction du réseau métallisé.

3) Mesure de la diffraction des échantillons D1.2P3H2.5

Nous venons de voir que le spectre de réflectivité des réseaux métallisés fait apparaître des modulations, qui vont se répercuter sur les différents ordres de diffraction. Pour mesurer les spectres de diffraction des ordres ± 1 et ± 2 , il faut placer la source selon la normale au plan du réseau. Dans le cas de la diffraction en réflexion, cela demande donc de réajuster le dispositif expérimental

comme présenté sur la Figure IV.91. La source illumine l'échantillon en incidence normale et le spectre diffracté est mesuré dans le plan de rotation du module qui porte le système de détection (lentille et spectrophotomètre). L'indexation des ordres suit la même convention que précédemment : les ordres correspondant aux angles positifs (sens horaire) par rapport à la normale à l'échantillon sont comptés positivement.

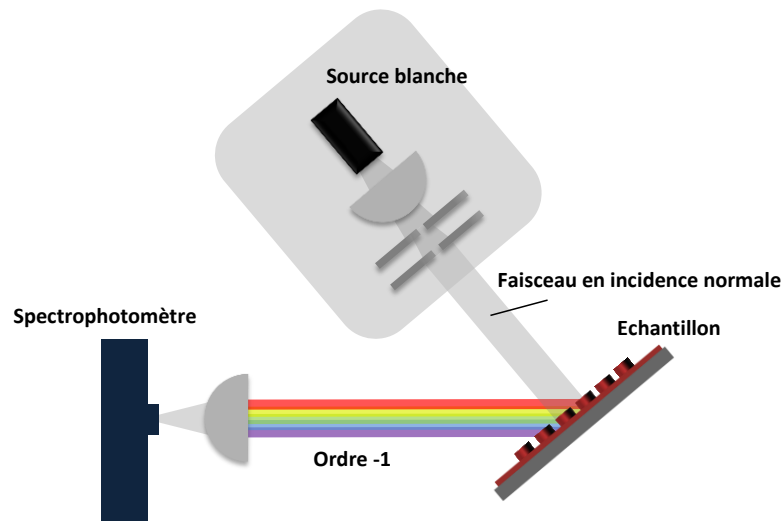


Figure IV.91 Schéma du banc optique dans la configuration de mesure de la diffraction en réflexion, pour une incidence normale de la source blanche sur l'échantillon.

La configuration en réflexion nous permet donc d'enregistrer l'enveloppe du spectre des ordres +1, -1, +2 et -2. Ces spectres sont présentés dans la Figure IV.92.

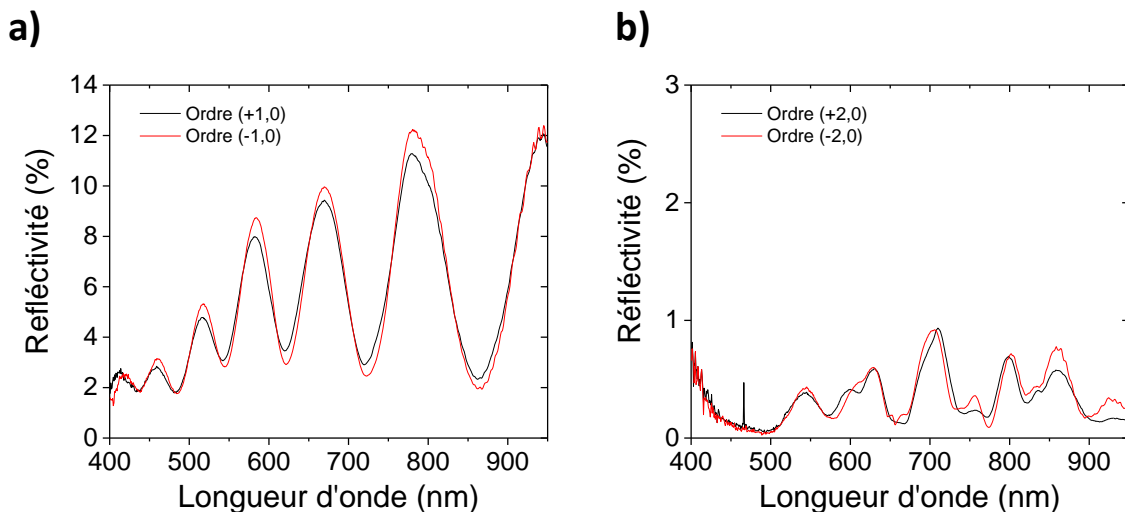


Figure IV.92 Spectres de diffraction en réflexion des ordres (a) ± 1 et (b) ± 2 pour un échantillon D1.2P3H2.5 métallisé.

Dans un premier temps, nous observons une très bonne symétrie du système entre les ordres négatifs et positifs, pour les deux ordres, ce qui témoigne de la qualité du motif, de l'homogénéité du dépôt d'or et de l'alignement de l'expérience.

Dans un second temps, nous observons des modulations pour les deux ordres. Pour l'ordre 1, ces modulations sont complémentaires de celles observées pour l'ordre spéculaire : un maximum d'interférences de l'ordre 0 correspond à un minimum de l'ordre 1 (Figure IV.93). Le léger décalage en fréquence que l'on peut observer est dû à la différence d'angle d'incidence entre la mesure de l'ordre 0 (incidence 10° , réflectivité spéculaire) et la diffraction (incidence normale). Ce résultat est similaire à celui observé pour la transmission d'une couche sans or.

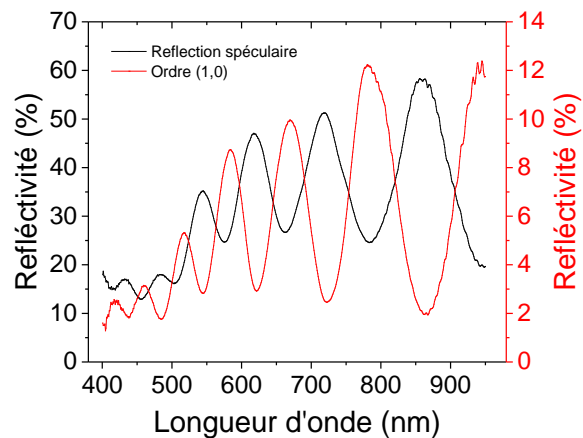


Figure IV.93 Spectres (noir) de réflectivité à 10° et (rouge) de diffraction en incidence normale de l'ordre (+1,0) pour un échantillon D1.2P3H2.5 métallisé.

On observe, pour l'ordre 1, des modulations dans le spectre dont les variations peuvent aller de 2% à 12%, soit un facteur 6 entre le minimum et le maximum. Pour l'ordre 2, le spectre fait apparaître des variations irrégulières d'intensité, comprises entre 0.2% et 1%. Chaque pic apparaît comme dédoublé.

Conclusions partielles :

Comme dans le cas de réseaux de piliers non recouverts d'or, les piliers micrométriques métallisés présentent des propriétés optiques de réflexion et de diffraction modulées par des interférences entre le sommet et la base des piliers. Dans cette géométrie d'éclairage en réflexion, les modulations ont une fréquence supérieure à celles observées dans le cas de la transmission, du fait d'un plus grand déphasage en réflexion entre les ondes qui interfèrent entre elles. Le dépôt métallique augmente fortement l'intensité réfléchi et l'intensité des ordres diffractés en réflexion dont les spectres présentent également des modulations.

Pour mieux comprendre ces spectres de diffraction, nous avons réalisé des simulations numériques des propriétés optiques des réseaux de piliers.

4.1.2. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5

Nous venons de voir que les spectres de réflexion spéculaire et des ordres de diffraction du réseau D1.2P3H2.5 recouvert de 50 nm d'or présentent de fortes modulations. En particulier, l'ordre 2 fait apparaître des modulations dont l'origine n'est pas très bien comprise. Pour savoir si ces propriétés optiques peuvent être anticipées, on se propose de réaliser la simulation RCWA du système D1.2P3H2.5 métallisés dans la configuration « réflexion », pour la réflectivité à 10° et la diffraction des deux premiers ordres.

1) Simulation de la réflexion des échantillons D1.2P3H2.5

La nouveauté dans le système que l'on veut modéliser est la couche d'or déposée sur le réseau. Le dépôt forme une couche homogène de 50 nm sur le sommet des structures cylindriques, et sur la surface de la couche résiduelle d'azomatériau.

Pour réaliser la simulation RCWA, il nous faut connaître l'indice optique de l'or dans la gamme [400 nm, 950 nm]. Les données de Yakubosky et al.¹ sont utilisées à cet effet. Elles concernent la partie réelle et imaginaire de l'indice optique d'une couche d'or de 53 nm déposée sur du silicium (100) (Figure IV.94).

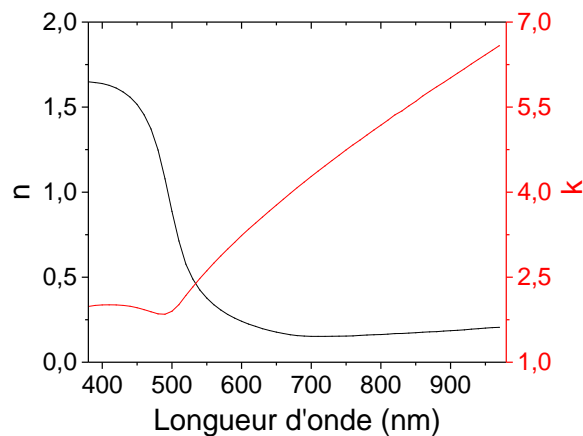
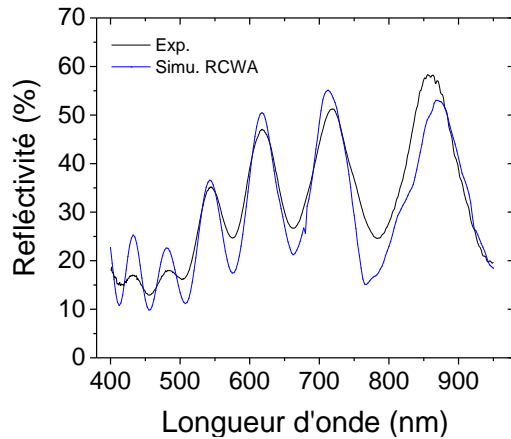


Figure IV.94 Evolution de (noir) la partie réelle et (rouge) la partie imaginaire de l'indice optique de l'or dans la gamme [400 nm, 950 nm]¹.

On réinjecte ainsi ces paramètres dans la simulation d'un objet périodique soumis à un faisceau incident avec un angle de 10°. L'épaisseur d'or, la hauteur du pilier et son diamètre sont ajustés afin que la simulation rende compte au mieux de l'expérience. Concernant l'indice optique du PMMA-DR1, nous reprendrons l'indice avec une partie réelle corrigée de 0.025 point. La variation spectrale de la réflectivité optimisée suivant les valeurs des paramètres du système est comparée au spectre expérimental dans la Figure IV.95. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau joint (Figure IV.95).



	Mesures expérimentales ^{ix}	Paramètres de la simulation
Hauteur du pilier	2.64 μm	2.31 μm
Diamètre du pilier	1.21 μm	1.20 μm
Épaisseur d'or	50 nm	30 nm

Figure IV.95 (à gauche) Spectres de réflexion (noir) mesuré et (bleu) simulé par RCWA pour un réseau D1.2P3H2.5 métallisé. (à droite) Tableau comparatif des paramètres géométriques des structures, mesurés et injectés dans la simulation.

La simulation nous permet de retrouver les interférences du spectre de réflectivité avec un accord de fréquences et de modulations. Cet accord est cependant retrouvé pour des valeurs des paramètres de la structure différentes des valeurs nominales, notamment pour une hauteur des piliers de 2.31 μm au lieu de 2.64 μm . Nous avons trouvé par le calcul à deux ondes que les piliers devaient avoir une hauteur de 2.2 μm . Nous avons donc un argument supplémentaire pour dire que les piliers de cet échantillon sont certainement moins hauts que ceux étudiés dans le chapitre 2. Il a aussi été nécessaire de réduire l'épaisseur d'or. Il est possible que, du fait de la morphologie de la couche d'or, son « indice effectif » soit différent de celui utilisé dans la simulation et qu'une correction soit nécessaire. La publication de Yakubosky montre en effet que l'indice de l'or varie en fonction de l'épaisseur mais aussi de l'état de cristallinité de l'or. Un moyen de vérifier cette explication serait de faire directement des mesures d'ellipsométrie sur nos échantillons métallisés pour comparer les valeurs d'indice optique mesurées et celles de la littérature. Compte tenu du résultat satisfaisant de la simulation, nous avons décidé de rester avec une épaisseur de 30 nm pour la suite de l'étude. Nous retiendrons aussi par la suite que nos structures ont une hauteur comprise entre 2.2 μm et 2.3 μm .

2) Simulation de la diffraction des échantillons D1.2P3H2.5

Appliquons maintenant la simulation pour les ordres 1 et 2, avec les paramètres obtenus précédemment. Dans ce cas, il est seulement nécessaire de changer l'incidence du faisceau, de 10° à 0°. La comparaison des spectres expérimentaux et simulés pour les ordres 1 et 2 est présentée dans la Figure IV.96.

^{ix} On précise ici que l'échantillon qui a servi aux mesures des dimensions géométriques des piliers après embossage par MEB (chapitre 2) est différent de celui utilisé pour les mesures optiques. Des variations de dimensions peuvent avoir lieu entre ces échantillons à cause de la technique d'embossage, qui peut expliquer les écarts entre résultats expérimentaux et en simulation.

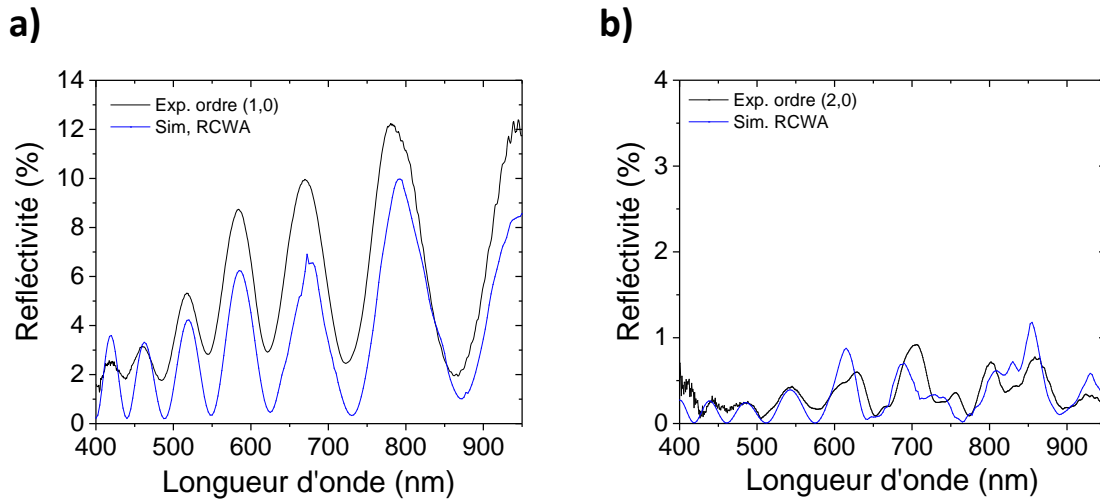


Figure IV.96 Spectres de diffraction (noir) mesurés et (bleu) simulés des ordres (a) 1 et (b) 2 pour des structures D1.2P3H2.5 métallisées.

Les fortes modulations présentes dans l'ordre 1 sont reproduites par la simulation RCWA avec la bonne période. On remarque que l'intensité globale du spectre simulé est plus faible que celle du spectre expérimental lorsque la longueur d'onde devient supérieure à 500 nm.

Pour l'ordre 2, nous avons observé des interférences dédoublées. La simulation reproduit correctement le spectre et ses modulations particulières, même si l'origine de ces dernières n'est pas encore parfaitement comprise.

Conclusions partielles :

Les simulations RCWA reproduisent correctement les interférences observées dans les différents spectres spéculaires et de diffraction des motifs recouverts d'or. Les valeurs des paramètres de la structure qui permettent d'obtenir un bon accord entre le calcul et l'expérience diffèrent légèrement de celles mesurées expérimentalement mais restent dans la limite des incertitudes expérimentales et numériques.

4.1.3. Conclusion

Nous avons vu au cours de cette première partie que l'or augmente fortement la réflectivité des réseaux micrométriques D1.2P3H2.5. Le spectre de réflectivité présente de fortes modulations dues à un effet d'interférences entre le sommet et la base du pilier. Les mesures de diffraction montrent que ces modulations sont aussi présentes dans les ordres 1 et 2. Enfin, les spectres simulés par la méthode RCWA sont en bon accord avec l'expérience mais suggèrent que la hauteur des motifs étudiés est plus faible qu'attendue (2.30 μm au lieu de 2.64 μm). Nous disposons donc des paramètres pertinents pour simuler notre réseau par la suite.

4.2. Etude de l'évolution de la réflexion et la diffraction des réseaux hybrides D1.2P3H2.5-or pendant la déformation

Nous souhaitons dans cette nouvelle partie étudier les propriétés optiques des échantillons D1.2P3H2.5-or lorsqu'ils sont déformés par une illumination dans la bande d'absorption des chromophores. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les modulations observées dans le spectre de transmission de réseaux d'azo-matériau nu disparaissaient au fur et à mesure que les piliers se courbaient. Notre objectif ici est de voir si des comportements similaires se produisent dans une géométrie de réflexion sur les réseaux hybrides or/azo-matériau. Pour cela, on mesure l'évolution de la réflexion spéculaire de l'échantillon pendant la déformation en polarisation p à 45° d'incidence. Les spectres de diffraction sont mesurés lorsque les piliers sont déformés et comparés aux spectres des structures témoins. L'idée a été ensuite de suivre en temps réel l'évolution de la figure de diffraction d'un réseau au cours de sa déformation. Pour cela, nous décrivons la mise en place d'un nouveau banc optique permettant de mesurer la figure de diffraction d'une lumière monochromatique lorsque le réseau de piliers est photo-excité. Enfin, nous présentons les résultats concernant la réversibilité ainsi que la cyclabilité des modifications des propriétés optiques associées aux déformations du système hybride photo-induites.

4.2.1. **Evolution de la réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours de la déformation**

L'illumination des réseaux de piliers métallisés en polarisation p permet de courber les structures et provoque la rotation du sommet des cylindres. D'autre part, nous avons vu que les interférences présentes dans le spectre de réflectivité proviennent de l'interaction entre un faisceau réfléchi sur le sommet du pilier et un faisceau réfléchi à sa base. On s'attend donc, en suivant les spectres de réflectivité au cours de la déformation des piliers, à observer une disparition des modulations dans le spectre comme observé dans le cas des réseaux d'azomatériau nus.

Pour vérifier ce comportement, la source laser à 488 nm est ajoutée sur le montage de mesure de réflectivité. Les paramètres d'illumination sont similaires à ceux vu dans le chapitre 3 : la puissance du laser est de 40mW, la polarisation est fixée en configuration p, un élargisseur de faisceau permet d'obtenir une densité de puissance de 0,25mW/mm² sur toute la surface du motif. L'incidence du faisceau d'excitation est de $\theta_e = 45^\circ$. Le réseau est éclairé pendant 120 min, afin de fournir une dose au moins 10 fois supérieure à celle utilisée pour les réseaux sans or, comme il avait déjà été observé (chapitre 2) qu'une dose 10 fois supérieure était nécessaire pour induire la même courbure sur un pilier avec or que sans.

L'évolution de la réflectivité à 10° au cours de l'illumination du réseau est présentée dans la Figure IV.97.

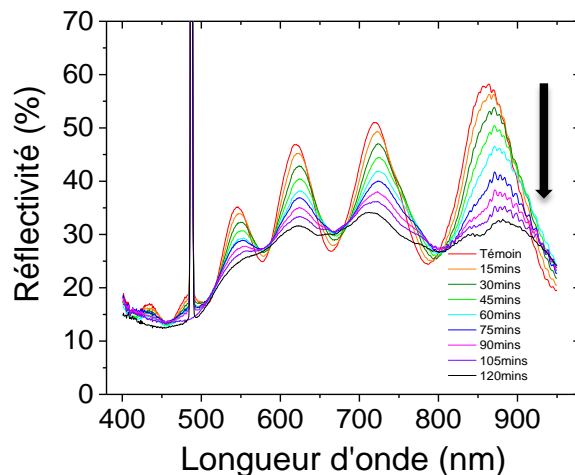


Figure IV.97 Evolution de la réflectivité à 10° d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours de sa déformation en polarisation p. $\theta_e = 45^\circ$, $p = 0.25 \text{ mW/mm}^2$.

Comme prévu, au cours de la déformation du réseau, les modulations s'estompent et le spectre s'aplatit. Avant éclairage, la plus forte modulation du spectre est observée entre le minimum de 24.5 % à 785 nm et le maximum de 58% à 862 nm, ce qui correspond à une variation de 33.5 % du signal. Après 120 min d'éclairage en polarisation p, l'amplitude de cette modulation du signal passe à 6.2 %, soit une diminution par un facteur 5 de l'amplitude de modulation.

Cette modification du spectre de réflectivité provient du changement de géométrie du sommet des piliers qui s'inclinent progressivement, ce qui diminue fortement la lumière réfléchi par le sommet des plots. Les conditions d'interférences avec les faisceaux réfléchis sur la couche d'or sous-jacente sont alors perturbées pour l'ordre spéculaire, et les modulations diminuent progressivement.

Un point que nous souhaitons commenter est le temps d'éclairage nécessaire pour réduire les modulations. Nous avons vu dans le cas des réseaux sans or que 8 min suffisaient à détruire les interférences. Nous avons aussi montré qu'une dose 10 fois plus forte était nécessaire pour courber des piliers d'azomatériau couverts d'or d'un même angle que les piliers nus. Nous nous attendions à voir les modulations disparaître après environ 80 min d'illumination, alors qu'il a fallu en fait attendre 120 min. Une explication peut être proposée, et reliée à la différence de déformation du sommet des piliers, entre les réseaux sans or et avec or. Dans le cas des structures métallisées, nous avons vu que la surface du sommet restait parfaitement plane alors que, dans le cas des structures non-métallisées, le sommet était fortement déformé. Il est possible que la destruction des interférences pour le réseau sans or soit accentuée par la déformation du sommet.

Conclusions partielles :

La courbure des piliers modifie les conditions de réflexion de la lumière par leur sommet, ce qui entraîne la disparition progressive des interférences présentes dans le spectre de réflexion du réseau. La valeur du temps caractéristique de destruction des modulations montre que les sommets recouverts d'or limitent la migration du photopolymère sous-jacent, ce qui ralentit la disparition des modulations quand les piliers se courbent.

4.2.2. Caractérisation de la diffraction après déformation

La déformation du réseau hybride en polarisation p induit une destruction des interférences pour l'ordre spéculaire. Nous souhaitons maintenant voir comment ont évolué les intensités de diffraction pour les ordres ± 1 et ± 2 dans les mêmes conditions.

Commençons par la comparaison des ordres +1 et -1 avant et après déformation. La Figure IV.98 affiche les spectres des deux ordres avant et après 120 min d'illumination en polarisation p. On rappelle que les ordres positifs sont les ordres vers lesquels sont courbés les piliers.

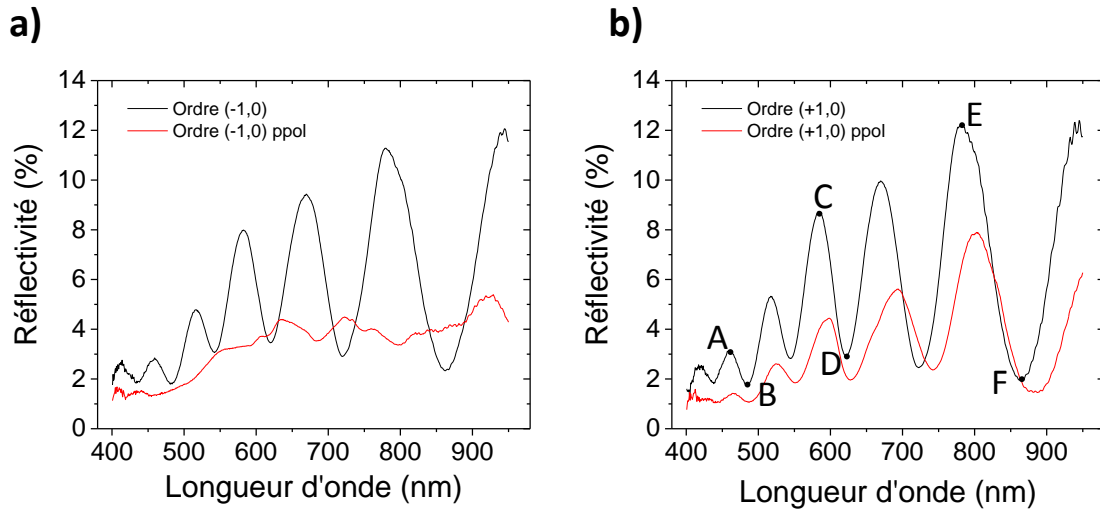


Figure IV.98 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or avant (noir) et après (rouge) déformation en polarisation p pendant 120 min, pour (a) l'ordre (-1,0) et (b) l'ordre (+1,0).

La courbure des piliers induit une forte modification des modulations présentes dans les spectres des ordres +1 et -1. On retrouve à nouveau la dissymétrie des intensités entre les deux ordres, introduite par la déformation dirigée des piliers. Dans le cas de l'ordre -1, ces modulations sont presque complètement lissées. En revanche, les modulations de l'ordre +1 sont atténuées mais sont encore présentes. Cette évolution semble être simplement due à un effet de blase : lorsque le pilier se courbe, une certaine partie des faisceaux incidents sur le sommet de la structure peuvent se réfléchir dans la direction de l'ordre +1, ce qui maintient les modulations. Cependant, l'intensité globale de l'ordre +1 est plus faible après déformation, il est donc possible que nous ayons raté le blase dans l'ordre +1, c'est-à-dire que l'angle d'inclinaison de la structure est plus grand que l'angle de diffraction pour l'ordre +1 dans toute la gamme [400 nm, 950 nm]. L'enregistrement de l'évolution de la figure de diffraction détaillée plus loin nous permettra de confirmer cette hypothèse. On note un décalage vers les hautes longueurs d'onde qui est dû à l'augmentation effective de la hauteur des plots courbés. Le Tableau IV.4 résume la perte des modulations et le décalage spectral pour les 3 différents pics indexés sur la Figure IV.98b.

	Longueur d'onde avant déformation	Longueur d'onde après déformation	Variation en longueur d'onde	Intensité avant déformation	Intensité après déformation	Variation relative d'intensité
Pic A	459 nm	466 nm	7nm	3,1%	1,4%	55%
Vallée B	484 nm	487 nm	3nm	1,8%	1,0%	44%
Pic C	583 nm	597 nm	14nm	8,7%	4,4%	50%
Vallée D	621 nm	628 nm	7nm	2,9%	2,0%	31%
Pic E	782 nm	803 nm	21nm	12,2%	7,9%	35%
Vallée F	862 nm	881 nm	19nm	2,0%	1,5%	25%

Tableau IV.4 Tableau récapitulatif de l'évolution des intensités et positions spectrales des pics d'interférences de l'ordre (+1,0) d'un réseau D1.2P3H2.5-or déformé 120 min en polarisation p.

La plus forte modulation du signal réfléchi, entre le maximum E et le minimum F, passe de 10% à 6,3%. On conserve donc au maximum 60% de la modulation initiale lorsque les piliers sont courbés. Ce résultat confirme qu'encore une majeure partie des faisceaux réfléchis sur les toits des structures courbées peut encore rentrer en conditions d'interférences au sein de l'ordre +1.

Intéressons-nous maintenant aux ordres +2 et -2. Dans le chapitre 2, lorsque les structures étaient courbées, nous avons observé l'apparition d'un pic large aux alentours de 800 nm pour les deux ordres. Lorsque l'or recouvre les structures et qu'on s'intéresse aux ordres diffractés en réflexion, les intensités des ordres +2 et -2 évoluent différemment (Figure IV.99).

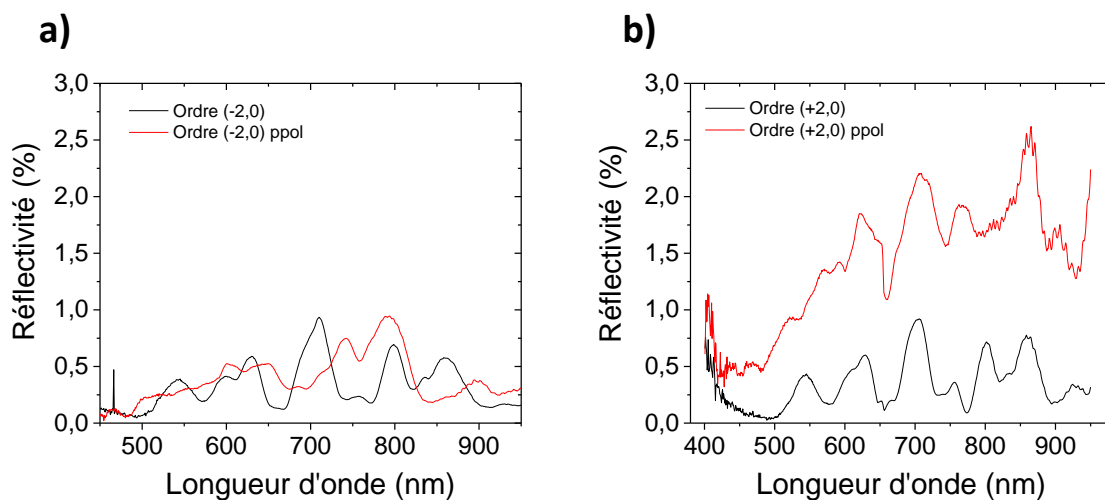


Figure IV.99 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or avant (noir) et après (rouge) déformation en polarisation p après 120min, pour (a) l'ordre (-2,0) et (b) l'ordre (+2,0).

Initialement, les spectres des ordres +2 et -2 qui étaient symétriques, présentaient des modulations dédoublées. Lorsque les réseaux sont photo-stimulés, l'intensité globale de l'ordre -2 n'évolue pas (Figure IV.99a) alors que celle de l'ordre +2 est multipliée par un facteur 4 (Figure IV.99b). Cette dissymétrie dans l'intensité entre les deux ordres, couplée au fait que les modulations sont conservées dans les deux cas, suggère un comportement similaire à celui d'un réseau en échelle. Pour vérifier que l'augmentation d'intensité est bien due au « blase » lié à l'inclinaison du sommet

métallisé des piliers, nous devons comparer l'angle de courbure de nos structures avec l'angle théorique de diffraction de l'ordre 2 à 800 nm, là où l'intensité du spectre est la plus forte. La formule théorique exprimant l'angle θ qu'il faut donner au faisceau incident de longueur d'onde λ pour que l'ordre m soit maximisé, lorsque les structures sont blasées d'un angle α , s'écrit (voir démonstration² en Annexe 5) :

$$\cos(\theta - \alpha) = \frac{m \cdot \lambda}{2 \cdot p \cdot \sin(\alpha)} \quad (XII)$$

où θ représente l'angle d'incidence du faisceau. Dans notre cas, il est nul. L'équation devient alors :

$$\sin(2\alpha) = m \frac{\lambda}{p} \quad (XIII)$$

Pour l'ordre 2, nous avons observé une augmentation d'intensité aux alentours de 800 nm. A cette longueur d'onde, on obtient $\alpha = 16^\circ$, ce qui est proche de la mesure de $14^\circ \pm 0.5^\circ$ l'inclinaison des structures grâce aux clichés MEB présentés en Figure IV.100. Ainsi, on montre qu'en déformant les structures, il est possible de blaser le réseau et d'augmenter les intensités diffractées de longueurs d'onde spécifiques selon la courbure induite.

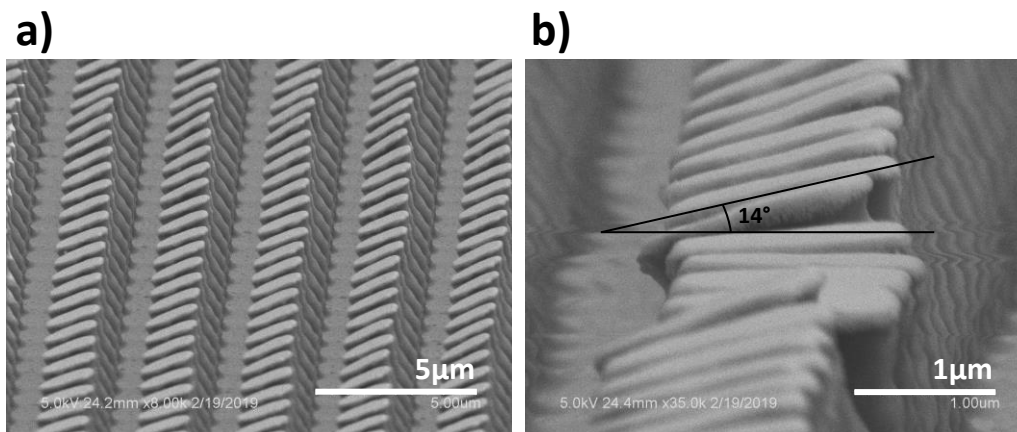


Figure IV.100 Images MEB d'un réseau de piliers D1.2P3H2.5 illuminé pendant 120 min en polarisation p , à une puissance de $p=0.25\text{mW}/\text{mm}^2$. (a) La déformation est homogène sur la surface éclairée. (b) Zoom sur une structure permettant la mesure de l'inclinaison. L'absence de déformation pour certains piliers est due à la présence de poussières sur l'échantillon, mais facilite la mesure de l'inclinaison, ici estimée à 14° .

Conclusions partielles :

La déformation dissymétrique du réseau entraîne une dissymétrie des spectres de diffraction entre les ordres positifs et les ordres négatifs. Lorsque les piliers sont courbés vers les ordres positifs, un effet de blase se produit : l'angle de courbure étant égal à la moitié de l'angle de diffraction de l'ordre +2, on observe une augmentation de l'intensité de cet ordre au profit des autres. L'énergie des ordres négatifs est redirigée vers l'ordre dans le blase.

4.2.3. Simulation des propriétés optiques des réseaux D1.2P3H2.5-or déformés

Pour mieux comprendre les phénomènes optiques observés après illumination des réseaux, on se propose de compléter notre outil de simulation pour qu'il puisse traiter le cas des structures courbées. L'idée ici est de simuler les propriétés optiques des réseaux à la fin de leur déformation. Lorsque les piliers sont dans leur état initial, les flancs sont verticaux, ce qui permet facilement de modéliser les plots par une seule couche. Une fois le cylindre courbé, sa géométrie impose de découper la structure en un grand nombre de couches pour approximer la courbure et limiter les discontinuités provoquées par le bord des tranches (Figure IV.101).

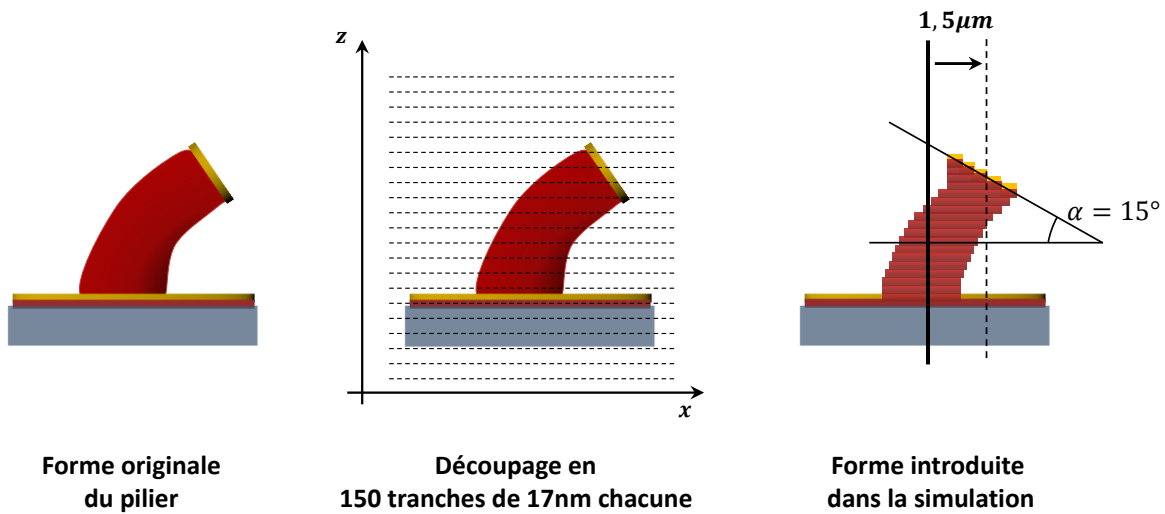
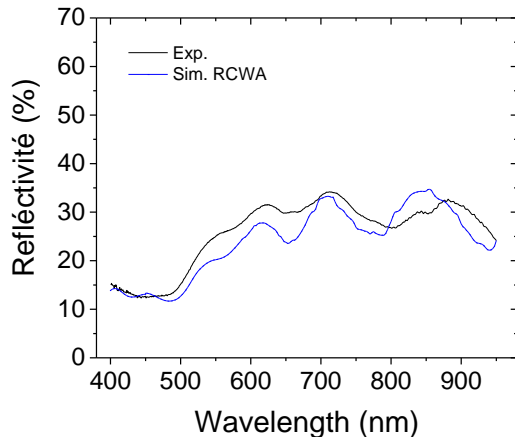


Figure IV.101 Schéma de la décomposition en tranches successives du motif cylindrique D1.2P3H2.5 recouvert de 50 nm d'or, pour la simulation RCWA.

La structure déformée introduite dans la simulation consiste en une série de 150 tranches de 17 nm chacune, qui construisent un pilier incliné de 15° sur une hauteur de $2,3 \mu\text{m}$. Les couches sont décalées progressivement vers les x positifs pour simuler la courbure du pilier, dont la position en z sera supposée évoluer selon une loi en \sqrt{x} . Les détails sont fournis en Annexe 6. Le décalage total de l'axe central du cylindre est fixé à $1,5\mu\text{m}$.

1) Simulation de la réflectivité après déformation

Le modèle présenté ci-dessous est ainsi injecté dans la simulation. Les paramètres géométriques des piliers sont ajustés afin de rendre compte au mieux de la réflectivité des réseaux or/D1.2P3H2.5. La comparaison du spectre expérimental avec le spectre simulé par RCWA est présentée dans la Figure IV.102, ainsi que les paramètres issus de la simulation, pour les réseaux déformés et non déformés.



	Paramètres avant déformation	Paramètres après déformation
Hauteur du pilier	2,31 μm	2,32 μm
Diamètre du pilier	1,20 μm	1,10 μm
Épaisseur d'or	30 nm	25 nm

Figure IV.102 (à gauche) Spectres de réflectivité (noir) mesuré et (bleu) simulé par RCWA pour des réseaux D1.2P3H2.5 métallisés, après déformation en polarisation p. (à droite) Tableau comparatif des paramètres géométriques des structures, mesurés et utilisés dans la simulation.

La simulation réalisée permet de rendre compte avec précision du phénomène de destruction des interférences, pour des paramètres proches de ceux utilisés dans le cas non déformé. Nous avons noté une diminution des fréquences des modulations qui se traduisaient par un décalage vers les hautes longueurs d'onde, décalage attribué à une diminution de la hauteur effective des structures. La simulation nous permet d'estimer que cette diminution est de l'ordre de la centaine de nanomètres. On remarque que les interférences, dans le cas simulé, ont une amplitude légèrement plus grande que dans l'expérience. Ce résultat est très probablement dû à la forme utilisée dans la simulation, et notamment les couches carrées utilisées pour fabriquer le sommet incliné du pilier.

2) Simulation de la diffraction après déformation

On souhaite maintenant regarder si nos différentes hypothèses concernant l'évolution de la diffraction de couches photo-déformées sont confirmées par le modèle de simulation que l'on propose. Pour cela, les paramètres de simulation utilisés dans le cas de l'ordre 0 sont réinjectés dans le cas de la simulation des deux premiers ordres.

Les calculs de simulation des ordres -1 et +1 sont proposés ci-dessous dans la Figure IV.103, directement comparés avec les mesures expérimentales des mêmes ordres, après 120 min d'éclairage en polarisation p.

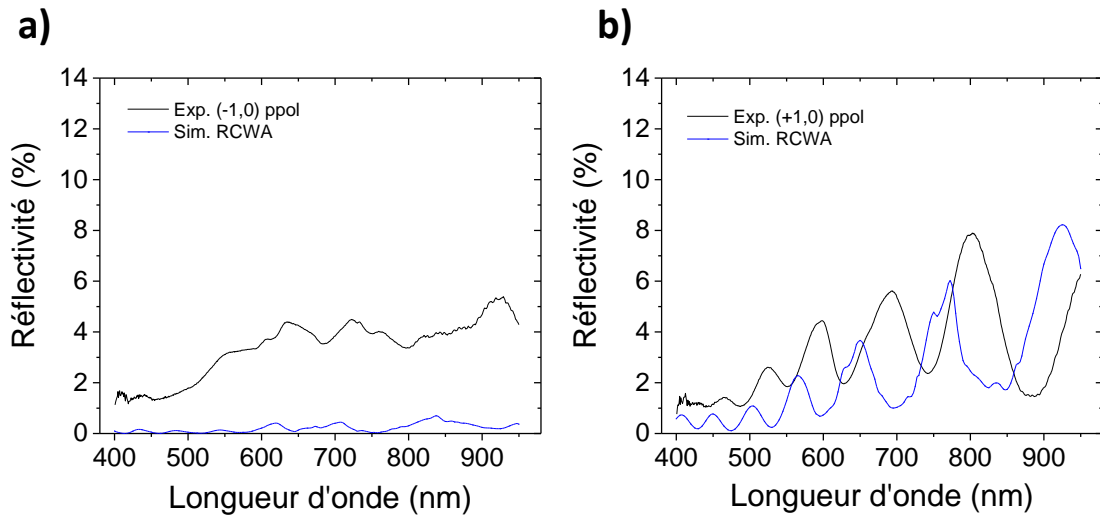


Figure IV.103 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or (noir) mesurés et (bleu) simulés après déformation en polarisation p après 120 min, pour (a) l'ordre (-1,0) et (b) l'ordre (+1,0).

La simulation prédit une disparition des interférences dans le cas de l'ordre -1, comme observé expérimentalement. Cependant, l'intensité du spectre simulé est bien inférieure à celle mesurée. Le calcul considère que l'ordre -1 est complètement atténué lorsque les piliers se courbent vers l'ordre +1, ce qui laisse penser à un effet de blase. Pour confirmer cette interprétation, il faut compléter l'analyse des simulations des autres ordres.

Pour l'ordre +1, la réduction modérée des modulations dans le spectre est aussi prédite par la simulation. Ce résultat nous confirme que la forme introduite dans la simulation reproduit correctement la forme réelle du pilier. On note cependant que le spectre simulé ne reproduit pas le décalage des pics vers l'infrarouge. Ceci provient certainement du fait que nous n'avons pas tenu compte de l'augmentation de hauteur des piliers après déformation, comme observé expérimentalement.

Nous souhaitons aussi utiliser la simulation sur les ordres +2 et -2, afin de comprendre la forte hausse de l'ordre +2 et la dissymétrie entre les deux ordres. Les simulations associées aux ordres sont comparées dans Figure IV.104.

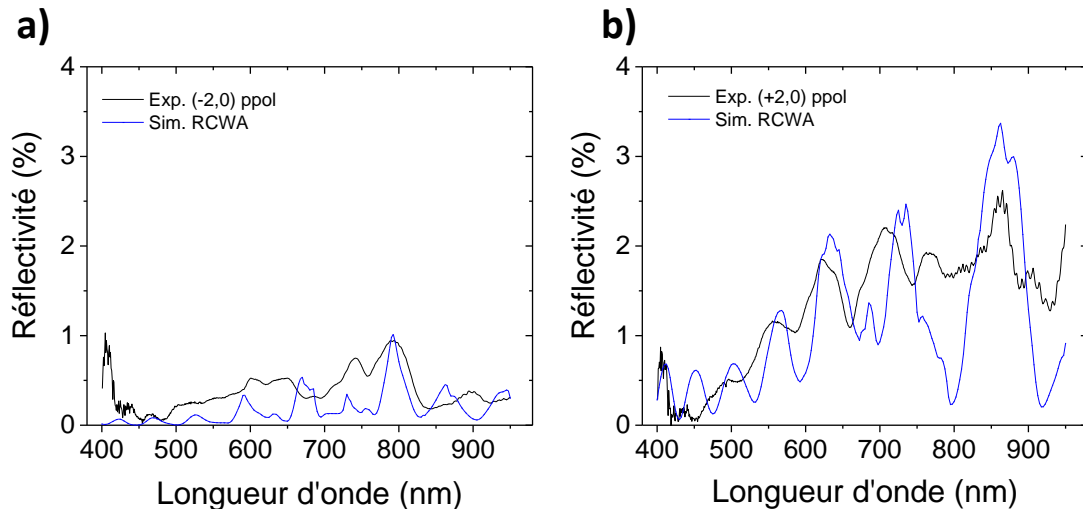


Figure IV.104 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or (noir) mesurés et (bleu) simulés après déformation en polarisation p pendant 120 min, pour (a) l'ordre $(-2,0)$ et (b) l'ordre $(+2,0)$.

Dans chacun des cas, la simulation reproduit partiellement le spectre mesuré. Les modulations sont conservées pour l'ordre -2 , avec des intensités cependant légèrement plus faibles pour la simulation. L'augmentation de l'intensité d'un facteur 4 de l'ordre $+2$ est reproduite. On note que les modulations simulées sont plus fortes que celles mesurées, les vallées descendent plus bas en intensité. Cette observation reflète à nouveau les déformations qui peuvent intervenir au niveau des sommets des piliers métallisés, qui sont responsables d'une diminution de l'amplitude des interférences.

Lorsque le pilier se courbe, le sommet recouvre d'or pointe vers les ordres $+1$ et $+2$, l'énergie des ordres négatifs est ainsi transférée dans les ordres positifs. Pour l'ordre $+1$, les modulations sont conservées à 60%. Pour l'ordre $+2$, l'intensité augmente jusqu'à un facteur 4.

Conclusions partielles :

Le nouveau modèle implémenté dans la simulation RCWA permet de rendre compte de la modification des propriétés du réseau une fois déformé. La destruction des interférences dans l'ordre spéculaire ainsi que la répartition des énergies diffractées entre les ordres positifs et négatifs sont anticipées.

4.2.4. Réversibilité des propriétés optiques des réseaux actifs.

Tout comme avec les réseaux sans or, nous souhaitons tester la réversibilité des propriétés optiques des réseaux métallisés lorsqu'on régénère la forme initiale des piliers. Nous savons que les piliers, déformés par une illumination en polarisation p , peuvent quasiment revenir à leur forme initiale lorsqu'ils sont éclairés par une polarisation s , même dans le cas de structure hybrides or/azomatériau. Voyons donc comment évoluent les propriétés optiques lors d'un cycle d'illumination en polarisation p puis s .

1) Evolution de la transmission au cours d'une illumination en polarisation s

Les structures D1.2P3H2.5 métallisées, préalablement déformées pendant 120 min par un éclairage en polarisation p, sont maintenant soumises à un faisceau à 488 nm en polarisation s, pendant 120 min. L'incidence du faisceau excitateur est maintenue à 45°, avec une puissance de 0.25 mW/mm². Le spectre de réflexion à 10° est enregistré pendant la déformation. Le résultat est présenté dans la Figure IV.105.

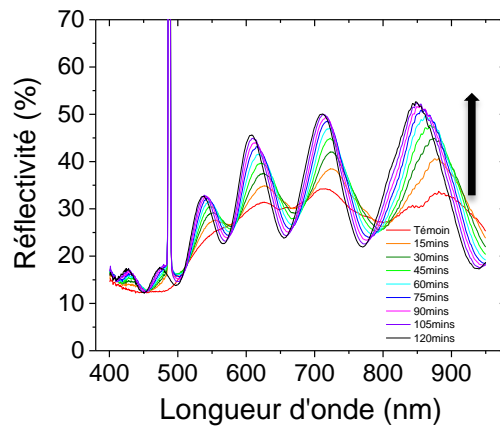


Figure IV.105 Evolution de la réflectivité à 10° d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours de sa déformation en polarisation s. $\theta_e = 45^\circ$, $p = 0.25\text{mW}/\text{mm}^2$.

Au cours de l'illumination en polarisation s, les modulations du spectre sont progressivement restaurées, ce qui traduit le retour progressif des piliers à leur forme initiale. Lors de ce retour, les interférences se décalent vers les basses longueurs d'onde. A la fin des 120 min, elles se situent même plus loin vers le bleu qu'elles ne l'étaient avant le cycle de déformations (Figure IV.106). Cette observation montre que la hauteur des piliers a diminué par rapport à leur hauteur initiale. Comme nous l'avons déjà détaillé au chapitre 3, cette diminution de la hauteur des piliers provient du fait que l'illumination en polarisation s a commencé à déformer le pilier perpendiculairement à la direction d'incidence de la lumière, selon les axes de la polarisation. De cette façon, par conservation du volume, la hauteur du pilier diminue. Pour quantifier cette diminution, nous avons repris l'équation (IX) établie au début du chapitre. D'après cette équation, le décalage de 8 nm du maximum au voisinage de 710 nm correspond à une réduction de la hauteur des piliers de 30 nm. Cette diminution est supérieure à celle de 10nm observée dans le cas des structures non métallisées. Ce phénomène peut être dû à la grande différence entre les doses reçues par les structures métallisées et non métallisées pour obtenir des déformations similaires. Au cours de la régénération des piliers inclinés, la forte illumination en polarisation s des structures métallisées a dû provoquer une plus forte déformation perpendiculaire que dans le cas des structures à nue, ce qui expliquerait une plus grande diminution de la hauteur.

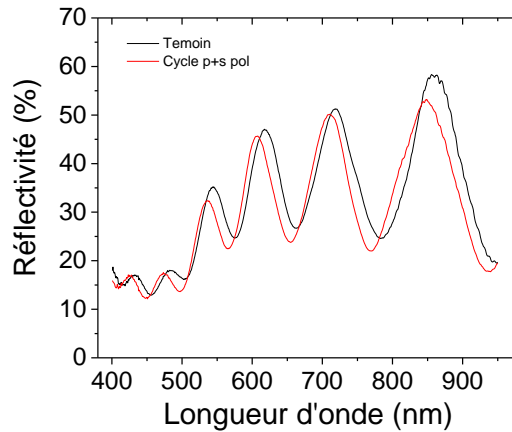


Figure IV.106 Spectres de réflectivité à 10° de réseaux D1.2P3H2.5-or (noir) avant et (rouge) après un cycle de déformation « p+s ».

2) Evolution des spectres de diffraction après illumination en polarisation s

La déformation induite par la polarisation p avait causé la destruction des interférences de l'ordre -1 et le décalage de l'ordre +1 vers les hautes longueurs d'onde. Concernant l'ordre +2, nous avons observé une forte augmentation de l'intensité. Nous souhaitons ici voir si nous pouvons récupérer les spectres des structures non déformées après illumination en polarisation s.

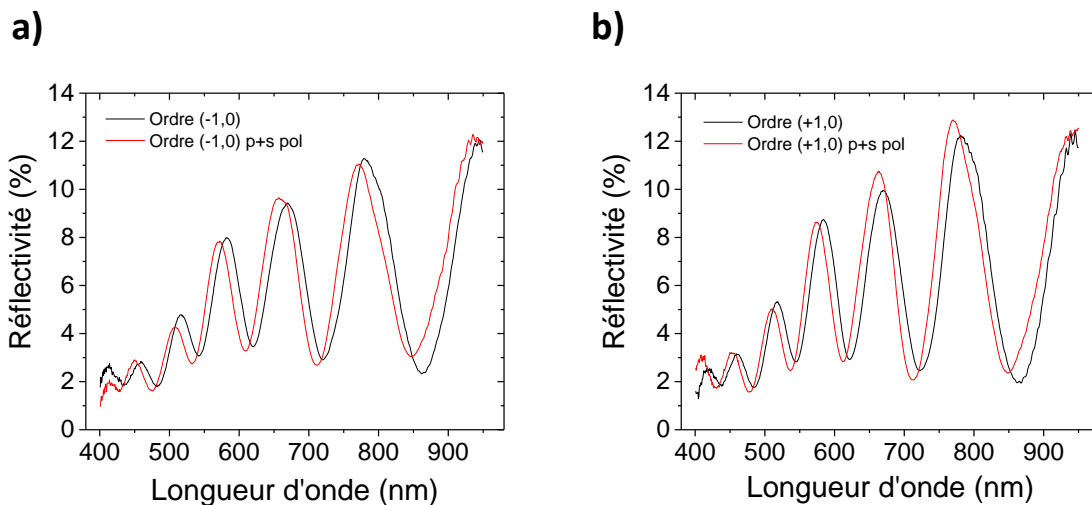


Figure IV.107 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or (noir) avant et (rouge) après un cycle de déformation « p+s », pour (a) l'ordre (-1,0) et (b) l'ordre (+1,0).

Les spectres des ordres +1 et -1 avant et après illumination successives p+s sont présentés dans la Figure IV.107. L'illumination de 120 min en polarisation s permet de retrouver les fortes amplitudes de modulations initiales, dans les deux ordres. Le décalage en longueur d'onde observé est similaire pour les deux ordres, et est équivalent à celui pour le spéculaire : on enregistre un décalage vers le bleu de 8 nm, de nouveau attribuée à la diminution de taille des structures de 30 nm. Une différence est cependant à noter entre les deux ordres, au niveau de l'amplitude des oscillations. Pour l'ordre négatif, l'amplitude des piliers régénérés est légèrement inférieure aux amplitudes initiales, alors que c'est l'inverse pour l'ordre positif. Ce résultat indique que la forme finale des piliers n'est pas

complètement symétrique, et qu'ils ont conservé la mémoire de la déformation. Ces derniers sont encore légèrement orientés vers les ordres positifs.

Pour finir avec la réversibilité des propriétés optiques après un cycle de déformation, intéressons-nous aux ordres ± 2 . Nous avons enregistré une forte augmentation de l'ordre +2 lorsque les piliers se courbaient, évoquant un phénomène de blase. Pour l'ordre -2, les modulations se lissaient en un spectre aplati. Comme présenté dans la Figure IV.108, la régénération des structures permet de retrouver un très bon accord entre les spectres des structures déformées et initiales. Tout comme pour les ordres ± 1 et l'ordre spéculaire, un décalage de 8 nm vers les basses longueurs d'onde apparaît.

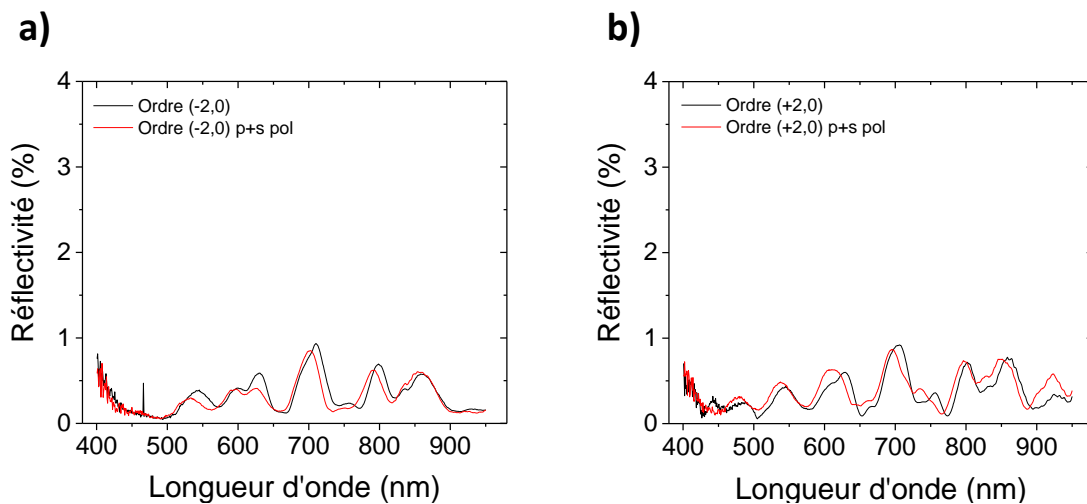


Figure IV.108 Spectres de diffraction de réseaux D1.2P3H2.5-or (noir) avant et (rouge) après un cycle de déformations « p+s », pour (a) l'ordre (-2,0) et (b) l'ordre (+2,0).

Conclusions partielles :

La photo-stimulation par une lumière de polarisation s d'un réseau de piliers hybrides préalablement courbés en polarisation p permet de récupérer les propriétés optiques de la structure avant photo-déformation. Le léger décalage de 8 nm entre le spectre témoin et le spectre d'une structure régénérée illustre la diminution de 30 nm de la hauteur des piliers. La légère dissymétrie qui subsiste entre les spectres des ordres +1 et -1 après un cycle de déformation révèle que les piliers ne sont pas parfaitement revenus à leur position initiale, et sont encore légèrement inclinés.

4.2.5. Suivi cinétique de l'évolution du motif de diffraction monochromatique

Les mesures des spectres de diffraction proposées jusqu'ici étaient réalisées une fois que le matériau était déformé. Nous n'avons pas d'information sur la cinétique d'évolution de l'intensité des ordres diffractés. Or, l'effet de blase est un effet qui dépend de la courbure que l'on donne au pilier. Pour confirmer qu'il s'agit bien de cet effet, il est nécessaire de suivre au cours de la déformation l'évolution de la figure de diffraction. On s'attend ainsi, en inclinant les piliers dans la direction des ordres positifs, à voir apparaître dans un premier temps un maximum d'intensité pour l'ordre +1, puis un maximum pour l'ordre +2. Pour suivre la cinétique de déformation, nous avons décidé de monter un nouveau banc de caractérisation, cette fois ci monochromatique, dans le but d'observer l'évolution de la figure de diffraction dans un plan parallèle au plan de l'échantillon. En plus d'avoir

accès à l'évolution temporelle des ordres dans le plan d'incidence du faisceau d'excitation, nous pourrions étudier l'impact de la déformation sur les ordres dits verticaux, dans le plan perpendiculaire au plan d'excitation.

Dans cette expérience (Figure IV.109), la figure de diffraction d'un laser éclairant l'échantillon en incidence normale est projetée sur un écran blanc. Cet écran est filmé par une caméra pour enregistrer les intensités des différentes taches au cours de la déformation du réseau. Nous avons choisi de regarder la diffraction d'un laser à 635 nm car à cette longueur d'onde le matériau photo-actif n'absorbe pas.

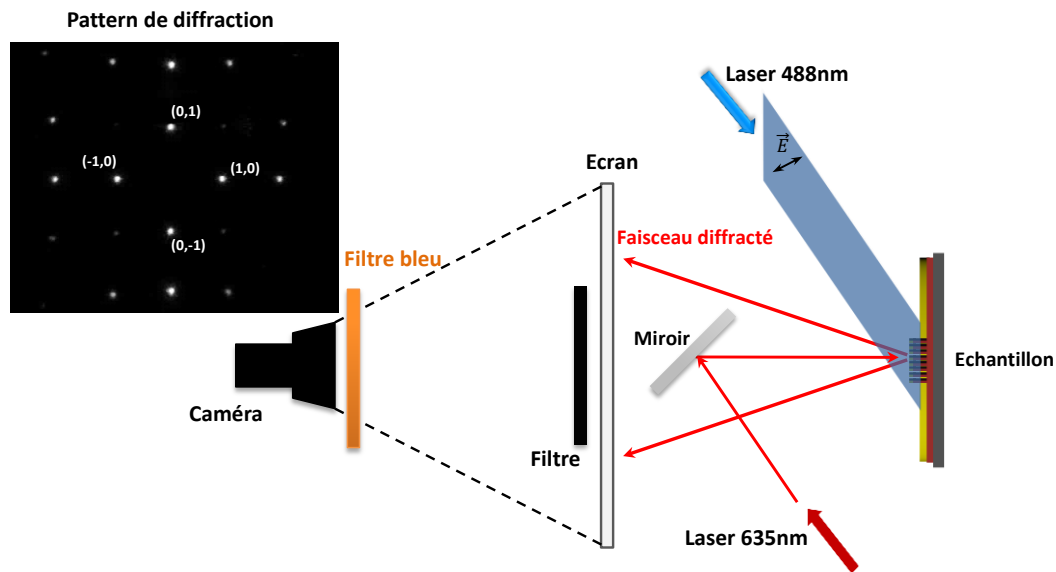


Figure IV.109 Schéma de l'acquisition en temps réel de la figure de diffraction d'un réseau D1.2P3H2.5 métallisé. Un laser à 635 nm éclaire la surface de l'échantillon en incidence normale et se diffracte sur l'écran. Les différentes taches sont enregistrées par une caméra derrière l'écran. Pendant l'enregistrement, un laser 488 nm stimule le réseau pour le déformer.

On traite l'ensemble des images récupérées par une routine qui tourne sous le logiciel ImageJ pour tracer l'évolution de l'intensité des différentes tâches au cours de la déformation. Les intensités des tâches correspondent à la moyenne des intensités des pixels participant à la tache de diffraction. Les détails sont donnés en Annexe 7. La polarisation du laser sonde à 635nm est circulaire. Un filtre passe-bas bleu est placé devant la caméra pour filtrer les tâches de diffraction du laser à 488nm utilisé pour déformer les structures. Un deuxième filtre, passe-haut rouge cette fois-ci, (représenté par le cadre en pointillé sur la Figure IV.110a-c) est placé devant les premiers ordres, pour éviter la saturation de la caméra et permettre d'enregistrer avec une bonne dynamique les ordres 2. Les intensités des ordres seront exprimées ici en unité arbitraire car la détection par la caméra ne permet pas une mesure absolue directe. Mais la linéarité de la réponse de la caméra permet d'analyser les variations relatives au cours de la déformation. La caméra enregistre une image toutes les 30 sec (cadence de 2FPS) sur 16 bits.

La puissance du laser à 488 nm est fixée à $0.25\text{mW}/\text{mm}^2$. L'échantillon est éclairé pendant 120 min en polarisation p, puis 120 min en polarisation s. L'incidence d'excitation est de 45° .

Avant de commencer l'illumination, on remarque que les intensités des ordres symétriques ne sont pas parfaitement équivalentes (Figure IV.110 d). A $t=0$, les ordres horizontaux $(\pm 1,0)$ sont plus intenses que les ordres verticaux $(0, \pm 1)$. Ceci pourrait provenir soit d'un mauvais alignement, soit d'un défaut sur le motif.

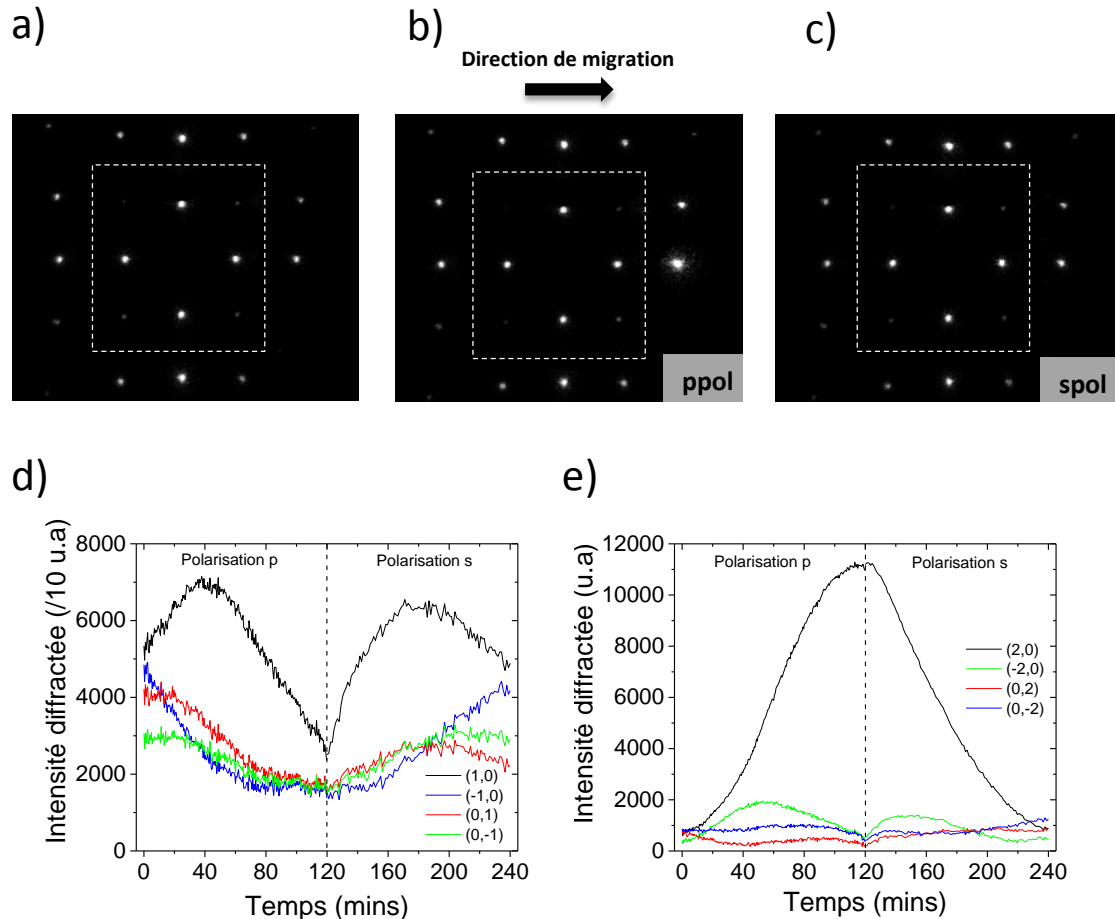


Figure IV.110 (a-b-c) Figures de diffraction (a) avant déformation, (b) après 120 min en polarisation p, et (c) après 240 min de cycle « p+s ». (d-e) Evolution temporelle de l'intensité des taches de diffraction pour (d) les premiers ordres et (e) les seconds ordres, enregistrée par la caméra pendant les différentes déformations.

Lors de la première phase d'éclairage, en polarisation p, les intensités de tous les ordres de la première couronne diminuent pour converger vers la même valeur, excepté pour l'ordre $(+1,0)$. Pendant les 40 premières minutes d'excitation, l'intensité de l'ordre augmente de 30% jusqu'à atteindre un maximum. Ce passage par un maximum pourrait simplement provenir du décalage en longueur d'onde du spectre de diffraction de l'ordre +1 comme nous l'avons vu dans la partie 5.2.2. Cependant, la mesure du spectre avant et après déformation (Figure IV.98) montre que le décalage n'est pas assez grand pour que le maximum d'une interférence passe à 635nm. Il ne s'agit donc pas d'un simple effet de décalage du spectre, mais plus clairement d'un effet de blase. Les 80 minutes suivantes se caractérisent par la diminution de 65% de cet ordre.

Concernant les ordres de la seconde couronne, on observe la constante augmentation de l'intensité de l'ordre $(+2,0)$, jusqu'à l'apparition d'un plateau après 120 min où l'intensité diffractée est 14 fois plus importante que l'intensité initiale. Cette augmentation est bien supérieure à celle observée lors

de la mesure sur banc de caractérisation spectrale présentée Figure IV.99b, où l'intensité à 635nm avait augmenté d'environ un facteur 2.5 à 635 nm. Le facteur 6 entre les deux mesures peut avoir différentes origines : il peut être dû à un mauvais alignement de l'expérience de spectroscopie résolue en angle ou encore à une différence de motif entre les deux échantillons. Pour l'ordre (-2,0), l'intensité passe par un maximum après 45 min d'éclairage, pour ensuite retrouver son intensité d'origine à la fin de l'éclairage en polarisation p. Concernant les deux ordres verticaux, aucune variation particulière n'est observée.

On rappelle que l'éclairage permet aux piliers de s'incliner vers les ordres positifs. La présence d'un maximum pour l'ordre (+1,0) et l'augmentation progressive de l'ordre (+2,0) au cours de l'illumination permet de déduire que la courbure progressive des piliers provoque un effet de blase, qui passe par l'ordre (+1,0), puis par l'ordre (+2,0). Pour rappel, l'équation (XIII) renseigne sur l'angle de courbure α à donner au pilier pour obtenir un effet de blase pour l'ordre m à la longueur d'onde λ :

$$\sin(2\alpha) = m \frac{\lambda}{p}$$

Pour l'ordre (+1,0) à la longueur d'onde $\lambda = 635 \text{ nm}$, on trouve $\alpha = 6^\circ$. On en déduit qu'après 40 min d'éclairage, les piliers sont inclinés de 6° . En appliquant la formule pour l'ordre (+2,0), on trouve $\alpha = 12.5^\circ$ après 120 min d'éclairage, ce qui est proche des 14° d'inclinaison des structures relevé dans la partie 5.2.2. Il a fallu donc 40 min pour déformer les piliers de 6° , et 80 min supplémentaires pour incliner de 6.5° de plus les structures. On peut déduire qu'il existe ainsi un phénomène de ralentissement de la vitesse de courbure des structures, très probablement provoqué par le phénomène de réorientation moléculaire dans la matrice. Ce dernier va réduire l'efficacité de migration au cours du temps, et donc ralentir l'inclinaison des structures.

La seconde phase d'éclairage, qui permet la régénération des structures par éclairage en polarisation s, permet de confirmer les observations et interprétations ci-dessus. En revenant progressivement à sa position initiale, le pilier repasse par un état de courbure qui correspond au blase de l'ordre (+1,0), ce qui redonne un maximum d'intensité avant de retomber à sa valeur initiale. La forte intensité de l'ordre (+2,0) retombe aussi à sa valeur initiale selon la même cinétique. On note à nouveau un passage de l'ordre (-2,0) par un maximum. Cependant, les différentes explications que nous avons fournies pour les autres ordres ne peuvent prédire ce comportement.

Conclusions partielles :

Le suivi cinétique de l'évolution de la figure de diffraction d'un réseau de piliers soumis à une déformation continue permet d'affirmer que l'augmentation de l'intensité des ordres orientés selon la déformation est due à un effet de blase. Cette expérience permet de suivre précisément la cinétique de courbure des piliers et donc de déterminer quantitativement l'angle d'inclinaison à chaque étape de la déformation.

4.2.6. Cyclabilité du réseau D1.2P3-or

Dans cette dernière sous-partie, nous explorerons la cyclabilité des réseaux métallisés. Il est nécessaire d'éclairer plus longtemps les structures couvertes d'or par rapport aux structures à nu

pour réaliser la courbure d'une quinzaine de degrés. Il est donc fortement possible que cela affecte le nombre total de cycles « p+s » réalisables.

Un total de 5 cycles « p+s » de 2*120 min est réalisé, à la suite, sur des structures D1.2P3H2.5 métallisées. On maintient une puissance de 0.25 mW/mm² pour la stimulation, avec une incidence de 45°. A la fin de chaque cycle, le spectre de réflectivité à 10° est enregistré. Les 5 spectres des 5 cycles, ainsi que le spectre témoin, sont présentés sur la Figure IV.111.

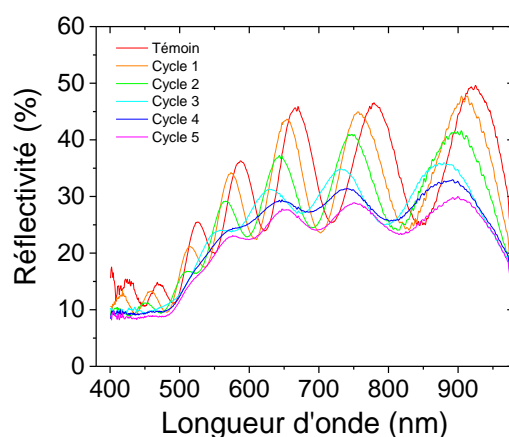


Figure IV.111 Spectres de réflectivité à 10° d'un échantillon D1.2P3H2.5-or en fonction du nombre de cycles de déformations « p+s ».

Le décalage global du spectre vers les basses longueurs observé après un premier cycle se généralise aux deux cycles suivants. A la fin du cycle 3, le pic à 781 nm est décalé jusqu'à 745 nm, soit un shift de 36 nm. Ce fort décalage est le témoin d'une forte déformation du pilier dont la hauteur a diminué d'environ 100 nm. Ce décalage s'accompagne d'une réduction de l'amplitude des oscillations. La Figure IV.112 détaille l'évolution de l'intensité et de la position spectrale du pic situé au départ à 781 nm, au cours des différents cycles d'illumination.

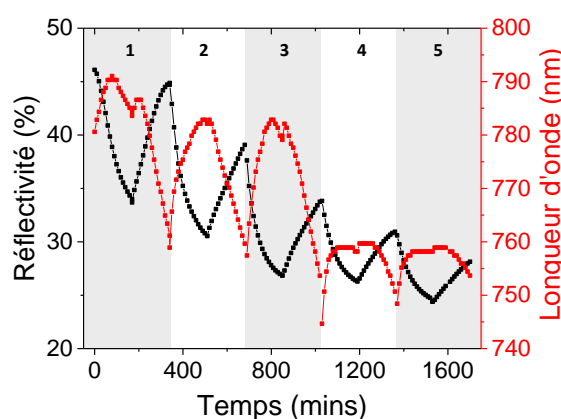


Figure IV.112 Evolution de la position spectrale (rouge) et de l'intensité (noir) du pic à 781nm de la réflectivité à 10° d'un échantillon D1.2P3H2.5-or au cours des différents cycles de déformations « p+s ».

Plus le nombre de cycles augmente, moins la réflectivité de fin de cycle est grande. Le pic témoin présente une réflectivité à 46%, qui diminue à 34% après trois cycles. Après cinq cycles, la réflectivité

n'est plus que de 28%. Un autre point sur lequel on peut s'arrêter est l'évolution de la longueur d'onde du pic observé. Passé trois cycles, la longueur d'onde de fin de cycle est plus importante qu'au début du cycle : le pic se décale de 745 nm à la fin du troisième cycle à 754nm à la fin du cinquième cycle. Il s'agit en fait d'une démonstration de la forte fatigue du matériau. Au cours de l'illumination en polarisation p, le pilier se courbe, ce qui décale le spectre vers l'infrarouge. En illumination polarisée s, le pilier se redresse et sa hauteur diminue ce qui provoque un décalage du spectre vers les basses longueurs d'onde au-delà de la position initiale. Mais à partir du troisième cycle, la déformation du pilier est en partie plastique et le pilier ne se redresse pas complètement. Ceci a pour conséquence de limiter le décalage du pic vers les basses longueurs d'onde. Pour confirmer ce comportement, nous avons observé les structures au MEB après les cinq cycles d'illuminations (Figure IV.113).

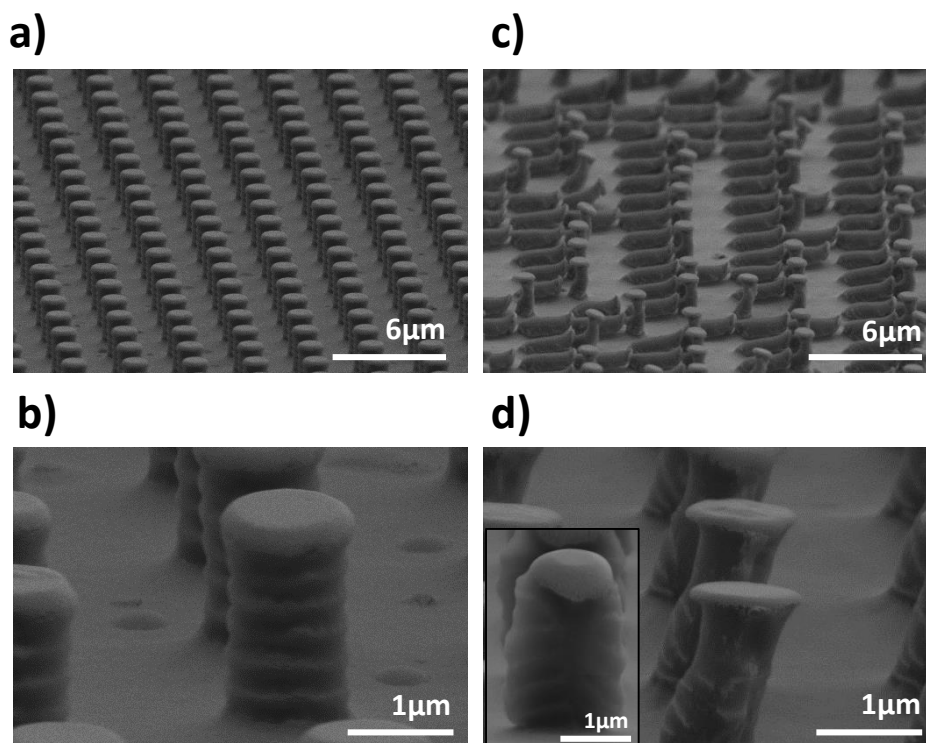


Figure IV.113 Images MEB des motifs D1.2P3H2.5-or (a-b) avant et (c-d) après les cinq cycles de déformations « p+s ».

La répétition des cycles a provoqué une forte modification des motifs. On observe sur la Figure IV.113c qu'un certain nombre de piliers sont complètement couchés sur la surface. Pour ces piliers, le retour en polarisation s semble ne pas s'être effectué correctement. Ils se sont couchés après avoir reçu une grande quantité de lumière en polarisation p. Il semble de plus qu'une ligne sur deux de piliers s'est couchée. Cette singularité pourrait provenir, par exemple, d'effets d'interférences dans la couche résiduelle due à la diffraction. Un pilier sur deux recevrait alors un fort champ électromagnétique (dû à une interférence constructive) depuis sa base, et par photo-ramollissement, il coulerait et s'allongerait sur la surface d'or. Pour vérifier cette hypothèse, on pourrait par exemple réaliser la même expérience avec un angle d'incidence de la lumière bleue plus grand, et vérifier qu'on peut coucher les piliers une ligne sur trois, par exemple. Dans tous les cas, ce comportement explique pourquoi il devenait difficile de retrouver les amplitudes des modulations initiales : les piliers couchés sur la surface ne participent plus aux interférences. Les piliers restés en position

« verticale » sont en fait légèrement inclinés, ce qui explique le décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde discuté ci-dessus. De plus, ces piliers présentent un fort étirement latéral dans la direction de la polarisation s. L'éclairage en polarisation s n'a pas seulement « décourbé » les piliers mais a aussi provoqué cette déformation latérale des structures dans la direction de la polarisation et a certainement contribué à induire une inactivité progressive du matériau.

Conclusions partielles :

La grande quantité de lumière injectée dans le matériau pour déformer les structures joue donc contre la cyclabilité du système. Nous avons vu que sans or, nous pouvions aller jusqu'à 10 cycles de déformation-régénération. Ici, moins de 5 cycles sont possibles. Ce résultat constitue donc l'une des limites majeures des réseaux hybrides : l'or impose de plus fortes quantités de lumière pour que le pilier se déforme, ce qui réduit son utilisation à quelques cycles seulement.

4.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'étude des propriétés optiques de réflectivité et de diffraction dans la gamme visible des réseaux D1.2P3H2.5 couverts de 50 nm d'or, avant, pendant, et après leur déformation.

En comparaison avec les motifs sans or, les réseaux métallisés présentent une réflectivité fortement accrue et des modulations dans les spectres de réflexion et de diffraction, et de plus grandes amplitudes.

Nous avons vu que les spectres de réflectivité et de diffraction des réseaux présentaient des modulations dont l'amplitude peut être contrôlée par la déformation photo-induite du motif diffractant. Une fois le motif déformé en polarisation p, le spectre de réflectivité s'aplatit, tandis qu'une forte augmentation de l'intensité de l'ordre +2 est observée, traduisant un effet de blase. L'énergie répartie dans les ordres de diffraction est ainsi concentrée dans un seul ordre, selon la déformation induite.

Enfin, la déformation réversible des structures induit une réversibilité des propriétés optiques. Cependant, nous avons noté que le nombre de cycles possibles de déformation-régénération est moins grand que dans le cas des réseaux non métallisés, ce qui est certainement dû au fait que les structures métallisées requièrent plus de lumière pour se déformer de façon équivalente aux structures nues. Le réseau se fatigue donc plus vite, ce qui limite sa cyclabilité.

Bibliographie

- (1) Yakubovsky, D. I.; Arsenin, A. V.; Stebunov, Y. V.; Fedyanin, D. Yu.; Volkov, V. S. Optical Constants and Structural Properties of Thin Gold Films. *Opt. Express* **2017**, *25* (21), 25574. <https://doi.org/10.1364/OE.25.025574>.
- (2) Bruhat, G. *Optique*, Masson & Cie.; A. Kastler, 1965.

V. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux hybrides azobenzène-or et leur modification après déformation

Sommaire

V. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux hybrides azobenzène-or et leur modification après déformation.....	148
5.1. Rappels sur la plasmonique	150
5.1.1. <i>Plasmons de surface</i>	151
5.1.2. <i>Couplage de la lumière avec le plasmon de surface</i>	152
5.1.3. <i>Couplage lumière-plasmon par diffraction</i>	153
5.2. Caractérisation des propriétés plasmoniques des réseaux or/D1.2P3H2.5	155
5.2.1. <i>Spectrophotomètre à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	155
5.2.2. <i>Réflexivité angulaire des couches or/D1.2P3H2.5</i>	157
5.2.3. <i>Modification de la dispersion par photo-déformation</i>	163
5.2.4. <i>Conclusions</i>	166
5.3. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux nanométriques or/D0.35P0.7H0.35	167
5.3.1. <i>Transmission extraordinaire dans les réseaux plasmoniques</i>	167
5.3.2. <i>Caractérisation en transmission des réseaux nanométriques</i>	168
5.3.3. <i>Etude de la dispersion en fonction de la présence ou non de piliers</i>	179
5.3.4. <i>Influence de l'épaisseur d'or sur la dispersion des modes</i>	182
5.3.5. <i>Impact de la déformation sur la dispersion du réseau</i>	183
5.4. Conclusion.....	193
Bibliographie.....	194

Dans ce dernier chapitre, nous présentons l'étude des propriétés plasmoniques des réseaux de plots hybrides et de la modification de ces propriétés induite par la photo-déformation du motif. L'étude portera dans un premier temps sur les réseaux micrométriques D1.2P3H2.5^x, puis nous présenterons les résultats sur les réseaux nanométriques D0.35P0.7H0.35.

Avant d'introduire les résultats expérimentaux, nous souhaitons, dans une partie introductive, faire de brefs rappels sur les phénomènes plasmoniques qui interviennent à l'interface entre une couche métallique et une couche diélectrique. Nous insisterons sur le cas spécifique des réseaux, en expliquant les couplages qui interviennent entre la diffraction et les modes plasmons.

La deuxième partie du chapitre porte sur l'étude des propriétés plasmoniques des réseaux micrométriques D1.2P3H2.5, avant et après déformation du réseau. Pour cela, nous avons caractérisé en réflexion les réseaux hybrides dans la gamme infrarouge [1500 nm, 20000 nm] grâce à un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR), à l'ONERA. L'évolution de ces propriétés est étudiée lorsque les piliers sont courbés par une polarisation p. Cette étude est complétée par des simulations par RCWA.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les échantillons nanométriques D0.35P0.7H0.35 sont caractérisés en transmission dans la gamme [400 nm, 2500 nm]. Les courbes de dispersion des modes plasmon de ces réseaux de plots hybrides sont obtenues par des mesures de spectroscopie de transmission résolue en angle. Le réseau est ensuite photo-stimulé en polarisation p, et le diagramme de dispersion des modes plasmon du réseau de plots photo-déformés est mesuré et comparé à celui de l'échantillon témoin. Pour comprendre l'impact de la déformation sur les propriétés plasmoniques, les diagrammes de dispersion mesurés sur les réseaux de piliers déformés sont également comparés à ceux mesurés sur un réseau de trous dans une couche d'or déposée sur une couche d'azobenzène. Cette structure de trous est simplement réalisée par une opération de délaminage d'une structure de plots hybrides. Tout au long de cette partie, l'outil de simulation RCWA appuiera l'étude expérimentale pour comprendre l'origine des phénomènes observés expérimentalement.

^x Pour rappel : C1.2P3H2.5H2.5 signifie un réseau de piliers cylindriques, de diamètre 1.2 μm , de période 3 μm , et de hauteur 2.5 μm .

5.1. Rappels sur la plasmonique

La plasmonique est une thématique aujourd'hui assez vaste qui concerne l'étude et l'exploitation des phénomènes où se manifestent les plasmons. Les applications sont nombreuses, depuis la détection biologique jusqu'aux dispositifs de communication optique¹⁻⁸.

On distingue plusieurs formes de plasmons : les plasmons de volume, les plasmons localisés et les plasmons de surface.

Un plasmon de volume est un mode d'oscillation collective du gaz dense (ou plasma) d'électrons dans un solide. La notion de gaz d'électrons correspond à un système où les électrons sont considérés comme quasi-libres, ce qui est hypothétiquement le cas dans les métaux nobles comme l'or. Comme tout système oscillant, le plasma présente une fréquence de résonance, la fréquence plasma, pour laquelle tous les électrons du plasma oscillent de façon cohérente : on parle de la résonance plasmon. On montre que la fréquence de cette résonance plasmon correspond à l'annulation de la partie réelle de la constante diélectrique qui correspond typiquement à une énergie de quelques eV pour les métaux nobles.

Les plasmons localisés concernent les particules de métal noble dispersées dans un environnement diélectrique (nanoparticules dans un liquide, nano-antennes sur une couche mince). La présence d'une interface diélectrique/métal noble permet le confinement des électrons du plasma au niveau de cette interface. Pour des particules assez petites, il est possible de venir exciter le plasma d'électrons à sa fréquence de résonance par un photon d'énergie plus faible que celle de la résonance plasmon du matériau massif. Ce phénomène plasmonique peut-être, pour ainsi dire, visualiser à l'œil nu ; c'est typiquement le cas d'une solution de nanoparticules sphériques d'or dispersées dans de l'eau, qui apparaît rouge. Le plasmon absorbe les longueurs d'onde de la lumière incidente autour de 520 nm et la solution apparaît de la couleur complémentaire. C'est également le cas bien connu des vitraux. La couleur obtenue dépend de la nature des nanoparticules métalliques, de la taille et de la forme de ces nanoparticules et de la nature et de l'indice du milieu environnant. Il faut noter que les plasmons localisés sont une propriété d'un objet individuel dans un environnement donné. Pour modifier les propriétés plasmoniques du système, il faut donc soit changer le milieu environnant, soit changer la taille/la forme ou la nature des nanoparticules.

Enfin, il existe des plasmons de surface produits à l'interface entre un diélectrique un métal. Dans cette configuration, le mode d'oscillation collective des électrons se propage dans le plan de l'interface, et décroît exponentiellement perpendiculairement à la surface (Figure V.114). De nombreuses études ont pu montrer que la résonance des plasmons de surface dépend fortement de la structure de l'interface diélectrique/métal⁹⁻¹².

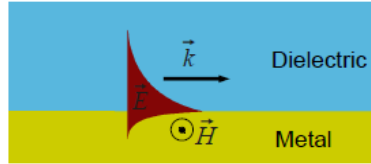


Figure V.114 Schéma du plasmon de surface à l'interface diélectrique/métal.

5.1.1. Plasmons de surface

La plasmonique repose sur les propriétés électroniques particulières des métaux. Ces dernières sont décrites par la constante diélectrique ϵ_m qui prend des valeurs complexes dépendant de la longueur d'onde. Drude décrit pour la première fois cette constante selon un modèle d'électrons libres, ce qui permet d'obtenir une expression analytique de ϵ_m pour un métal noble :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (XIV)$$

où $\omega_p = \frac{ve^2}{\epsilon_0 m}$ est la fréquence plasma, c'est-à-dire la fréquence d'oscillation collective des électrons dans le métal. v est la densité d'électrons libres, γ la fréquence caractéristique de collisions des électrons, m leur masse effective et e leur charge.

Lorsqu'une couche métallique est déposée sur un substrat diélectrique, les équations de Maxwell prédisent l'apparition d'un mode électromagnétique qui se propage dans le plan de l'interface. Ce mode, appelé plasmon de surface, est produit par l'oscillation collective des électrons du métal.

En considérant deux milieux semi-infinis, l'un métallique et l'autre diélectrique, en contact par une interface plane, la conservation des composantes parallèles du vecteur d'onde à l'interface permet d'exprimer les composantes planaire $k_{//}$ et perpendiculaire k_{\perp} du vecteur d'onde du plasmon, selon les relations :

$$k_{//} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (XV)$$

et

$$k_{i,\perp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \text{ avec } \begin{cases} i = 1 \text{ pour le métal} \\ i = 2 \text{ pour le diélectrique} \end{cases} \quad (XVI)$$

où $k_0 = 2\pi/\lambda$ représente le vecteur d'onde de la lumière incidente, ϵ_m et ϵ_d sont les constantes diélectriques du métal et du diélectrique. En reprenant l'équation (XIV) concernant la constante diélectrique du métal, on remarque que ϵ_m peut prendre des valeurs négatives lorsque la fréquence

de l'onde incidente ω est plus petite que la fréquence plasma ω_p (pour l'or, cette fréquence plasma correspond à une longueur d'onde de 160 nm). Il vient donc une situation où ϵ_m devient inférieur à $-\epsilon_d$. D'après les formules (1) et (2), le vecteur $k_{//}$ devient ainsi supérieur à k_0 et la composante perpendiculaire à la surface prend une valeur imaginaire. Ce mode électromagnétique, appelé plasmon de surface, se propage le long de la surface du métal et décroît exponentiellement dans la direction normale à l'interface. Les métaux nobles sont des bons candidats pour l'utilisation des phénomènes plasmoniques car ils présentent peu de pertes ohmiques : le mode se dissipe peu par perte thermique lorsqu'il se propage selon l'interface. C'est le cas typique de l'or, l'argent ou même du cuivre.

5.1.2. Couplage de la lumière avec le plasmon de surface

En reprenant les trois formules précédentes, on peut tracer la courbe de dispersion de ce mode, c'est-à-dire la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde du plasmon de surface (Figure V.115). Pour rappel, la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde de la lumière s'écrit $k_{//} = k_0 \cdot n \sin(\theta)$, avec n l'indice optique du milieu incident et θ l'angle d'incidence de la lumière.

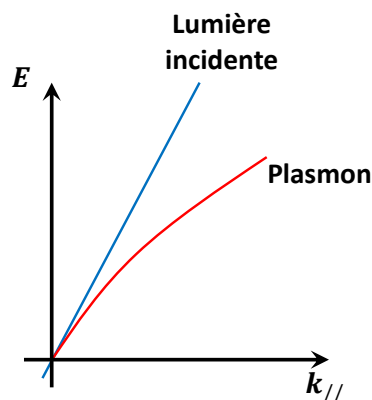


Figure V.115 Schéma de la dispersion d'un plasmon de surface comparée à la celle de la lumière en incidence rasante sur la surface métallique. Les deux courbes de dispersion ne se croisent pas. Il n'est donc pas possible d'exciter le mode plasmon de surface par la lumière.

Le vecteur d'onde du plasmon est supérieur à celui de la lumière incidente à toutes les énergies. Il n'est donc pas possible de coupler la lumière au plasmon de surface, c'est-à-dire d'exciter optiquement le plasmon de surface. Pour réaliser ce couplage il est nécessaire de compenser la différence de moment $\hbar k$ (simplifié par k dans la suite) entre les deux ondes. Deux conditions doivent alors être respectées¹³.

- L'accord de polarisation. Comme le mode plasmon correspond à une oscillation de charges à l'interface métal-diélectrique, la lumière incidente doit nécessairement comporter une composante non nulle de sa polarisation selon la normale à l'interface pour exciter le plasmon de surface. Cela implique que la polarisation de la lumière doit comporter une composante p.
- La compensation de la différence de vecteur d'onde. Il existe deux façons de réaliser la compensation : soit en utilisant un prisme de réflexion totale, soit un réseau de diffraction.

Le prisme permet d'augmenter l'indice optique du milieu dans lequel la lumière se propage, ce qui réduit la pente de la dispersion de la lumière et donc permet de réaliser l'accord entre les moments du photon et du plasmon (Figure V.116a). Un réseau de diffraction permet aussi de réaliser le couplage en transférant son vecteur d'onde au système. Dans ce deuxième cas, la courbe de dispersion du plasmon est « périodisée » par le réseau (Figure V.116b).

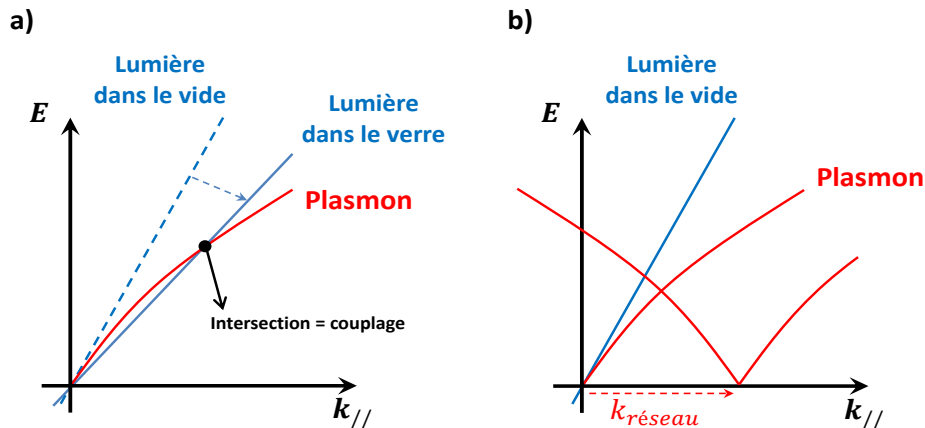


Figure V.116 (a) Couplage de la lumière incidente avec le plasmon par augmentation de l'indice du milieu incident (par exemple un prisme). (b) Couplage par un réseau de diffraction, la dispersion plasmonique est alors périodisée.

Nous allons ainsi nous intéresser au cas du couplage par un réseau de diffraction, qui est le cas que l'on rencontre pour nos échantillons or/PMMA-DR1.

5.1.3. Couplage lumière-plasmon par diffraction

Dans le cas des réseaux à deux dimensions de PMMA-DR1 métallisés, le couplage est ainsi possible par la diffraction. Considérons une onde de pulsation ω , d'incidence θ sur une surface présentant un réseau. On prendra le cas où le vecteur d'onde de la lumière incidente est parallèle à l'un des axes du réseau de diffraction, noté x (Figure VI.117).

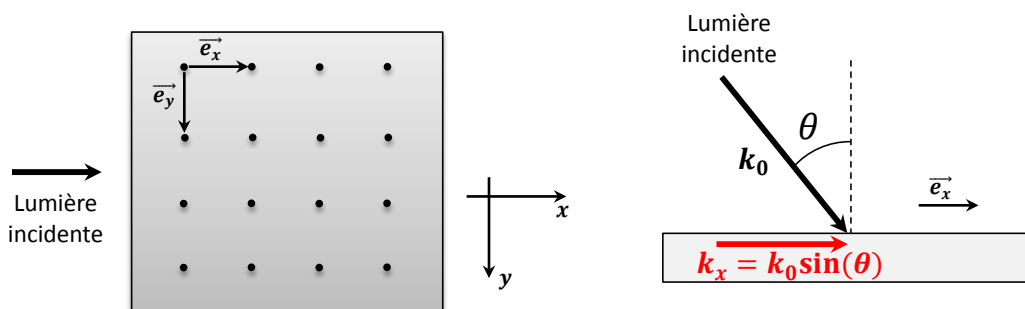


Figure VI.117 Schéma résumant la géométrie d'éclairage du réseau par rapport à ses axes principaux.

L'accord de phase entre le vecteur d'onde du plasmon k_p , de la lumière k_0 projeté sur le plan de l'interface métal-diélectrique, et du réseau k_r s'écrit :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_x + \vec{k}_r = k_0 \sin(\theta) \vec{e}_x \pm i \frac{2\pi}{p} \vec{e}_x \pm j \frac{2\pi}{p} \vec{e}_y$$

(XVII)

où p est la période du réseau, et i et j sont des entiers relatifs.

Cette dernière équation indique qu'à un angle d'incidence θ , il existe une série de différents modes électromagnétiques autorisés grâce à la périodicité du réseau. Lorsque qu'une onde excite un plasmon de surface grâce à la diffraction, il se propage le long de l'interface et s'atténue propagativement dû à des pertes ohmiques ou par radiation. Un mode propagatif peut aussi se coupler à nouveau avec un ordre diffracté ou spéculaire.

L'observation des modes plasmon se fait indirectement. Habituellement, on mesure l'évolution de la réflectivité d'une onde sur la surface du réseau en fonction de l'angle d'incidence. Tant que l'accord de phase n'est pas réalisé, l'onde est réfléchi ou diffractée. Lorsque la pulsation et l'angle d'incidence atteignent les valeurs qui permettent l'accord de phase, l'énergie de l'onde incidente passe dans le mode plasmon qui se propage à l'interface métal-diélectrique. Si on enregistre la réflectivité d'une lumière blanche, on verra donc sur le spectre de réflectivité de la couche des longueurs d'onde pour lesquelles la réflectivité est fortement atténuée, car ces ondes ne seront plus réfléchies mais « piégées » dans la couche par le plasmon. Cette chute de réflectivité est cependant vraie dans le cas où l'énergie de l'onde incidente est dissipée dans la couche, où réémise dans des ordres de diffraction (la diffraction se produisant à un angle différent de la réflexion). Si l'énergie est réémise dans l'ordre spéculaire, on peut voir un excès de réflectivité. Pour éviter de confondre un signal de diffraction avec l'excitation plasmonique, on se place habituellement dans une bande spectrale où la longueur d'onde de la lumière est supérieure à la période du réseau, pour une couche qui ne fait que réfléchir la lumière (pas de transmission). Dans cette situation, la diffraction en réflexion devient évanescence dans le milieu d'incidence (ici l'air), et n'a lieu que dans le plan du réseau. Elle peut donc encore être couplée au plasmon. L'équation (XVII) reste valable, mais l'onde, en dehors de l'accord de phase, ne peut plus être diffractée mais seulement réfléchi.

Les chutes ou excès de réflectivité dans le spectre permettent donc de caractériser les modes plasmon du réseau hybride. En faisant ensuite varier l'angle d'incidence, on peut complètement caractériser la dispersion des plasmons et identifier les modes présents en traçant la courbe $Réflectivité = f(\theta, \omega) = f(k_{//}, E)$, avec $E = hc/\lambda$ l'énergie d'une onde de longueur d'onde λ et $k_{//} = k_0 \sin(\theta)$. On verra apparaître dans ce paysage des bandes noires ou blanches correspondant au couplage de la lumière avec le plasmon, qui empêche ou favorise la réflexion de l'onde.

Nous allons donc, dans la prochaine partie, commencer par la caractérisation en réflexion des réseaux D1.2P3H2.5 couverts d'or, pour obtenir le diagramme de dispersion du réseau hybride.

5.2. Caractérisation des propriétés plasmoniques des réseaux or/D1.2P3H2.5

Dans cette deuxième partie, nous allons caractériser les propriétés plasmoniques des réseaux hybrides micrométriques or/D1.2P3H2.5 et étudier leur évolution lorsque le réseau est photo-déformé. On souhaite se placer dans un régime hors diffraction pour qu'elle ne perturbe pas la mesure du spectre de réflectivité de la couche. Pour cela, il faut regarder les propriétés de réflexion de la couche au-delà de $3\mu\text{m}$, pour une gamme angulaire assez grande. Nous nous sommes rendu à l'ONERA, dans l'équipe DOTA et plus précisément auprès de Patrick Bouchon, afin d'utiliser un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), qui fonctionne dans la gamme recherchée. Cet équipement permet d'enregistrer le spectre de réflectivité d'un échantillon dans la gamme $[2\mu\text{m}, 10\mu\text{m}]$, sur une gamme angulaire allant de 15° à 70° , par pas de 1° .

Dans un premier temps, nous présenterons le spectrophotomètre FTIR et la procédure de normalisation que nous avons utilisée pour obtenir le spectre de réflectivité.

Dans un deuxième temps, nous montrerons la mesure d'une série de spectre de réflectivité pour différents angles, pour introduire la méthode de construction du diagramme de dispersion du réseau. La courbe ainsi obtenue sera analysée et comparée à des simulations RCWA pour comprendre l'origine des phénomènes observés.

Enfin, nous verrons dans une dernière partie l'évolution des propriétés plasmoniques des réseaux lorsqu'on déforme les réseaux en courbant les piliers d'azo-matériau. L'analyse des courbes de dispersion avant et après déformation servira à déduire comment la déformation des micropiliers impacte les modes plasmon du réseau.

5.2.1. **Spectrophotomètre à Transformée de Fourier (FTIR)**

1) Principe de fonctionnement du FTIR

Les spectromètres traditionnels, comme celui que nous avons utilisé dans le chapitre 3, dispersent la lumière à analyser grâce à un réseau. Les différentes longueurs d'ondes sont projetées sur un détecteur multicanal pour enregistrer l'intensité de chaque couleur indépendamment, ce qui permet de reconstruire le spectre mesuré. Cependant, les réseaux ont une plage de fonctionnement restreinte. Lorsque la plage de longueur d'onde à analyser est trop large, les plus grandes longueurs d'onde sont diffractées dans des directions qui coïncident avec des ordres supérieurs du réseau pour les longueurs d'onde plus courtes.

C'est dans ce contexte que les spectrophotomètres à transformée de Fourier ont vu le jour. Ils reposent sur l'utilisation d'un interféromètre de Michaelson pour regarder les propriétés optiques d'objet sur de très larges bandes, notamment dans l'infrarouge. Un faisceau polychromatique rentre dans un interféromètre qui consiste en deux miroirs perpendiculaires séparés par une lame séparatrice, dans la configuration présentée dans la Figure V.118.

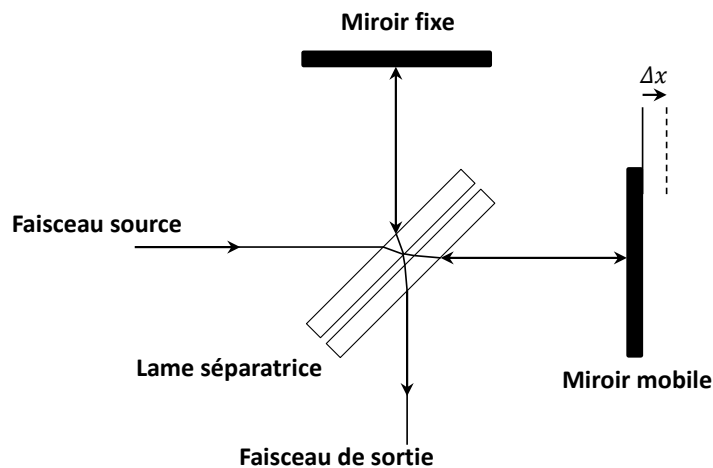


Figure V.118 Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR). Deux faisceaux sont séparés pour se réfléchir, l'un par un miroir fixe, l'autre par un miroir mobile. La différence de marche, et donc les conditions d'interférences entre les deux faisceaux est ainsi ajustable en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau est d'un côté réfléchi sur un miroir fixe, de l'autre transmis sur un miroir mobile. Les deux faisceaux se recombinaient en un seul qui ressort de l'interféromètre. La différence de marche $\delta = 2\Delta x$ entre les deux faisceaux est ajustable grâce au miroir mobile. C'est cette différence qui va définir la longueur d'onde du faisceau de sortie : les conditions d'interférences constructives s'écrivent comme un multiple entier de la longueur d'onde $\delta = n\lambda$, tandis que les conditions destructives s'écrivent $\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$. En déplaçant le miroir mobile, on passe donc, pour une longueur d'onde donnée, d'une situation constructive à destructive, puis constructive, etc. L'évolution du signal en fonction de la différence de marche a une forme de cosinus, que l'on appelle l'interférogramme. En utilisant un post-traitement de cet interférogramme par transformée de Fourier, on passe du domaine spatiale (par la différence de marche) au domaine fréquentielle, c'est-à-dire aux longueurs d'onde. Si l'on place un détecteur directement après l'interféromètre de Michelson, on retrouve alors le spectre d'émission de la source.

2) Application à l'étude en réflectivité des réseaux

Nous souhaitons utiliser le FTIR pour enregistrer la réflectivité à différents angles des échantillons or/D1.2P3H2.5. Pour cela, il faut mesurer le spectre de réflexion de la source sur l'échantillon et le normaliser par le spectre de la source pour obtenir le spectre de réflectivité de l'échantillon. Cependant, dans la géométrie du FTIR utilisé, présenté en Figure V.119, il est impossible d'enregistrer directement le spectre de la source, puisque le faisceau doit être réfléchi sur la surface d'un échantillon avant d'atteindre le détecteur. Il faut alors placer un échantillon de réflectivité unitaire sur toute la bande spectrale d'intérêt pour mesurer le spectre de la source blanche. Pour rappel, la gamme que l'on regarde ici s'étend de $2\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$. L'indice optique de l'or permet de calculer qu'une couche mince d'or d'au moins 50nm réfléchit 99% de la lumière infrarouge dans cette bande.

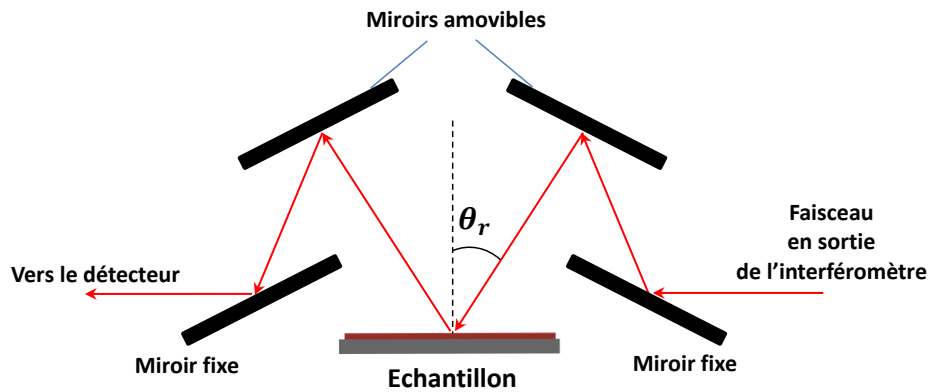


Figure V.119 Schéma de la géométrie d'éclairage de l'échantillon dans le FTIR, en réflexion.

Pour normaliser l'intensité réfléchie d'un échantillon quelconque à un angle d'incidence donné, on utilisera ainsi l'intensité réfléchie d'une couche d'or de 50nm (Figure V.120) au même angle, selon la formule :

$$\%R(\theta) = \frac{I_{mesuré}(\theta, P)}{I_{or}(\theta, P)} * 100$$

(XVIII)

où P indique la polarisation du faisceau, p ou s.

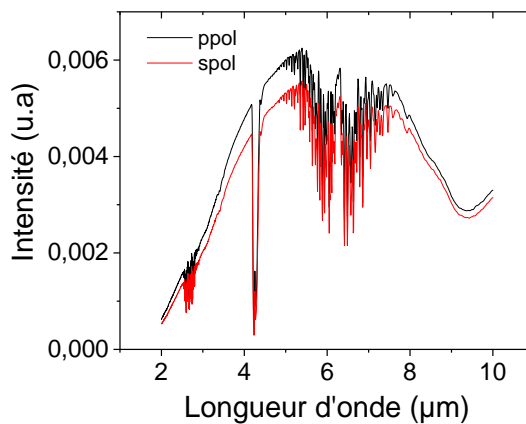


Figure V.120 Spectre de réflexion à 30° d'une couche d'or de 50nm, pour les polarisations p (noir) et s (rouge)

5.2.2. Réflectivité angulaire des couches or/D1.2P3H2.5

Pour pouvoir exciter les plasmons de surface du réseau, il faut donc réaliser une série de spectres de réflectivité en augmentant progressivement l'angle d'incidence de la source. Lorsque l'accord de phase est réalisé entre le réseau, le plasmon et la lumière incidente, le signal de réflectivité varie fortement.

Regardons, pour commencer, le spectre de réflectivité d'un échantillon or/D1.2P3H2.5 à 40°, dans les deux polarisations s et p. Ce dernier est donné dans la Figure V.121.

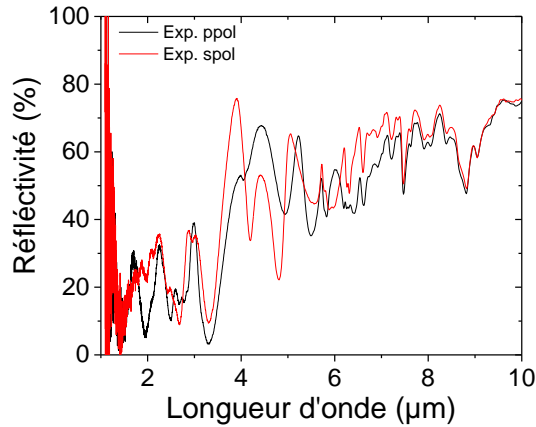


Figure V.121 Spectre de réflectivité à 40° d'un échantillon de piliers de 1.2µm de diamètre, 3µm de période, couvert de 50nm d'or, pour les polarisations p (noir) et s (rouge).

A partir de 6µm, on observe des pics fins dont la forme dépend peu de la polarisation. Il s'agit des bandes d'absorption des liaisons qui composent les molécules du système : liaisons C-O, C-H, N-H, qui absorbent au-delà de 6µm. Il peut cependant y avoir des bandes d'absorption avant 6µm qui se mêlent au spectre, mais nous pourrions rapidement les identifier puisqu'elles ne dépendent pas de l'incidence du faisceau sonde. On peut donc préférentiellement se focaliser sur la partie du spectre en deçà de 6µm. Des modulations, dépendant de la polarisation incidente, forment le spectre de réflectivité. Pour comprendre l'origine de ses pics, l'idée est de changer l'angle d'incidence de la lumière. On change ainsi les conditions de couplage entre la lumière incidente, le réseau et les modes plasmon, ce qui modifie la réflectivité. L'analyse de l'évolution du spectre renseigne sur la nature des pics observés.

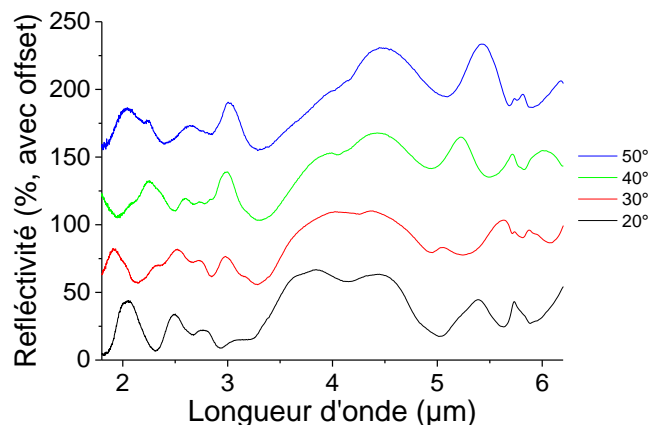


Figure V.122 Spectre de réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-50nm, pour un angle d'incidence variant de 20° à 50°, en polarisation p.

Les mesures des spectres de réflectivité, en polarisation p, entre 20° et 50° (Figure V.122), montrent que les différents pics qui les composent n'évoluent pas de la même façon. Les différentes conditions de couplage entre les modes plasmon et la lumière produisent des variations de réflectivité qui restent ici difficile à interpréter. Il faut tracer la dispersion de notre échantillon, c'est-à-dire la courbe $\%Refléctivité = f(Energie, k_{//})$, qui correspond simplement à un empilement côte-à-côte des spectres de réflectivité de 15° à 70° dans un espace à trois dimensions [Vecteur d'onde, Energie, Réflectivité]. On compare ensuite l'évolution des pics dans cet espace au calcul de la courbe de dispersion des plasmons.

La Figure V.123 présente le diagramme angulaire de réflectivité de l'échantillon or/D1.2P3H2.5 en polarisation p, pour des énergies comprises entre 2 et 6µm. On voit apparaître plusieurs bandes qui évoluent en fonction de l'incidence. La bande horizontale à 0.22µm est une absorption par une liaison organique.

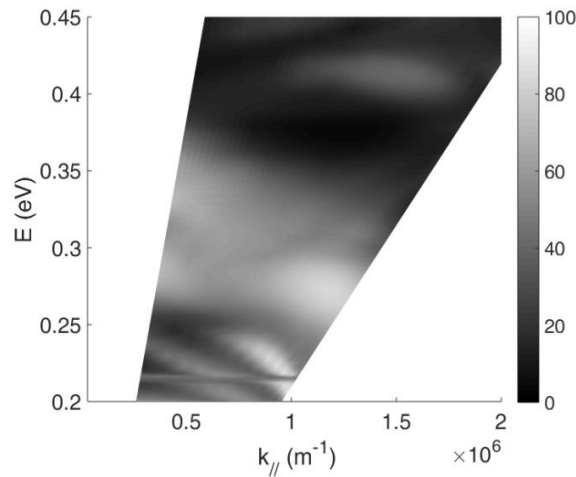


Figure V.123 Diagramme angulaire de réflectivité d'un échantillon de piliers or/D1.2P3H2.5, entre 15° et 70° d'incidence, dans la gamme spectrale [2µm,6µm].

L'équation (XVII), qui indique l'accord de phase à réaliser pour exciter le plasmon, permet de décrire la courbe de dispersion des différents modes plasmon couplés au réseau. Pour cela, il faut exprimer le vecteur \vec{k}_x de la lumière incidente pour lequel on observe l'accord :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_x + \vec{k}_r = \frac{\omega}{c} \sin(\theta) \vec{e}_x \pm i \frac{2\pi}{p} \vec{e}_x \pm j \frac{2\pi}{p} \vec{e}_y$$

$$\vec{k}_x = \vec{k}_p - \vec{k}_r = \pm \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \vec{e}_p - i \frac{2\pi}{p} \vec{e}_x - j \frac{2\pi}{p} \vec{e}_y$$

(XIX)

Avec \vec{e}_p le vecteur unitaire pointant dans la direction dans laquelle se propage le plasmon. Considérons le premier cas où \vec{e}_p et \vec{e}_x sont colinéaires, c'est-à-dire que le plasmon se propage selon l'axe x , dans les directions $+x$ ou $-x$ (Figure V.124).

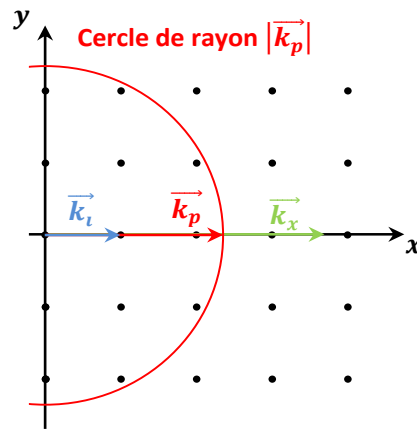


Figure V.124 Schéma explicatif de l'accord de phase entre le vecteur d'onde du plasmon, du réseau et de la lumière incidente. Ici, le plasmon se propage selon l'axe x .

On a alors *de facto* $j = 0$ par symétrie, puisque le plasmon ne se propage pas selon y . L'équation () devient :

$$\vec{k}_x = \left(\pm \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} - i \frac{2\pi}{p} \right) \cdot \vec{e}_x$$

(XX)

Cette équation exprime la périodisation de la courbe de dispersion du plasmon par le réseau. Il existe deux interfaces diélectrique-métal susceptibles d'avoir des résonances dans notre système : PMMA-or et air-or, que l'on doit traiter séparément.

Dans un deuxième cas, le plasmon ne se propage pas selon l'axe x . La relation () implique donc de devoir projeter sur les axes x et y les composantes des différents vecteurs d'onde. Notons k_{px} et k_{py} les composantes du vecteur k_p selon les axes x et y .

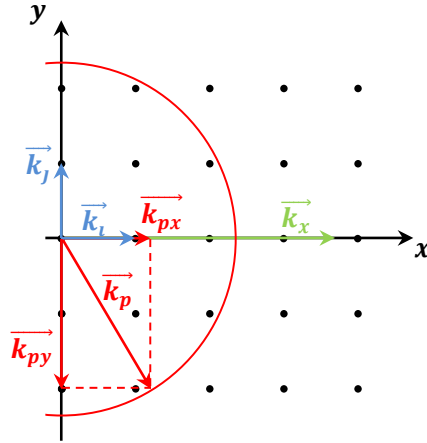


Figure V.125 Schéma explicatif de l'accord de phase à réaliser entre les différents vecteurs d'onde lorsque le plasmon se propage hors de l'axe x. Il est nécessaire de projeter k_p sur les axes x et y pour trouver les conditions d'accord.

On a ainsi :

$$\begin{cases} |\vec{k}_x| = k_{px} - i \frac{2\pi}{p} \\ 0 = k_{py} - j \frac{2\pi}{p} \end{cases}$$

(XXI)

La composante k_{py} est donc nécessairement un multiple du vecteur d'onde du réseau selon y. La relation de norme $|\vec{k}_p|^2 = k_{px}^2 + k_{py}^2$ et la relation (XXI) permettent ainsi d'exprimer $|\vec{k}_x|$:

$$|\vec{k}_x| = \pm \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}\right)^2 - \left(j \frac{2\pi}{p}\right)^2 - i \frac{2\pi}{p}}$$

(XXII)

La deuxième dimension du réseau rajoute donc des conditions d'accord de phase entre le plasmon et la lumière incidente, dont il faut tenir compte. Par la suite, on définira par le code (\pm, i, j) les modes plasmon, selon l'équation précédente.

En utilisant les valeurs de ε_d et ε_m qui proviennent des indices optiques de l'or et du PMMA-DR1 que nous avons utilisés dans le chapitre précédent, les courbes de dispersion issues de l'équation (XXII) sont tracées en rouge sur les courbes de dispersion des modes plasmon, pour l'interface air-or (Figure V. 126a) et en bleu pour celle PMMA-or (Figure V. 126b). On compare ces données avec des résultats de simulations RCWA, dans la même gamme de longueurs d'onde (Figure V. 126c et d).

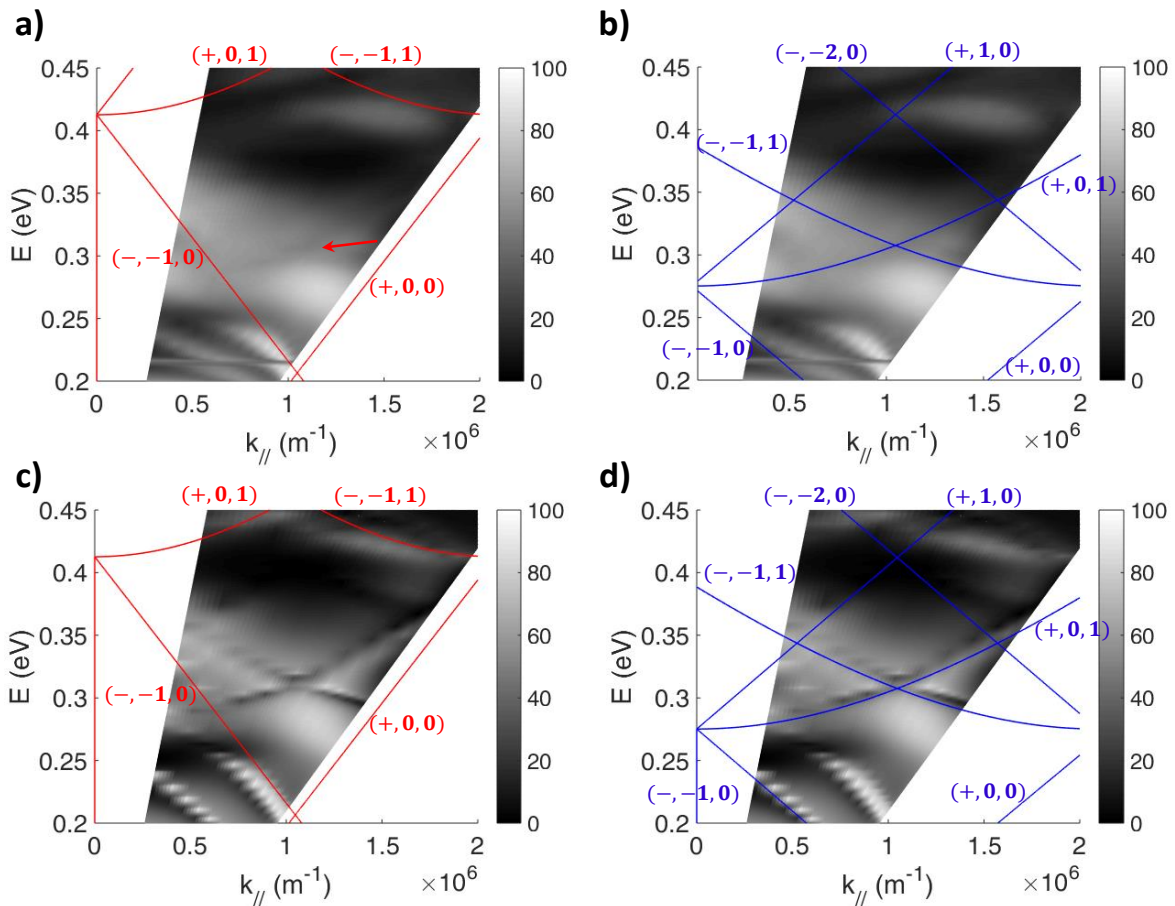


Figure V. 126 (a-b) Diagrammes de dispersion en réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-50nm. Les dispersions des modes de l'interfaces or-air et or-PMMA sont respectivement tracés (a) en rouge et (b) en bleu. (c-d) Diagrammes de dispersion issus de la simulation RCWA. La flèche rouge indique les modes qui n'apparaissent que très légèrement sur la diagramme.

La simulation est en bon accord avec la dispersion observée expérimentalement : elle prédit les modes $(-, -1, 0)$ de l'interface air-or et de l'interface PMMA-or, ainsi que le mode $(-, -1, 1)_{air}$ au-dessus de 0.4 eV, qui se présente sous la forme d'une forte réflectivité.

Enfin, elle révèle mieux les ordres $(+, 0, 1)_{azo}$ et $(-, 1, 1)_{azo}$ qui apparaissent très légèrement (flèche rouge) sur la dispersion expérimentale. Ces modes correspondent à une baisse de la réflectivité. Il s'agit donc certainement de modes qui se propagent dans la couche et se dissipent peu à peu.

A $E = 0.25 \text{ eV}$ on remarque une bande noire horizontale qui coupe certains modes. Le calcul de l'intensité normalisée du champ $|E_x|^2$ (Figure V.127) prédit qu'il s'agit de l'absorption de l'or au sommet du plot, qui s'apparente à une particule (on parlera de pastille d'or par la suite) qui peut résonner à cette énergie. Cette absorption perturbe la dispersion des modes au-delà de 0.25 eV, qui n'apparaissent plus.

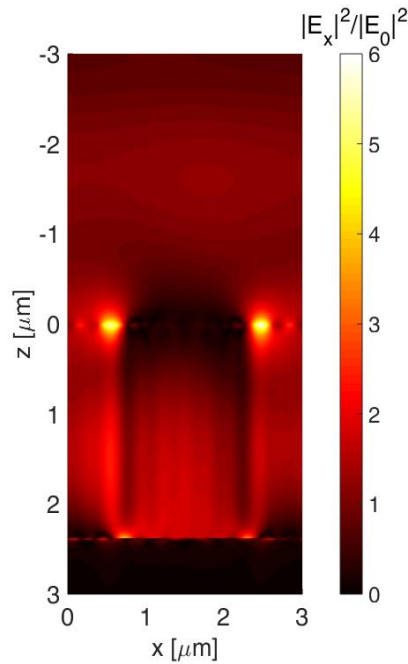


Figure V.127 Calcul par la simulation RCWA de l'intensité du champ E_x autour d'un pilier de $1.5\mu\text{m}$ de diamètre, $2.3\mu\text{m}$ de haut, couvert de 50nm d'or, lorsqu'il est excité par une lumière à 0.25eV (4960nm) en polarisation p.

Conclusion partielle :

La mesure de réflectivité angulaire a permis de construire le diagramme de dispersion des réseaux or/D1.2P3H2.5 dans la gamme $2\mu\text{m} - 6\mu\text{m}$. Les différents modes observés dans la dispersion, à l'interface PMMA-or ou or-air, ont été identifiés grâce au calcul et à la simulation RCWA du réseau. Une bande noire d'absorption a été identifiée à $5\mu\text{m}$ comme provenant de la résonance de la pastille d'or présente sur le sommet du pilier.

5.2.3. Modification de la dispersion par photo-déformation

Maintenant que nous avons identifié la présence de phénomènes plasmoniques dans le réseau hybride, on souhaite voir l'évolution de ces modes lorsqu'on perturbe le motif périodique par une photo-déformation. Les résultats de cette partie ne sont pas complets et ne sont qu'une ébauche de l'étude, qui doit être complétée.

Le réseau photo-actif or/D1.2P3H2.5 est photo-déformé par un faisceau à 488nm en polarisation p pendant 20min à 0.25mW à 45° d'incidence. L'idée est ici de voir si le sens de la déformation a un impact direct sur la modification des intensités des modes, et si certains modes spécifiques peuvent être amplifiés ou éteints.

On réalise ainsi le diagramme de dispersion de l'échantillon stimulé, dans deux configurations différentes (Figure V.128).

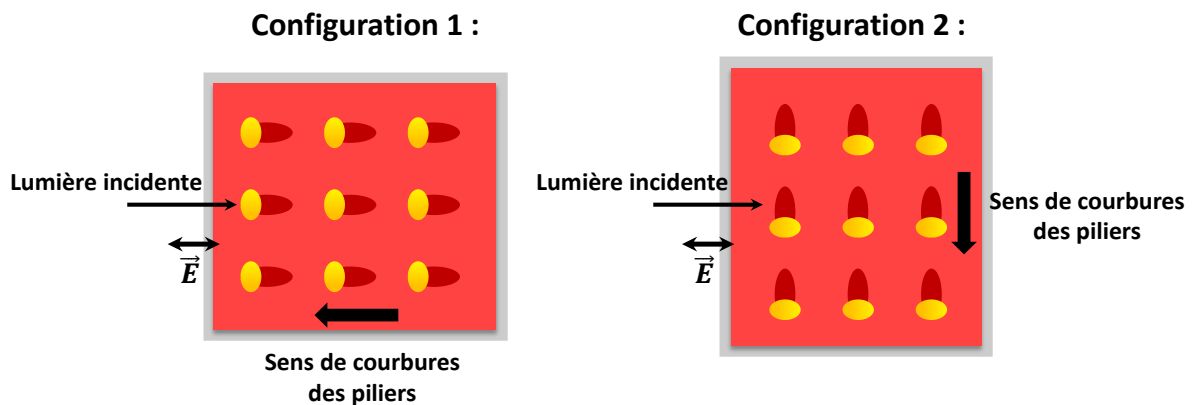


Figure V.128 Schéma des deux géométries de migration mesurées. Dans la première, la migration est dans le sens contraire de la lumière incidente. Dans la seconde, les deux directions sont perpendiculaires. Le faisceau sonde est en polarisation p .

- Dans la première configuration, la lumière incidente provient de la direction opposée à celle de la déformation. Les piliers sont dirigés ainsi vers l'ordre de diffraction $(-1,0)$. On espère ainsi voir une modification du mode plasmon qui fait intervenir cet ordre dans la courbe de dispersion de la Figure V. 126, qui est l'ordre $(-, -1,1)$.
- Dans la seconde, la déformation est perpendiculaire à la lumière. Les piliers sont courbés selon l'axe y , vers les ordres négatifs. D'après l'équation (XXII), la dispersion dépend de j^2 , les modes $j = \pm 1$ devraient donc être modifiés. Nous n'avons pour l'instant pas encore effectué de mesures dans le cas où les piliers sont dirigés vers les ordres positifs.

La Figure V.129 montre l'impact de la déformation sur le diagramme angulaire de réflectivité du réseau, dans les deux configurations.

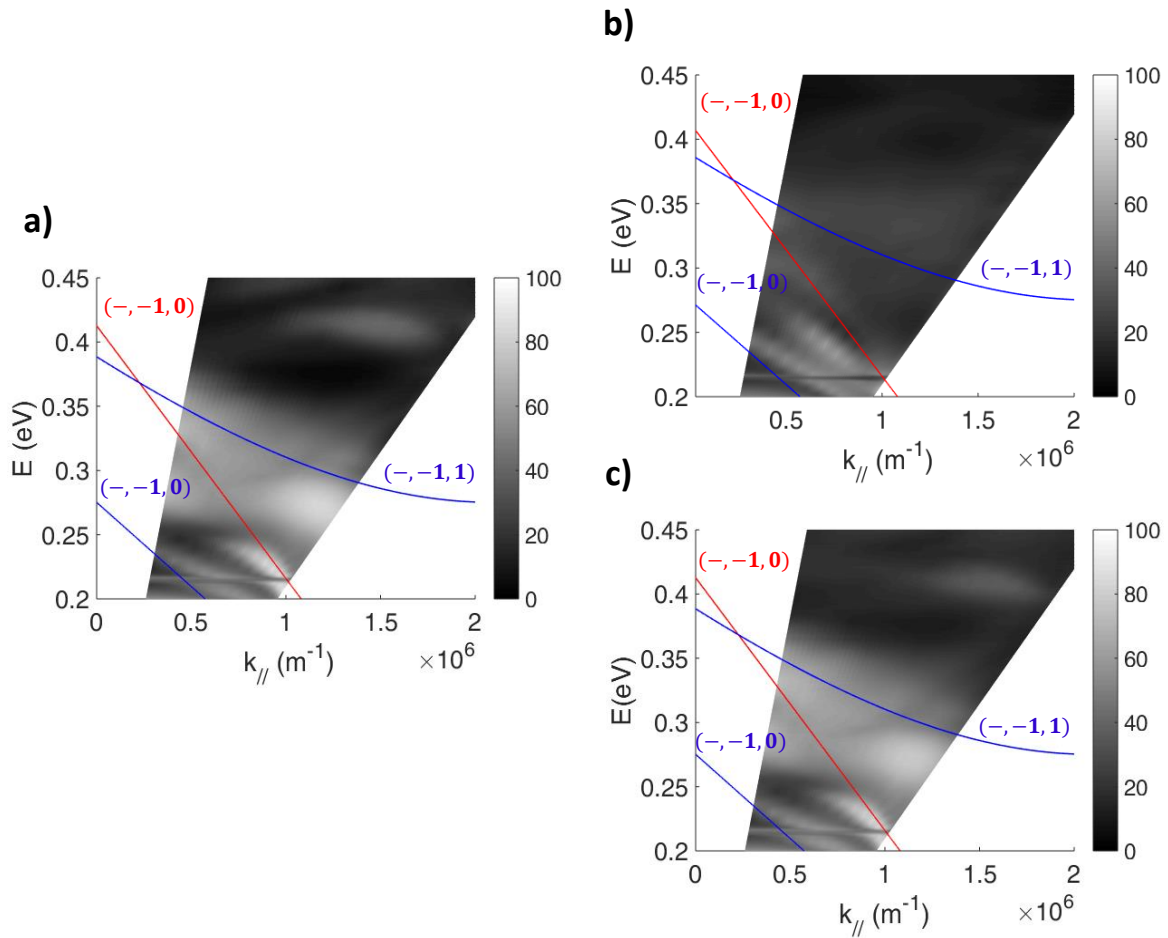


Figure V.129 (a) Diagramme de dispersion en réflexion d'un échantillon D1.2P3H2.5-50nm en polarisation p. (b-c) Le même diagramme après photo-déformation des piliers lorsque la migration a lieu (b) dans la direction opposée et (c) perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière-sonde. Les modes tracés en rouge correspondent à l'interface air-or, en bleu pour l'interface PMMA-or.

Lorsque les piliers sont courbés dans la direction opposée à la direction de propagation du faisceau sonde du FTIR (Figure VI.16b), une nette modification de la dispersion est observée. Dans un premier temps, la zone de haute réflectivité entre 0.27eV et 0.35eV est atténuée. De même, le pic de réflectivité au voisinage de 0.41eV, pour $k_{//}$ compris entre $0.9 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ et $1.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, disparaît.

Dans un second temps, on observe une disparition du mode $(-, -1, 1)_{azo}$. Cette disparition peut être simplement due à un mauvais contraste provenant de la diminution de la réflectivité dans cette zone. La bande noire à 0.25eV, que l'on a relié à la pastille d'or sur le sommet du pilier, semble disparaître, ce qui laisse apparaître de façon continue le mode $(-, -1, 0)_{air}$, mais avec un signal réfléchi diminué après déformation du motif. Plus surprenant, on note l'apparition d'un mode intermédiaire entre les ordres $(-, -1, 0)_{azo}$ et l'ordre $(-, -1, 0)_{air}$. Au vu des résultats, il semble compliqué de conclure à une tendance concernant l'impact de la modification du motif sur les différents modes. Il semble que la déformation de la structure a perturbé les interactions entre la lumière incidente et la pastille d'or sur le sommet du pilier, ce qui a modifié l'intensité des modes. Concernant le mode supplémentaire, nous ne pouvons encore proposer d'explication pour son apparition après déformation du réseau.

Pour la seconde configuration, où les plots sont déformés dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau-sonde, la dispersion est identique à celle de la couche non photo-migrée. La déformation n'a donc pas eu d'impact sur les conditions d'excitations des modes plasmons. Dans cette configuration, il n'y a pas de brisure de symétrie dans le plan d'incidence xOz par rapport à la normale à la surface (direction Oz), puisque la déformation est orientée dans le plan yOz . La conservation de la symétrie impose ainsi la conservation des conditions de couplage des modes.

Nous n'avons pas étudié la réversibilité des propriétés plasmoniques de ces réseaux, mais au vu des résultats du chapitre précédent sur les propriétés optiques dans le visible, on espère observer une bonne réversibilité lorsque les piliers sont redressés avec une polarisation s .

Conclusion partielle :

L'étude de la dispersion du réseau or/D1.2P3H2.5 avant et après déformation montre que le sens de courbure des piliers a un fort impact sur la modification des intensités des modes plasmon. Lorsque la direction de migration est colinéaire à celle de propagation d'un mode, la déformation perturbe l'intensité du mode. Cependant, cette modification d'intensité semble être indirectement provoquée par la perturbation des interactions entre la lumière incidente et la pastille d'or. Quand ces directions sont perpendiculaires, la déformation n'a pas d'influence sur la dispersion.

5.2.4. Conclusions

Dans cette première partie, nous avons montré que le FTIR a permis de mettre en évidence la présence de modes plasmon couplés par la diffraction aux interfaces entre les milieux diélectriques et la couche d'or dans les réseaux hybrides or/D1.2P3H2.5. Nous avons pu indexer chacun des modes observés dans le diagramme angulaire de réflectivité de ces réseaux. Enfin, la déformation des réseaux provoque une forte modification de cette dispersion. En fonction du sens de la courbure des piliers, l'intensité des modes peut être modifiée, ou bien rester inchangée. Nous avons donc démontré qu'il est possible de moduler les propriétés plasmoniques des réseaux de microstructures or/azomatériau en jouant sur la déformation du motif élémentaire. Une étude plus poussée de ces phénomènes, notamment en simulation, permettrait d'expliquer la relation entre la déformation et la modification des modes plasmon des réseaux.

5.3. Etudes des propriétés plasmoniques des réseaux nanométriques or/D0.35P0.7H0.35

Dans cette dernière partie, nous souhaitons voir si, tout comme les réseaux micrométriques, il est possible de moduler les propriétés plasmoniques des réseaux nanométriques. Nous proposons ici d'étudier ces propriétés par des mesures de transmission résolue en angle. Nous verrons qu'avec ces motifs submicroniques, la présence de modes plasmon dans la structure se manifeste dans la gamme [500nm, 2500nm], à travers des phénomènes physiques comme la transmission extraordinaire.

Dans un premier temps, nous présentons rapidement le phénomène de transmission extraordinaire. L'idée est ensuite de mettre en évidence la présence ou non de ces phénomènes dans nos structures. Pour cela, on compare le spectre de transmission des réseaux de nano-piliers hybrides à celui d'une couche percée de trous de même diamètre que les nano-piliers et de même période que les réseaux. Une série de simulations et de calculs théoriques sont utilisés pour compléter l'analyse.

On souhaite ensuite explorer la variation des propriétés optiques de ces couches induite par la photo-déformation des nanopiliers. L'idée est de voir si le décalage du sommet recouvert d'or modifie ou non la transmission des couches, et si cela affecte les propriétés plasmoniques du réseau. Pour cela, les structures sont soumises à un éclairage en polarisation p dans la bande d'absorption des molécules d'azobenzène, puis on mesure le diagramme de dispersion en transmission. Pour rappel, ce type de photo-stimulation permet de décaler le sommet recouvert d'or du pilier par rapport à sa base. On s'attend donc à constater un effet notable de cette déformation sur la transmission. Pour comprendre l'impact de la déformation des nano-piliers sur les modes de la structure, nous avons comparé le diagramme de dispersion des réseaux photo-déformés à celui d'un réseau de trous d'or obtenu après élimination des nano-piliers du réseau.

5.3.1. **Transmission extraordinaire dans les réseaux plasmoniques**

En 1998, Ebbesen et *al.*¹⁴ publient un article dans lequel ils s'intéressent à la transmission d'une couche d'argent de 200nm percée d'un réseau de trous de 150nm de diamètre, avec une période de 900nm. L'intensité de la transmission dans l'infrarouge (au-delà de 800nm) s'avère être bien supérieure à celle prédite par les différentes théories optiques^{15,16} qui concernent la transmission d'une onde par des trous de petites tailles (*i.e* dont le diamètre est plus petit que la longueur d'onde). En étudiant l'évolution de la transmission en fonction de l'angle d'incidence, l'équipe découvre que les plasmons de surface peuvent se coupler au réseau afin d'amplifier la transmission. Chaque trou génère un mode plasmon localisé, c'est-à-dire non propagatif, qui est excité optiquement à une longueur d'onde qui ne dépend pas de l'incidence. Ce mode peut se coupler aux modes propagatifs : le trou fonctionne comme une antenne qui capte de l'énergie et la retransmet dans la couche. La forme des trous (cercle, carré), leurs dimensions ainsi que la distance qui les séparent dans un réseau impactent directement leur énergie de résonance ainsi que le couplage avec les modes propagatifs^{9,17,18}.

Dans notre situation, il faut rappeler que nos échantillons sont constitués d'une couche d'or percée de trous, mais ces trous sont en fait surmontés par un pilier de polymère dont le sommet est lui-même couvert d'or. Du point de vue de la lumière incidente, en incidence normale particulièrement,

le système s'apparente à une couche mince d'or sans trous, les pastilles d'or étant par-dessus ces derniers (Figure V.130). Il s'agit ainsi d'un système différent du réseau de trous.

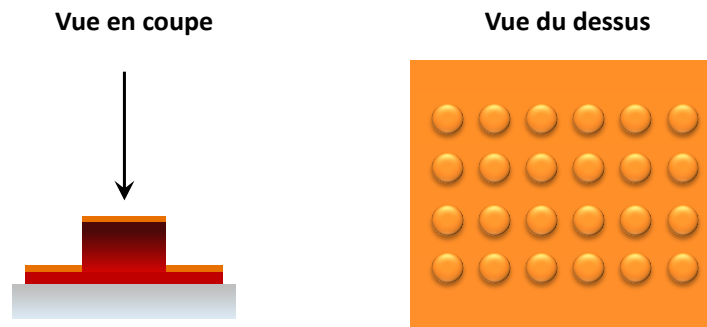


Figure V.130 Schéma du réseau de nanopiliers hybrides, (à gauche) vue en coupe et (à droite) vu du dessus.

Plusieurs équipes ont menés des travaux expérimentaux et théoriques sur ce système constitué d'un réseau de pastille au-dessus d'un réseau de trous^{12,19}. Le rajout d'une pastille d'or par-dessus le trou permet de concentrer fortement le champ dans la cavité formée par ces deux éléments lorsque la distance entre la pastille et le trou devient inférieure à 50 nm. La transmission extraordinaire est alors amplifiée par rapport à un réseau simple de trous dans la couche métallique.

On souhaite donc regarder si nos échantillons possèdent une forte transmission dans l'infrarouge, et vérifier, par la simulation, qu'il s'agit effectivement d'effets liés aux plasmons localisés et à leur interaction avec des plasmons propagatifs.

5.3.2. Caractérisation en transmission des réseaux nanométriques

Nous souhaitons dans un premier temps étudier la dispersion, en transmission, des réseaux or/D0.35P0.7H0.35, dans la gamme proche infrarouge [500 nm, 2500 nm]. L'idée est de chercher la présence de modes plasmons et de mettre en évidence un phénomène de transmission extraordinaire. Nous allons commencer par étudier la transmission en incidence normale, et la comparer à des résultats de simulation. Ensuite, nous étudierons la dispersion complète des modes des réseaux dans la gamme angulaire [-50°, +50°].

1) Etude en incidence normale

Le spectre de transmission, en incidence normale et en polarisation linéaire (selon l'un des axes du réseau), d'un réseau de piliers nanométriques de 0.35 μm de diamètre/0.7 μm de période/0.35 μm de hauteur/ couvert de 50 nm d'or (D0.35P0.7H0.35-50 nm), est présenté sur la Figure V.131.

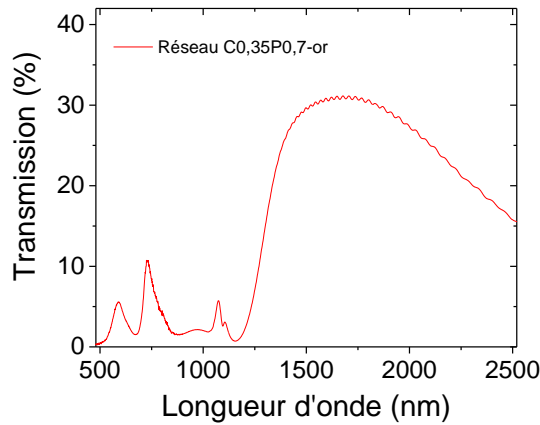


Figure V.131 Spectre de transmission en incidence normale d'un échantillon nanométrique de piliers de 0.35 µm de diamètre, 0.7 µm de période, 0.35 µm de hauteur.

Avant de détailler la nature des différents pics, on peut remarquer la présence d'une forte transmission dans l'infrarouge. Pour être sûr qu'il s'agit de transmission extraordinaire, il est nécessaire de comparer le spectre de transmission du réseau avec une couche mince d'or de 50 nm théoriquement couverte d'un réseau de trous de 0.35 µm tous les 0.7 µm (Figure V.132). Les trous représentent 19% de la surface de la couche d'or. La transmission d'une couche d'or avec un réseau théorique de trous à sa surface peut être approximée par une combinaison linéaire de la transmission d'une couche mince continue d'or déposée une couche de PMMA-DR1, et de la transmission d'une couche de PMMA-DR1 nu, pondérée par les taux de surface des trous. On a alors $T_{théorique} = 0.81 * T_{Au+PMMA} + 0.19 * T_{PMMA}$. Enfin, on peut tenir compte de la théorie de Bethe sur la transmission de trous sub-longueurs d'onde, ce qui rajoute un terme en $(\frac{d}{\lambda})^4$, avec d le diamètre des trous. On notera cette transmission T_{Bethe} , qu'on prendra égale à $T_{Bethe} = 0.81 * T_{Au+PMMA} + (\frac{d}{\lambda})^4 * 0.19 * T_{PMMA}$, au premier ordre.

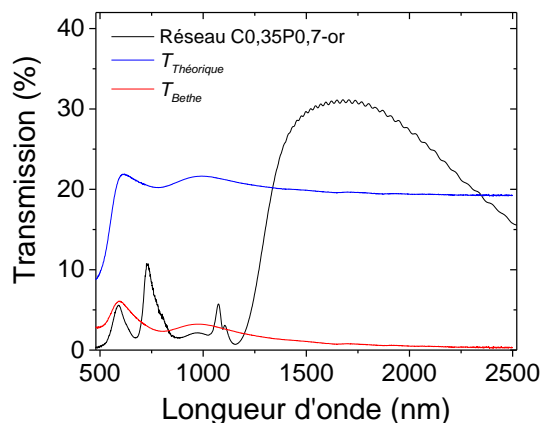


Figure V.132 Spectres de transmission en incidence normale du réseau nanométrique de piliers D0.35P0.7H0.35 couvert de 50nm d'or (noir), d'une couche mince d'or de 50nm d'épaisseur (rouge) ainsi que la transmission théorique d'une couche d'or de 50nm percée de trous représentant 19% de la surface totale.

Lorsqu'on ne tient pas en compte de la taille des structures par rapport à la longueur d'onde, la lumière perçue de l'autre côté de la couche est dû à la transmission *via* le PMMA-DR1, transparent de 600 nm à 2500 nm, d'où un signal moyen à 19%. A partir de 1300 nm, le réseau de piliers transmet plus que le réseau de trous théorique. A 1700 nm, le réseau transmet 31% de la lumière incidente, soit quasiment 1.5 fois plus que la couche théorique, qui n'est qu'à 19%. Nous sommes ici dans un cas de transmission extraordinaire, c'est-à-dire que des phénomènes plasmoniques au niveau des trous participent à concentrer le champ et à le réémettre de l'autre côté de l'échantillon. Il est cependant nécessaire de préciser que la comparaison du réseau avec une couche mince trouée n'est pas correcte. Dans un premier temps, lorsque la lumière arrive en incidence normale sur le réseau composé de piliers d'or, elle voit en fait une couche d'or sans trous, puisque le sommet des piliers est recouvert aussi d'or et repose par-dessus ces trous. La transmission théorique serait donc normalement proche de celle d'une couche mince continue de 50nm, qui se situe plutôt aux alentours de quelques pourcents de transmission.

Avant 1300 nm, la transmission de la couche de trous théorique est bien supérieure à la transmission du réseau de piliers. Cependant, lorsqu'on prend en compte la taille des trous, la transmission calculée est inférieure à la transmission mesurée. La mesure expérimentale fait apparaître des pics vers 730 nm et 1070 nm non anticipés par le calcul. La forme et l'intensité du signal transmis à ces longueurs d'onde sont les marques de phénomènes plasmoniques au sein des structures qui permettent à la lumière d'être transmise avec une plus grande efficacité que ce qui serait normalement attendu. Le pic peu intense et étalé à 980nm semble lui être un signal provenant de la superposition de la couche d'or avec le PMMA-DR1.

La simulation du réseau par RCWA (avec les dimensions précisées dans les chapitres précédents) prédit aussi l'apparition d'une très forte transmission dans l'infrarouge (Figure V.133a). En incidence normale, une transmission de près de 40% est observé à 1450 nm. Ce pic est plus aigu et décalé par rapport à celui observé expérimentalement, qui apparaît vers 1650 nm. Il est possible que ces différences soient dues à la forme imparfaite des cylindres d'azomatériaux après embossage (voir chapitre 2). Cependant, le calcul des intensités normalisées des champs E_x et E_z par la simulation démontre que l'effet de transmission extraordinaire est liée à l'excitation de plasmons localisés au niveau des trous dans la couche d'or (Figure V.133b). La présence d'un champ non nul au niveau de la pastille d'or suggère un effet d'antenne qui participe à la transmission. Nous développerons ce point plus tard dans le chapitre.

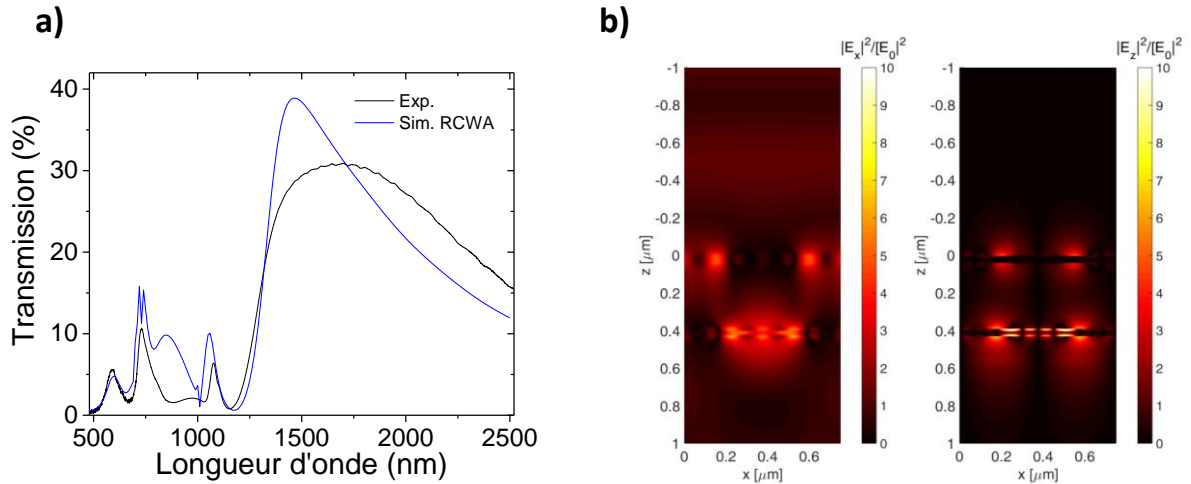


Figure V.133 (a) Spectres de transmission (courbe noire) en incidence normale d'un réseau de piliers nanométriques D0.35P0.7H0.35 métallisé comparé au (courbe bleue) spectre simulé par RCWA. (b) Calcul RCWA des intensités des champs E_x et E_z à 1450 nm, en incidence normale, autour des nanopiliers.

Un autre point de forte transmission est celui situé à 730 nm, avec 10% du signal transmis. En incidence normale, l'équation (XXII) prédit l'apparition de quatre modes dégénérés $(\pm, 0, 1)$, $(+, 1, 0)$ et $(-, -1, 0)$ à cette longueur d'onde, pour l'interface air-or. L'interaction entre ces modes peut expliquer la présence de l'épaule à 800nm, prédit cette fois ci à 850 nm par la simulation. Il s'agirait alors d'un dédoublement issu d'un couplage inter-modes. Le calcul des champs à cette énergie (850 nm) suggère qu'il s'agit de la résonance du sommet du pilier (Figure V.134). Nous pouvons ainsi envisager qu'il existe une communication entre le plasmon localisé de la pastille et les modes dont la courbe de dispersion coupe le point de résonance du sommet d'or.

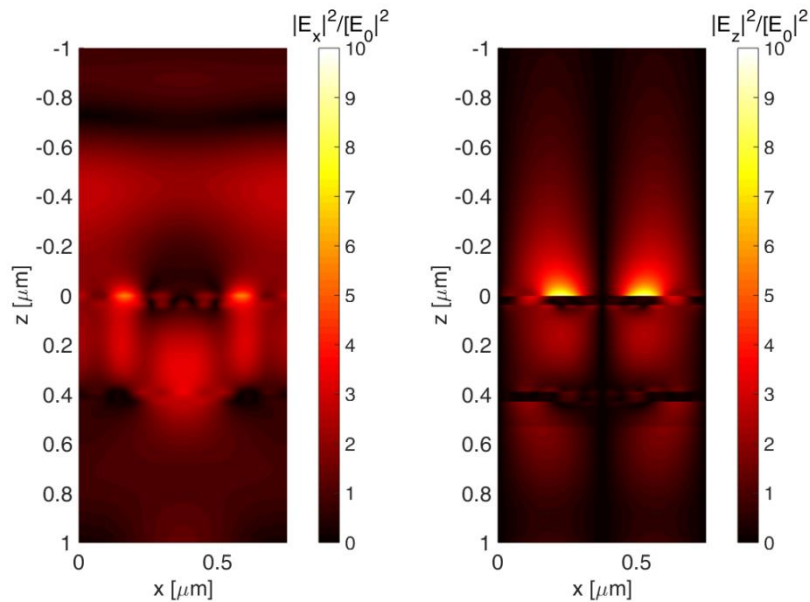


Figure V.134 Calcul RCWA des intensités des champs E_x et E_z à 850nm, en incidence normale, pour des structures nanométriques métallisées de 0.35 μm de diamètre, 0.7 μm de période.

Enfin, un pic apparait également à 1070 nm et correspond aussi à la convergence de quatre modes, les mêmes que précédemment, mais pour l'interface PMMA-or : $(\pm,0,1)$, $(+,1,0)$ et $(-, -1,0)$. En simulation, ce pic se produit à 1060 nm, et la répartition des intensités des champs E_x et E_z (Figure V.135) nous laisse penser qu'il se produit un couplage entre la pastille d'or sur le sommet du pilier et le trou d'or. On pourrait penser que ce couplage n'est pas permis étant donné la distance entre le sommet et la base du pilier, qui est de 350 nm. Nous avons décrit au début du chapitre les modes plasmon comme des modes propagatifs dans le plan de l'interface métal-diélectrique, soit selon x . Il existe aussi une composante selon z du vecteur d'onde du plasmon, qui cette fois est évanescence. Cette composante k_z permet de définir une longueur de décroissance du champ $\delta_z = 1/k_z$ selon z .

On peut calculer le k_z d'un mode s'atténuant selon z , depuis une interface entre le métal et un diélectrique.

Dans le métal, on a :

$$k_{z,m} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon'_m{}^2}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} \left[1 + i \frac{\varepsilon''_m}{2\varepsilon'_m} \right]$$

(XXIII)

et dans le diélectrique :

$$k_{z,d} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d^2}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} \left[1 - i \frac{\varepsilon''_m}{2(\varepsilon'_m + \varepsilon_d)} \right]$$

(XXIV)

A 1070 nm, on obtient finalement que le champ s'atténue sur une distance typique de 13 nm dans l'or et 733 nm pour l'interface or-air. Pour l'interface PMMA-or, on a 23 nm dans l'or et 1.22 μm dans le PMMA. Le pilier étant plus petit que 1 μm , il est donc parfaitement possible d'observer un couplage entre la pastille d'or du sommet et la couche d'or à la base de la structure. On remarque d'ailleurs sur la simulation que l'intensité en z s'étend typiquement sur une distance de 1 μm . Une deuxième remarque concerne la propagation en z dans le métal. Si la couche est assez fine, typiquement de l'ordre de 40 nm, un couplage est possible entre les modes de part et d'autre de la couche. Il sera donc intéressant de voir si nous observons un effet de couplage en augmentant l'épaisseur d'or, ce que nous ferons par la suite.

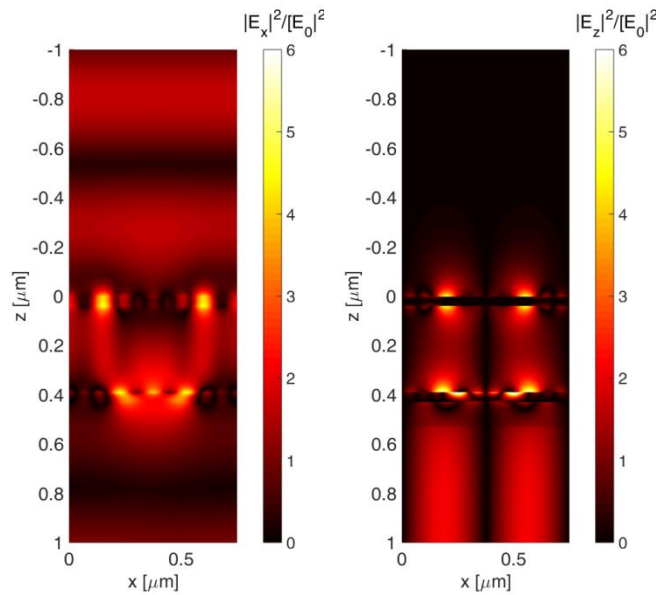


Figure V.135 Calcul par simulation des intensités des champs E_x et E_z à 1060nm, en incidence normale, pour des structures nanométriques métallisées de 0.35 μm de diamètre, 0.7 μm de période.

Conclusion partielle :

Le réseau de piliers nanométriques or/D0.35P0.7H0.35 présente des phénomènes plasmoniques qui sont à l'origine de fortes transmissions dans la gamme infrarouge [700 nm, 2500 nm]. La pastille métallique sur le sommet du pilier ainsi que le trou dans la couche d'or à la base des piliers participent à l'apparition de phénomènes de transmission extraordinaire. Nous avons également pu identifier une contribution, à 1070 nm, liée à un couplage entre les deux plans d'or au sommet et à la base des nano-piliers.

2) Etude de la dispersion des modes du réseau

Nous venons de voir que les différentes parties de la structure résonnent et produisent différents pics dans le spectre de transmission en incidence normale. Nous pouvons maintenant regarder la dispersion complète des modes de notre échantillon entre 0° et $\pm 50^\circ$. Les diagrammes de dispersion, en polarisation p et s, sont présentés sur la Figure V.136.

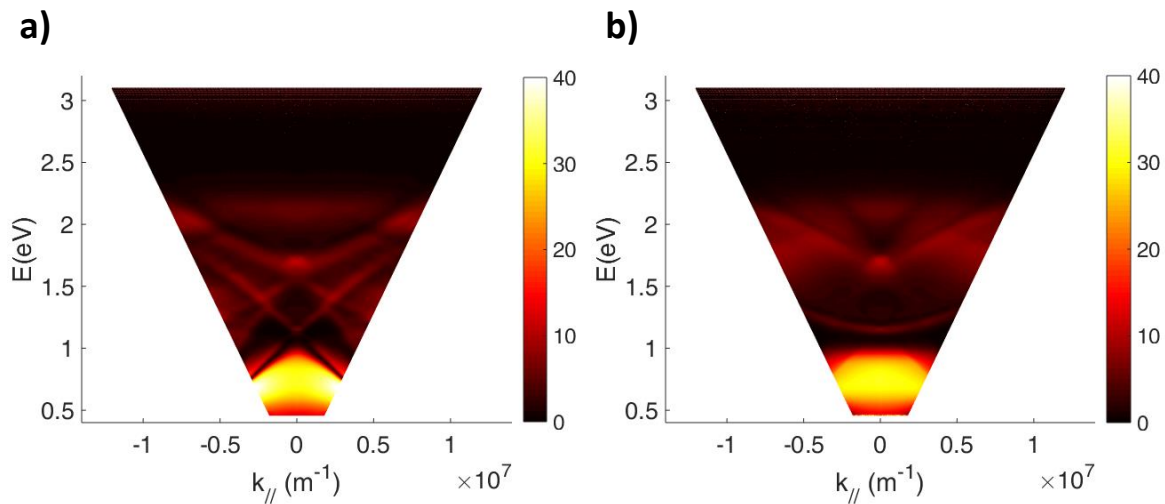


Figure V.136 Courbes de dispersion en transmission en polarisation p (a) et s (b) d'un réseau nanométrique métallisé de piliers de $0.35\mu\text{m}$ de diamètre, $0.7\mu\text{m}$ de période. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$.

La mesure du diagramme angulaire de transmission fait apparaître la dispersion de modes relatifs aux interfaces or-PMMA et or-air, comme nous avons vu pour le cas des réseaux micrométriques. Ces modes dépendent de la polarisation et les mesures en polarisations s et p ne font pas apparaître les mêmes bandes. Par ailleurs, on observe que la bande de forte transmission dans l'infrarouge, entre 0.5eV et 1eV, se retrouve sur toute la plage angulaire investiguée, mais présente une dispersion.

En réappliquant les conditions d'accord de phase décrites par l'équation (XXI) entre le réseau, la lumière incidente et les plasmons de surface, on peut à nouveau identifier et indexer les différents modes que l'on observe sur la dispersion en polarisation p entre 0.5eV et 2.2eV (Figure V.137) .

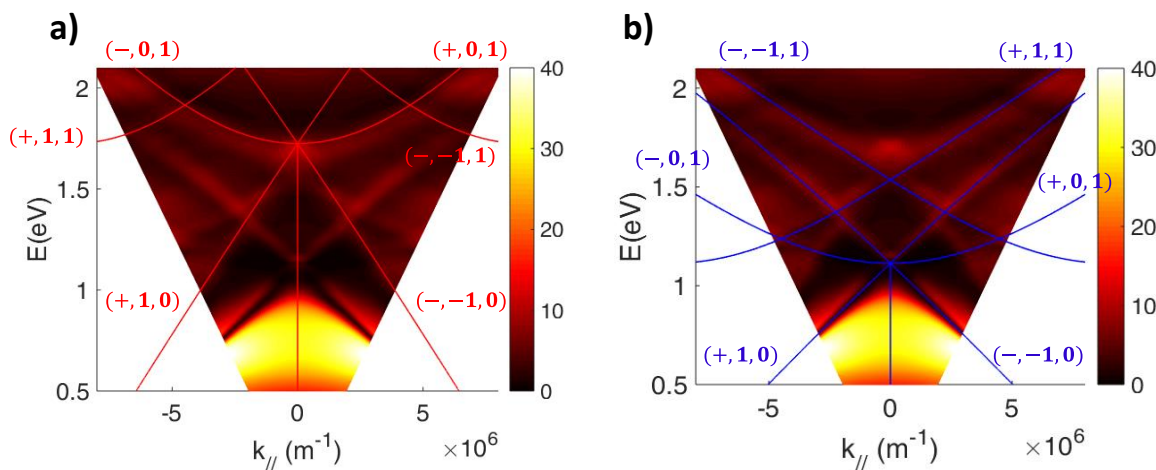


Figure V.137 Diagramme de dispersion en transmission en polarisation p d'un réseau métallisé de piliers nanométriques de $0.35\mu\text{m}$ de diamètre, $0.7\mu\text{m}$ de période. les courbes de dispersion calculées des modes plasmons pour (a) l'interface or-air et (b) l'interface PMMA-or sont superposés aux mesures. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$.

La prédiction des modes est en très bon accord avec les dispersions observées dans le spectre expérimental. Il est important de relever que les dispersions apparaissent dédoublées : une bande noire d'extinction est collée à une bande blanche de forte transmission. Il semble donc y avoir potentiellement deux phénomènes différents. Ghaemi²⁰ et *al.* ont décrit, dans une couche d'argent de 200nm d'épaisseur percée d'un réseau de trous nanométriques de 900nm de période, la présence d'anomalies de Wood²¹ dans le diagramme de dispersion de système. Les anomalies de Wood se produisent lorsque que la direction de propagation d'un ordre de diffraction devient tangente au plan du réseau. Quand l'ordre disparaît, son énergie est redistribuée dans les autres ordres, ce qui est responsable d'une forte variation de l'intensité des autres ordres. Les conditions pour les anomalies de Wood sont similaires à l'équation (XIX), mais on remplace le plasmon de surface avec un vecteur d'onde k_{sp} par une onde diffractée dans le plan du réseau de vecteur d'onde $k_{diff} = 2\pi\sqrt{\varepsilon_d}/\lambda$. L'équation (XXII) s'écrit alors, pour les anomalies de Wood :

$$|\vec{k}_x| = \pm \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\varepsilon_d}\right)^2 - \left(j\frac{2\pi}{p}\right)^2 - i\frac{2\pi}{p}}$$

(XXV)

Le calcul de la dispersion des anomalies est superposé au diagramme de dispersion des réseaux, ainsi qu'aux courbes de dispersion des plasmons, sur la Figure V.138. Pour alléger la figure, nous n'avons tracé le diagramme que dans la partie des k_x positifs.

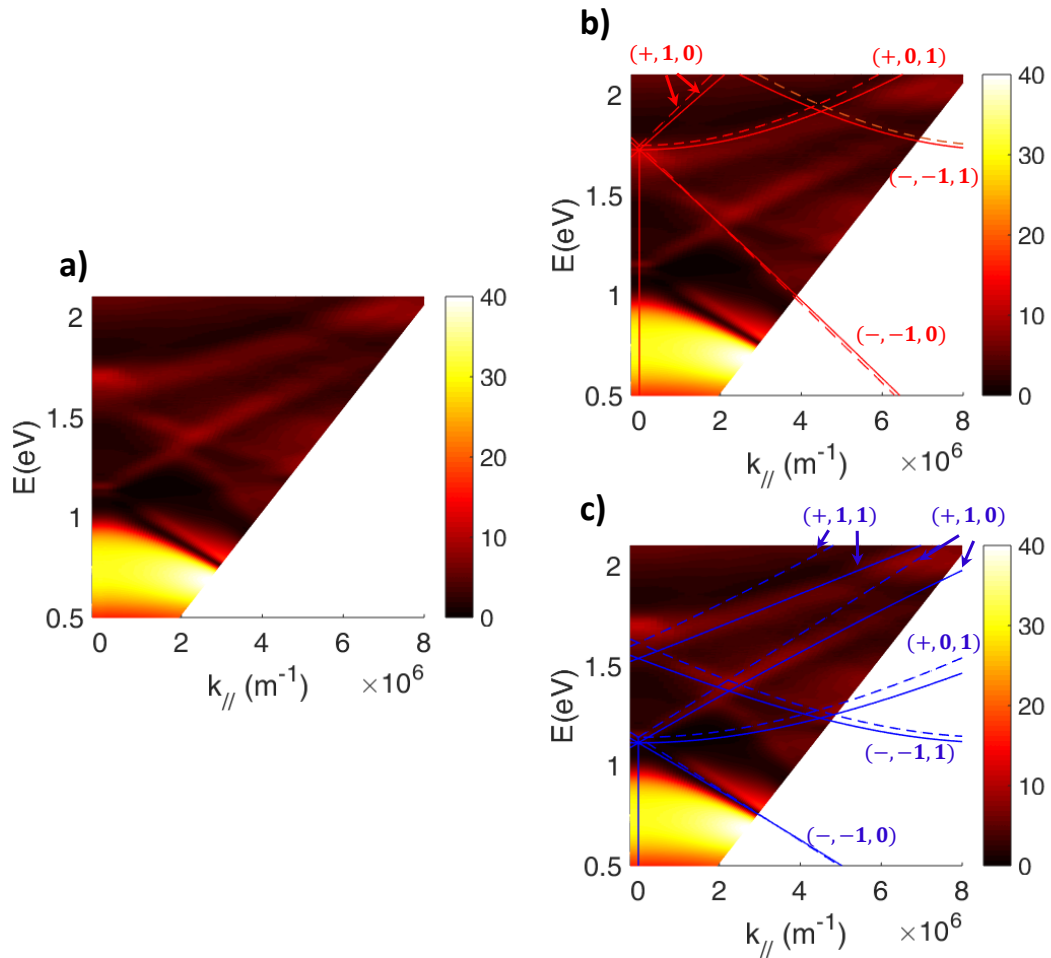


Figure V.138 Diagramme de dispersion en transmission en polarisation p d'un réseau métallisé de piliers nanométriques de $0.35 \mu\text{m}$ de diamètre, $0.7 \mu\text{m}$ de période. Les courbes de dispersion calculées des modes plasmons, en train plein, et des anomalies de Wood, en pointillé, pour (b) l'interface or-air et (c) l'interface PMMA-or sont superposés aux mesures. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$. Le diagramme en (a) sert de guide pour les yeux.

Chaque mode d'anomalie apparaît très proche du mode plasmon de mêmes paramètres (\pm, i, j) , quelle que soit l'interface diélectrique-métal considérée. On note que pour un même vecteur d'onde, l'anomalie apparaît toujours plus haut en énergie que son mode plasmon associé. Or, dans le diagramme de dispersion, les modes tel que le $(+,1,0)_{azo}$ présentent deux bandes : une claire à haute énergie, et une sombre à plus basse énergie. Il semble donc que la bande blanche corresponde à l'anomalie de Wood, tandis que la réduction de transmission soit due au plasmon propagatif. Une étude plus approfondi de la nature de ces bandes en cependant nécessaire pour en être sûr. Il faudrait par exemple étudier un système de réseaux de piliers de mêmes dimensions géométriques, mais recouvert d'un autre métal, comme l'argent. Dans ce cas, on modifie le k_{sp} mais pas le k_{diff} . On s'attend donc à voir les bandes relatives aux plasmons se décaler. On pourra alors à coup sûr identifier la nature des bandes sombres et claires.

Le diagramme en polarisation s présente des dispersions très différentes de celles en polarisation p . La polarisation s correspond au champ électrique aligné selon l'axe y lorsque le plan d'incidence est le plan xOz . En profitant de la diffraction selon l'axe y , la polarisation s peut aussi exciter des modes

plasmons, qui auront une composante selon y . Ces modes s'écrivent donc sous la forme $(\pm, i, 1)$. C'est ce que semble suggérer la Figure V.139 qui superpose le calcul des modes $(\pm, 0, 1)$ sur le diagramme de dispersion du réseau nanométrique en polarisation s. On remarque ici que les bandes noires et blanches sont inversées en énergie par rapport au diagramme en polarisation p. Pourtant, les anomalies de Wood sont toujours à plus haute énergie que les bandes plasmons. Il semblerait donc que la façon dont apparaît les bandes de Wood (forte ou faible transmission) dépende en plus de la polarisation de la lumière incidente. Il est donc important de faire attention avant d'attribuer chaque bande à une anomalie ou à un mode plasmon.

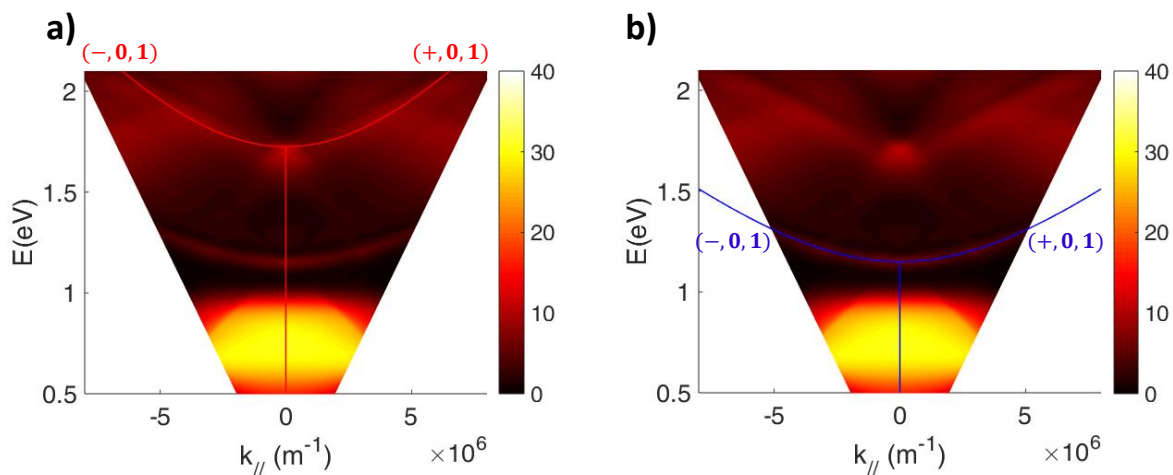


Figure V.139 Diagramme de dispersion en transmission en polarisation s d'un réseau nanométrique métallisé de piliers de $0.35 \mu\text{m}$ de diamètre, $0.7 \mu\text{m}$ de période. Les dispersions calculées des modes plasmons pour l'interface or-air (a) et l'interface PMMA-or (b) sont superposés au diagramme mesuré. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$.

Conclusion partielle :

L'étude de la dispersion du réseau nanométrique permet l'identification des différents modes plasmons qui se propagent soit à l'interface air-or, soit or-PMMA, grâce à leur couplage avec la diffraction. Ces couplages se présentent ici sous la forme de pics de transmission : l'énergie des différents ordres diffractés est réinjectée dans l'ordre spéculaire.

3) Apparition d'un gap de plasmon

Dans un cristal, des points de croisement entre les bandes de la structure électronique génèrent des gaps énergétiques où les états électroniques sont interdits. En 1996, Kitson et *al.*²² ont identifié un comportement similaire, mais cette fois-ci dans une structure photonique constituée de particules d'argent nanométriques agencées en réseau hexagonal. En mesurant la dispersion du réseau, ils observèrent l'apparition de gaps optiques où les modes ne se propageaient plus.

Lorsque nous avons réalisé la mesure de dispersion de notre échantillon, nous avons identifié une zone où les modes de l'interface PMMA-or se croisent et forment une bande interdite qui apparaît foncée (Figure V.140). Les modes $(+, 1, 0)_{azo}$ et $(-, -1, 0)_{azo}$ se croisent, pour une incidence normale, à une longueur d'onde de 1080 nm . De cette façon, le mode $(-, -1, 0)_{azo}$ dans la partie

$k_{//} < 0$ rejoint le mode $(+,1,0)_{azo}$ pour les $k_{//} > 0$ en passant au-dessus du gap. Une situation équivalente se produit en dessous du gap.

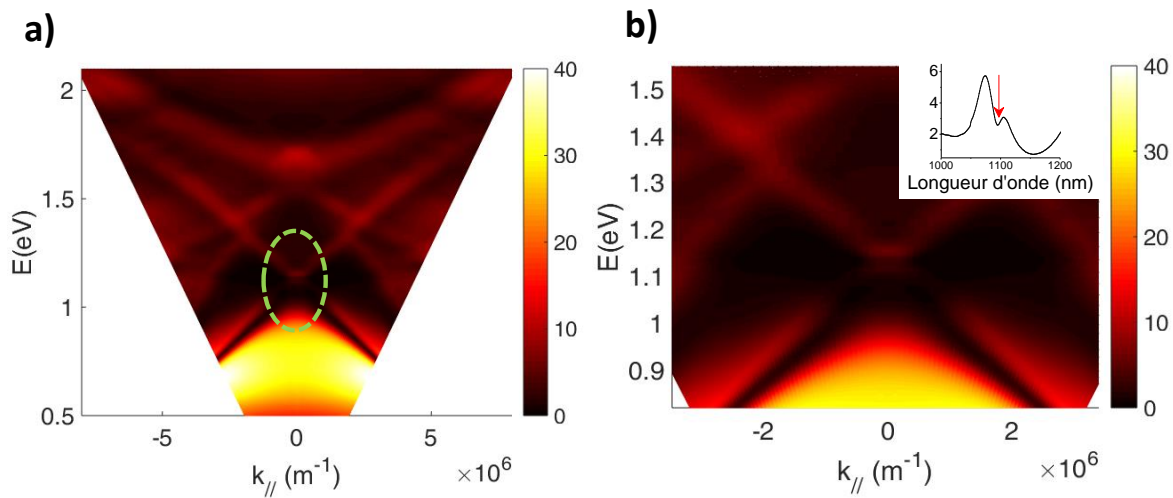


Figure V.140 (a) Diagramme de dispersion en transmission en polarisation p d'un réseau nanométrique métallisé de piliers de $0.35 \mu\text{m}$ de diamètre, $0.7 \mu\text{m}$ de période. La zone où le gap de plasmon s'ouvre est encadrée. (b) Zoom sur la zone du gap de plasmon. Insert : spectre de transmission en incidence normale au voisinage de gap, symbolisé par la flèche rouge.

Nous n'avons pas réussi à identifier, au niveau des courbes expérimentales, un gap photonique pour les modes de l'interface air-or dont les dispersions se coupent en incidence normale. Pourtant, la simulation semble prédire l'apparition de ce gap (Figure V.141). Il est possible que l'interface PMMA-or soit plus abrupte et homogène, comparé à l'interface or air qui est potentiellement rugueuse. La différence de qualité entre les deux interfaces peut expliquer pourquoi nous pouvons voir un gap de plasmon pour les modes PMMA-or et pas or-air.

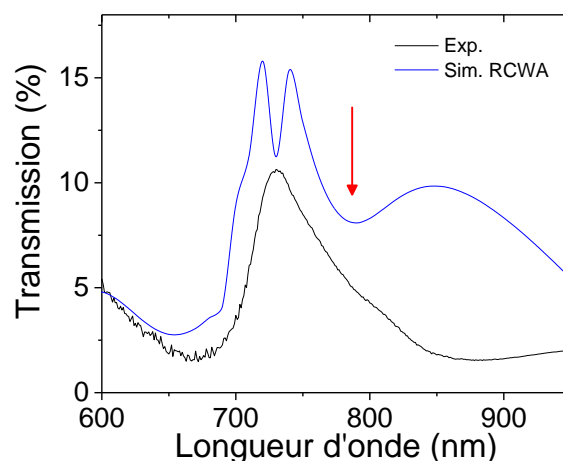


Figure V.141 Spectres de transmission (courbe noire) en incidence normale d'un réseau de piliers nanométriques $D0.35P0.7H0.35$ métallisé comparé au (courbe bleue) spectre simulé par RCWA. La flèche rouge indique la présence potentielle d'un gap de plasmon.

5.3.3. Etude de la dispersion en fonction de la présence ou non de piliers

Comme nous l'avons vu dans la partie 6.3.2, à la fois le pilier d'azobenzène avec la pastille d'or à son sommet et la couche d'or déposée à la base des piliers sur la surface de la couche résiduelle de PMMA-DR1 contribuent aux propriétés optiques de la structure. Pour distinguer ces deux contributions et leurs couplages éventuels, nous souhaitons mesurer le diagramme de dispersion sur un réseau de trous dans une couche d'or dont les dimensions sont similaires à celles de nos échantillons D0.35P0.7H0.35. Pour cela, nous avons eu l'idée de retirer les piliers présents sur la couche^{xi}. En s'inspirant des techniques d'exfoliation des matériaux lamellaires, en appliquant un papier adhésif sur la surface de notre échantillon, nous sommes capables de retirer uniquement le pilier de polymère et son sommet recouvert d'or sans toucher à la couche d'or (Figure V.142).

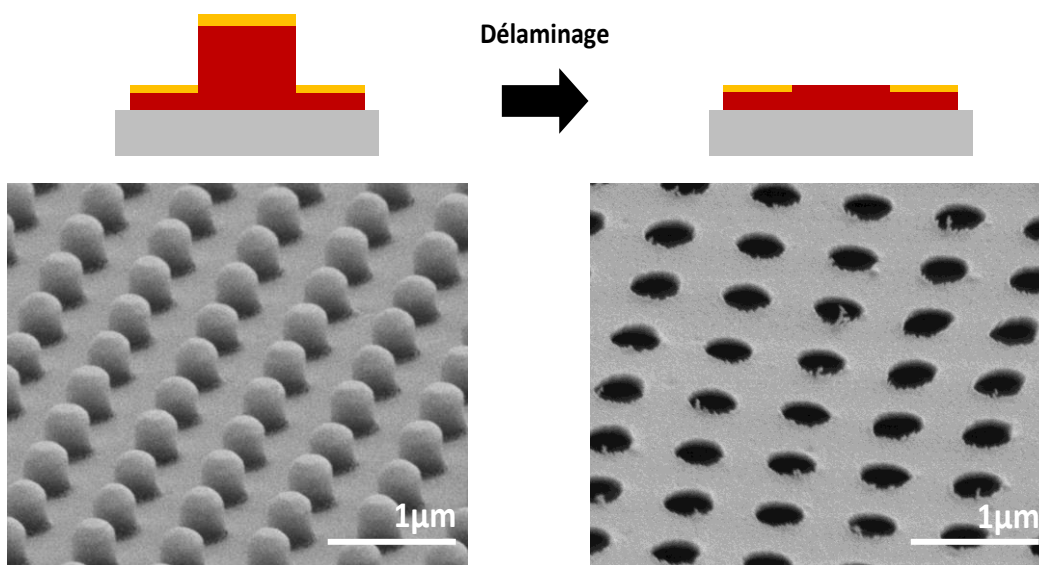


Figure V.142 Schéma et images MEB avant (gauche) et après (droite) l'opération d'élimination des piliers de la surface. Après délamination, il ne reste qu'un réseau de trous dans la couche d'or.

Nous voulons comparer dans un premier temps les spectres de transmission en incidence normale de ces deux réseaux, dans la gamme [500 nm, 2500 nm] (Figure V.143). Lorsqu'on retire les piliers de la couche, le large pic à 1650 nm s'affine fortement, se concentre autour de 1450 nm et augmente de 10% en intensité. Cette observation combinée aux résultats de simulation précédents semble montrer que l'élargissement du pic dans le cas du réseau de piliers est dû à la pastille d'or sur le sommet de la structure. Il est ainsi possible que le réseau de trous communique avec le réseau de pastilles, ce qui cause un couplage responsable de l'élargissement. L'augmentation de l'intensité du signal lorsqu'on retire la pastille semble, quant à elle, montrer que la pastille bloque la lumière incidente, ce qui limite l'excitation du trou, au-dessous.

^{xi} **Remarque** : Nous verrons par la suite que la dispersion des réseaux de trous nous servira aussi dans l'étude de la modulation des propriétés de transmission des réseaux de piliers une fois déformés.

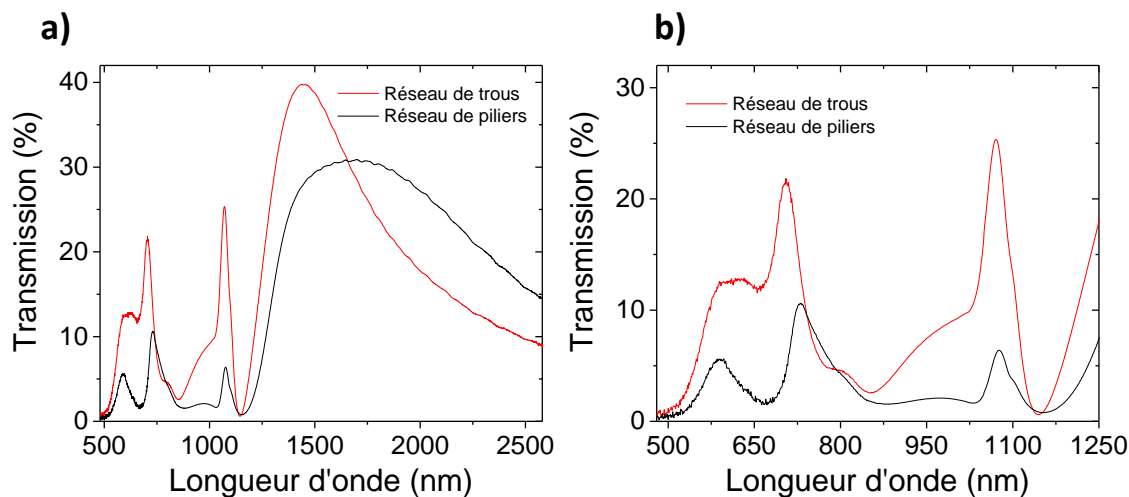


Figure V.143 (a) Spectre de transmission, en incidence normale, en polarisation p (noir) d'un réseau nanométrique de piliers et (rouge) d'un réseau de trous de $0.35 \mu\text{m}$ de diamètre, $0.7 \mu\text{m}$ de période, recouvert de 50 nm d'or. (b) Zoom sur la zone $[500 \text{ nm}, 1250 \text{ nm}]$.

Le même blocage par la pastille du signal transmis semble avoir lieu entre 900 nm et 1200 nm . En effet, dans cette gamme, lorsqu'on multiplie le signal transmis par quatre, on retombe sur la forme du spectre de transmission du réseau de trous (Figure V.144). On peut donc penser que la faible intensité transmise dans le cas du réseau de piliers est dû à une limitation par la pastille d'or. Cette augmentation du signal améliore d'ailleurs le contraste entre les pics et les vallées observées à 750 nm et 840 nm . Il est fort possible que ces deux vallées soient des gaps de plasmons que nous cherchions dans le paragraphe précédent, mais que la pastille cachait à cause de la faible quantité de signal perçue.

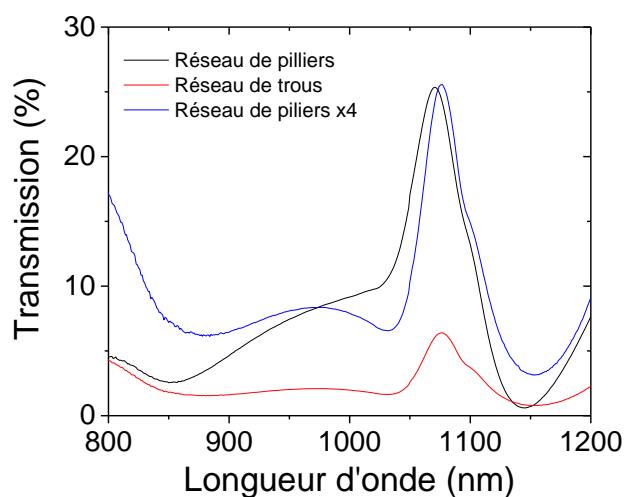


Figure V.144 Spectre de transmission, en incidence normale, en polarisation p (noir) d'un réseau nanométrique de piliers et (rouge) d'un réseau de trous de $0.35 \mu\text{m}$ de diamètre, $0.7 \mu\text{m}$ de période, recouvert de 70 nm d'or. La courbe bleue correspond au spectre du réseau de piliers dont l'intensité a été multipliée par quatre.

Concernant les différences entre les deux réseaux avant 900 nm, nous avons vu grâce à la simulation que l'épaule du pic à 730 nm du réseau de piliers, situé à 800 nm sur le spectre expérimentale (830 nm en simulation) pouvait provenir de la pastille d'or. Après délamination, la composante à 730 nm a doublé alors que l'épaule lui a fortement diminué. Cette évolution relative des deux pics semble ainsi démontrer que la résonance (expérimentale) du toit d'or apparaît bien à 800 nm.

L'opération de délamination des piliers ne provoque pas uniquement des modifications dans le spectre de transmission en incidence normale, mais dans toute la dispersion du réseau. La Figure V.145 présente le diagramme de dispersion en polarisation p d'un réseau D0.35P0.7H0.35-50nm avant et après délamination. Lorsque les piliers sont décollés de la surface, les modes dispersifs sont tous conservés. Ils apparaissent encore sous la forme d'un minimum de transmission. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu comment le signal transmis évoluait entre les deux configurations aux alentours de 730nm. On remarque sur les diagrammes, à ces longueurs d'onde (1.7 eV) qu'un point chaud de haute transmission apparaît clairement autour des $k_{//} = 0$ pour le réseau de piliers, mais est complètement lissé dans le cas du réseau de trous. Cette observation montre à nouveau que la pastille au sommet du toit participe fortement à la signature spectrale de l'échantillon à ces énergies. De plus, une fois les piliers retirés, les modes qui passaient par la zone spectrale où se développe cette résonance réapparaissent à hautes énergies (au-dessus de 1.7eV). A basse énergies, la dispersion de ces modes s'affine, et les contrastes sont plus marqués. Il semble donc y avoir une interaction entre la pastille d'or et les modes propagatifs. Pour étudier plus en profondeur cette partie, on pourrait penser à étudier, expérimentalement ou en simulation, un système similaire où la hauteur des piliers est réduite. S'il existe des couplages entre la pastille du sommet du pilier et les modes propagatifs de la couche d'or basale, la variation de la distance entre ces deux éléments métalliques doit modifier les conditions de couplage, et donc modifier les propriétés optiques.

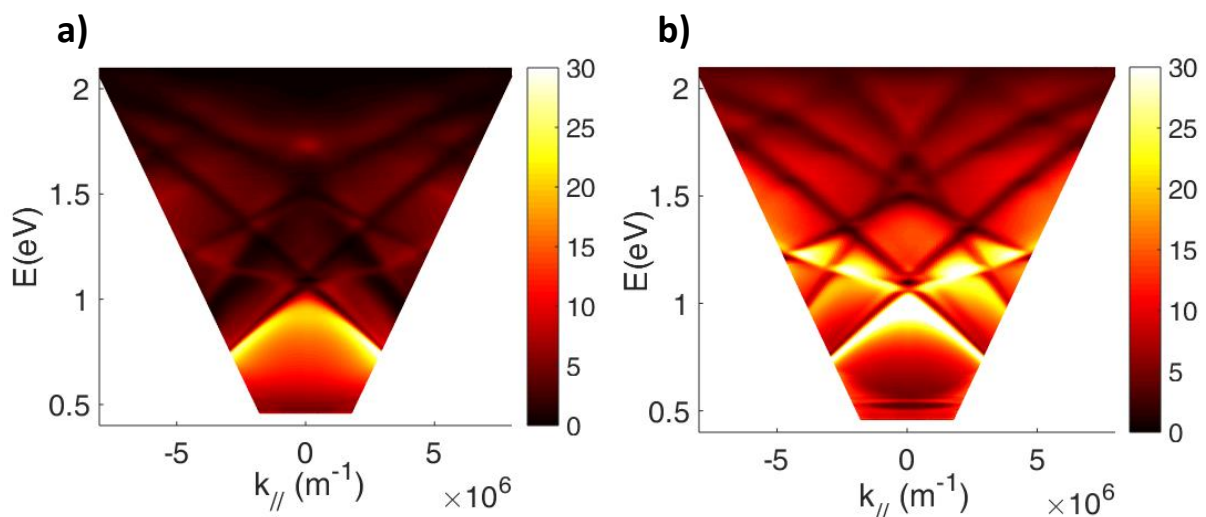


Figure V.145 Courbes de dispersion en transmission en polarisation p d'un réseau nanométrique de piliers (a) et d'un réseau de trous (b) de $0.35\mu m$ de diamètre, $0.7\mu m$ de période, recouvert de $70nm$ d'or. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$.

Conclusion partielle :

L'opération de délamination sur les réseaux a permis d'éclaircir les contributions individuelles des piliers et des trous dans les propriétés plasmoniques de la structure complète, en étudiant séparément les diagrammes de dispersion de réseaux de trous et de réseaux de piliers. Cependant, les couplages qui interviennent entre ces différents éléments nécessitent encore d'être approfondis, notamment en simulation.

Avant d'étudier l'influence de la déformation d'un des éléments du réseau par rapport à l'autre sur les propriétés plasmoniques et le diagramme de dispersion, nous souhaitons présenter brièvement l'influence de l'épaisseur d'or sur la dispersion des différents modes.

5.3.4. Influence de l'épaisseur d'or sur la dispersion des modes

Les modes propagatifs possèdent une composante selon z , ce qui rend possible des couplages entre les modes qui se propagent aux deux interfaces d'une même couche lorsque son épaisseur est de l'ordre de grandeur de la distance d'atténuation des modes. Pour le cas de l'or, l'équation (XXIII) nous a permis de calculer qu'une couche de 40nm permettait encore ce couplage. Pour vérifier si des effets de couplage inter-modes liés à l'épaisseur d'or intervenaient pour nos structures, nous avons étudié un réseau couvert de 70nm d'or.

La Figure V.146 présente le diagramme de dispersion en polarisation p d'un réseau D0.35P0.7H0.35-50nm comparé à celle de D0.35P0.7H0.35-70nm. Les mêmes modes sont identifiés que sur l'échantillon avec une couche d'or de 50nm, puisque la dispersion d'un mode ne dépend que de la période du réseau et des constantes diélectriques des matériaux. Mais une différence notable de contraste est observée entre les diagrammes des deux échantillons.

On remarque que pour la plus grande épaisseur, les bandes sombres deviennent plus marquées que les bandes claires qui leur sont accolées. On peut ainsi penser qu'il existe une compétition entre les anomalies de Wood et les modes plasmons en fonction de l'épaisseur d'or. Cependant, comme nous ne pouvons encore affirmer quel type de bandes (claire ou foncée) est associé aux anomalies ou aux plasmons, il est encore trop tôt pour conclure sur l'impact de l'épaisseur d'or sur ces deux phénomènes physiques. Il n'est pas impossible par exemple qu'entre deux épaisseurs d'or, les anomalies de Wood passent d'un signal de haute intensité à une chute d'intensité. Ainsi, pour compléter ces observations et continuer la discussion, il serait nécessaire de réaliser une série de simulations en faisant varier la quantité d'or, afin d'analyser l'influence de ce paramètre sur les diagrammes de dispersion.

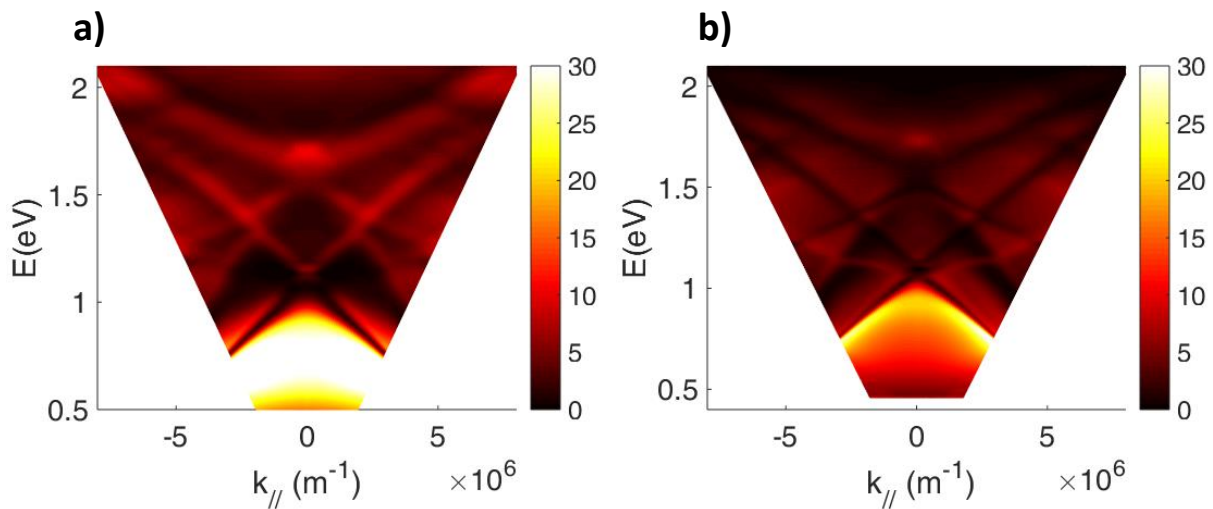


Figure V.146 Courbes de dispersion en transmission en polarisation *p* d'un réseau nanométrique de piliers de $0.35\mu\text{m}$ de diamètre, $0.7\mu\text{m}$ de période, couvert de (a) 50nm et (b) 70nm d'or. La plage angulaire observée est ici de -50° à $+50^\circ$.

Conclusion partielle :

L'épaisseur d'or modifie fortement le diagramme de dispersion du réseaux de piliers en modifiant les contrastes des différentes courbes des modes liés aux plasmons propagatifs et aux anomalies de Wood. En contrôlant précisément l'épaisseur du métal sur les structures, on peut donc potentiellement favoriser un phénomène par rapport à un autre.

Nous avons ainsi vu pour l'instant que les dimensions de la structure, les différentes parties qui la composent ainsi que les dimensions de la couche de métal avec laquelle elle est couplée ont tous un rôle important dans les propriétés plasmoniques observées. Nous avons identifié, pour ces réseaux de piliers nanométriques, que la pastille d'or ainsi que le trou à la base sont deux éléments primordiaux, qui participent fortement à la réponse optique du réseau. Ces deux éléments sont couplés par un cylindre photoactif d'azomatériau capable de se déformer, nous pouvons donc déplacer l'un de ces éléments par rapport à l'autre. Nous allons ainsi voir comment cette déformation va modifier le diagramme de dispersion du réseau.

5.3.5. Impact de la déformation sur la dispersion du réseau

L'étude des déformations des réseaux de piliers nanométriques couverts d'or, dans le chapitre 2, a révélé qu'un éclairage en polarisation *p* permettait de décaler le pilier et sa pastille par rapport à sa position initiale, au-dessus du trou. Nous voulons investiguer quelles modifications ce décalage de la pastille opèrent dans la dispersion et l'intensité des modes de la couche.

Pour cela, le réseau D0.35P0.7H0.35 couvert de 50nm d'or est illuminé pendant 120 min en polarisation *p*, à 45° d'incidence. La migration du motif est réalisée selon l'axe x du réseau, vers les k_x positifs. L'imagerie MEB du réseau migré révèle que le sommet du pilier, recouvert d'or, s'est

décalé de 175nm (Figure V.147a et b). La pastille recouvre donc maintenant environ la moitié du trou, lorsqu'on regarde le réseau vu de haut.

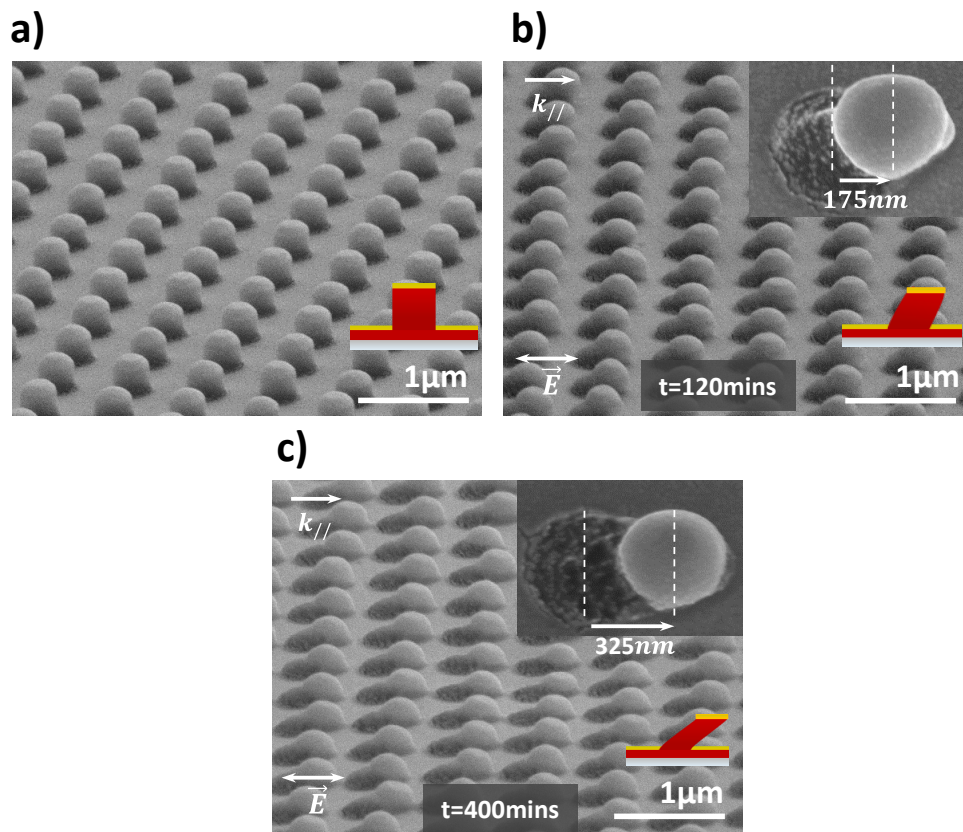


Figure V.147 Images MEB d'un réseau de piliers de $0.35\mu\text{m}$ de diamètre, $0.7\mu\text{m}$ de période avant déformation (a), après 120 min (b) et 400 min (c) d'éclairage en polarisation p.

Suite à la déformation, les dispersions du réseau sont mesurées, entre 0° et $\pm 50^\circ$ en transmission. Pour compléter cette étude, nous avons également comparé ces mesures au cas où la pastille est entièrement décalée par rapport à son trou. L'échantillon pré-déformé, est photo-stimulé à nouveau en polarisation p, dans les mêmes conditions que précédemment, pour un temps cumulé total de 400 min. La déformation résultante est visible sur la Figure V.147c, qui est le résultat attendu : le trou est pratiquement complètement libéré. La dispersion de cette nouvelle structure est réalisée dans les mêmes conditions pour comparaison. Nous commencerons par étudier l'évolution de la transmission en incidence normale, puis les dispersions.

1) Evolution de la transmission en incidence normale

La Figure V.148 superpose les spectres de transmission en polarisation p de la structure, en incidence normale, avant déformation, après 120 min et 400 min d'illumination.

Un premier point que l'on souhaite soulever concerne la zone de transmission à 800 nm en incidence normale. Nous avons vu par la simulation que dans ces conditions d'incidence et d'énergie, nous excitions le sommet de la structure, qui transmettait ensuite le champ capté. Après déformation, la pastille d'or sur le sommet du pilier est fortement décalée par rapport au trou. Ce décalage après 120

min a provoqué une forte augmentation de l'épaule à 800 nm, qui présente maintenant un dédoublement à 836 nm. La bande initiale à 730 nm, elle, s'est séparée en deux contributions, à 709 nm et 738 nm. Une fois la pastille complètement décalée, un seul pic subsiste à 800 nm, tandis que le pic dédoublé vers 730 nm se décale vers les basses longueurs d'onde. Il semble donc qu'au cours de l'excitation, le couplage entre la pastille et le trou se réduise de plus en plus : la résonance de la pastille augmente et se stabilise à 800 nm, tandis que la résonance du trou se maintient en intensité et tend vers les plus basses longueurs d'onde. Les propriétés de deux réseaux indépendants, l'un de pastilles et l'autre de trous, apparaissent ainsi dans la gamme visible-proche infrarouge après déformation des piliers.

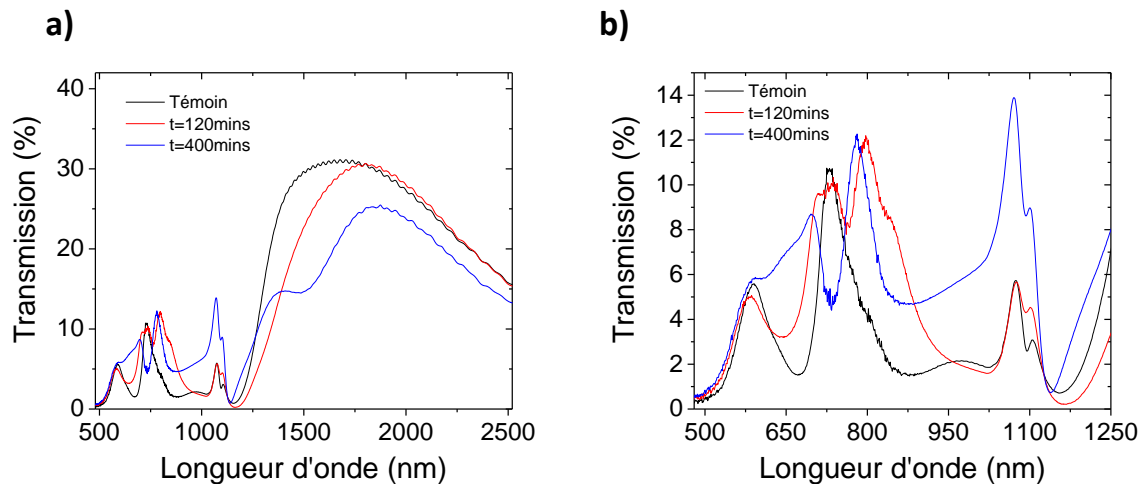


Figure V.148 (a) Spectre de transmission, en incidence normale, pour une lumière polarisée parallèlement à la direction de la déformation, d'un réseau nanométrique D0.35P0.7H0.35 métallisé avant (noir) déformation, après 120 min (rouge) et 400 min (bleu) d'illumination en polarisation p. (b) Zoom sur la zone [500 nm, 1250 nm].

Regardons maintenant le pic à 1080nm. En ne décalant la pastille que de la moitié de la taille du trou, la transmission est faiblement impactée : nous n'observons qu'une augmentation de l'épaule du pic à 1100 nm. Cependant, une fois que la pastille est complètement sortie du trou, on observe une très forte augmentation du signal à 1075nm où la transmission passe de 5.7% à 13.9%. A cette longueur d'onde, le couplage entre la pastille et le trou était particulièrement prononcé (Figure V.135). On peut donc faire deux hypothèses : soit le décalage de la pastille renforce ce couplage, ce qui augmente la transmission. Dans le cas contraire, le couplage se détruit. Il était alors responsable d'une absorption de la lumière sans réémission. En décalant la pastille, on autorise à nouveau le maximum de lumière a passé par le trou.

Pour rappel, le large pic asymétrique, dont le maximum s'inscrivait à 1640nm, était semble-t-il provoqué par la résonance du trou d'or. La simulation avait cependant aussi prédit que le sommet recouvert d'or participait à cette longueur d'onde, en se couplant partiellement au trou, ce qui élargissait le pic (Figure V.133b). Après 120 min d'éclairage de la couche, le pic est décalé vers les basses énergies à 1800nm. Plus étonnant, lorsqu'on continue d'éclairer l'échantillon, le pic se divise en deux, l'un à 1375nm et l'autre à 1850nm. Notre hypothèse est qu'avant déformation, le pic large correspond en fait à deux contributions (de la pastille et du trou) qui se recouvrent. En décalant la pastille, on change progressivement le couplage entre les deux contributions (ou l'excitation de ces deux contributions).

Au vu des nombreuses hypothèses que nous venons de faire concernant les explications des variations des pics de transmission, nous avons décidé de comparer les résultats de transmission après 400 min de déformation au réseau de trous que nous avons formé par délamination (Figure V.149).

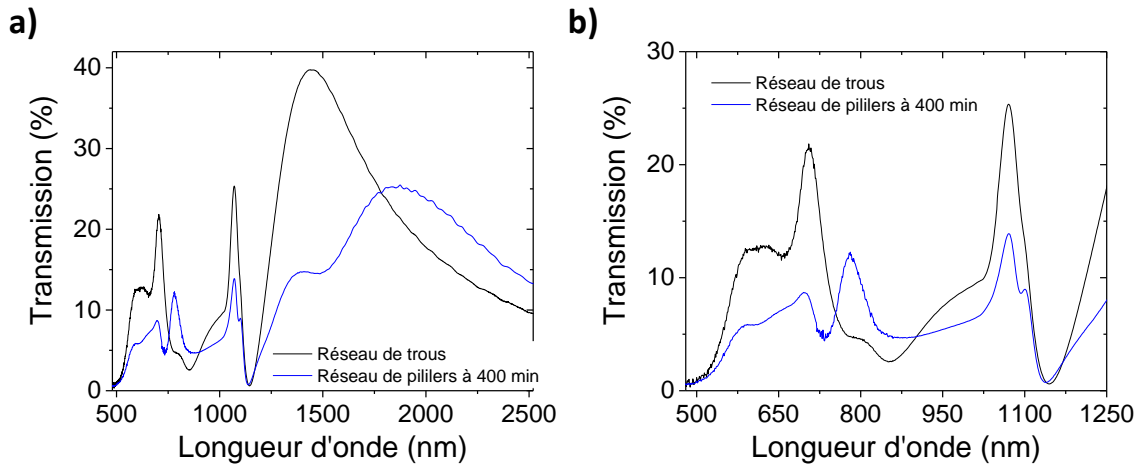


Figure V.149 (a) Spectre de transmission, en incidence normale, pour une lumière polarisée parallèlement à la direction de la déformation, d'un réseau nanométrique D0.35P0.7H0.35 métallisé après 400 min (courbe bleue, 50 nm d'or) d'illumination en polarisation p, comparé au cas d'un réseau de trous (courbe noire, 70 nm d'or). (b) Zoom sur la zone [500 nm, 1250 nm].

Le réseau de trous fait apparaître une forte transmission à 1450 nm. Ce pic rappelle fortement le pic qui émerge à 1375 nm, sur le spectre de la structure photo-déformée. En décalant la pastille, le trou se retrouve pratiquement découvert, la structure résultante est ainsi intermédiaire entre le réseau de trous découverts et le réseau de trous surmontés de piliers. Le pic à 1375 nm correspond ainsi au mode du réseau de trous découverts, tandis que la bande large au-delà de 1500 nm correspond à la réponse de la structure de trous surmontés de piliers.

Pour la partie du spectre autour de 1000 nm, lorsque les piliers sont retirés de la surface, on observe une augmentation de la transmission, similaire au cas de la structure photo-déformée. On peut donc affirmer que cette contribution est liée aux trous et que la présence de la pastille au sommet du pilier dans la structure non-déformée inhibe la transmission dans cette région du spectre. En décalant progressivement les piliers par migration photo-induite, on "libère le passage" pour la lumière. Il faut noter que le minimum de transmission entre la bande autour de 1000 nm et le pic de transmission à 1450 nm correspond à l'excitation du mode plasmon de surface (1,0) par la diffraction.

Enfin, en dessous des 730 nm, on retrouve, dans le cas de la structure déformée, une bande de transmission similaire à celle observée sur le réseau de trous sans pilier, où différents maxima de transmission sont observés qui correspondent aux modes plasmon de surface excités par la diffraction. Au-dessus de 730 nm, la forte composante à 800 nm qui s'isole dans le spectre des piliers déformés est bien absente pour les réseaux de trous, confirmant encore qu'il s'agit bien de la résonance du toit des structures.

Par ailleurs, dans le cas de la structure où le pilier est photo-déformé, la réponse optique du système doit dépendre de la polarisation de la lumière par rapport à la direction de migration. Pour constater cet effet, nous avons regardé l'évolution du spectre de transmission en incidence normale pour une

lumière polarisée perpendiculairement à la direction de déformation des piliers, et comparer au cas où les piliers avaient été retirés (Figure V.150).

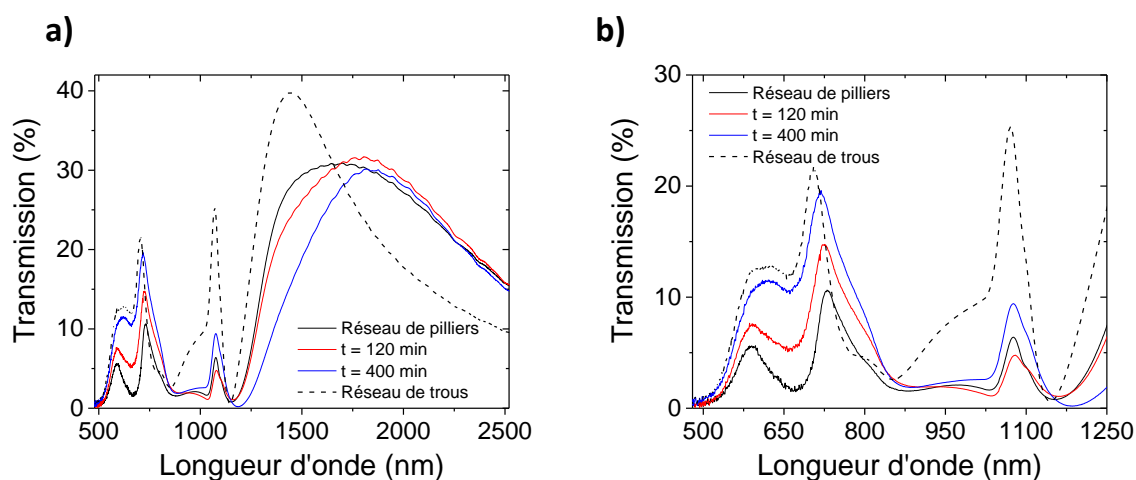


Figure V.150(a) Spectre de transmission, en incidence normale, pour une lumière polarisée perpendiculairement à la direction de la déformation, d'un réseau nanométrique D0.35P0.7H0.35 métallisé (courbe noire) avant déformation, (courbe rouge) après 120 min et (courbe bleue) 400 min d'illumination en polarisation p. En pointillé est tracé le spectre de transmission d'un réseau de trous. (b) Zoom sur la zone [500 nm, 1250 nm].

Au-delà de 1200 nm, le pic de forte transmission se décale vers les hautes longueurs d'onde, mais contrairement à l'évolution du signal lorsque la polarisation est dans le plan de la déformation, son intensité ne varie quasiment pas, et aucun dédoublement n'apparaît. Au contraire, le pic semble s'affiner. Ce comportement est pour l'instant difficilement compréhensible si l'on suppose que le décalage de la pastille par rapport au trou permet de faire émerger les propriétés du réseau de trous, en particulier la forte transmission à 1450nm.

Par ailleurs, entre 500 nm et 1150 nm, la forme du signal transmis n'évolue pas, on observe simplement une augmentation de la transmission (sauf pour la bande autour de 900nm caractéristique du réseau de trous), alors qu'en polarisation parallèle à la direction de migration des piliers, une forte variation de la forme du spectre était observé, qui se rapprochait alors du cas de deux réseaux indépendants de trous et de pastilles.

L'impact de la déformation photo-induite de la structure sur le spectre de transmission est donc de toute évidence fortement dépendant de la polarisation de la lumière par rapport à la direction de la migration des piliers.

Conclusion partielle :

Les résultats comparant le réseau de trous au réseau de piliers démontrent que le pilier surmonté de la pastille d'or, au-dessus du trou, modifie fortement le spectre de transmission. Le contrôle de la position du pilier surmonté de la pastille d'or par rapport au trou permet d'ajuster continuellement les propriétés de transmission du réseau. Le réseau déformé présente alors des propriétés intermédiaires entre les deux situations extrêmes avec piliers et sans piliers.

La forme du spectre de transmission pour la polarisation perpendiculaire au sens de migration des structures n'est pratiquement pas modifiée par la déformation de la structure du réseau. Cependant, en décalant le pilier recouvert d'or par rapport au trou dans la couche d'or sur la base de la structure, une plus grande quantité de lumière peut traverser la couche, ce qui peut expliquer pourquoi le signal transmis augmente pour des longueurs d'onde comparables à la taille des structures.

2) Modification du diagramme angulaire de transmission

La mesure de la dispersion des réseaux métallisés nous a permis d'identifier une zone à faible énergie ($< 1\text{eV}$) où la transmission est la plus intense, de l'ordre de 30% (Figure V.136). Cette première zone, que l'on appellera zone A dans la suite, est due à la résonance du trou, en partie perturbée par la pastille d'or. Une seconde zone, cette fois-ci de faible intensité est observée entre 1eV et 1.5eV (autour de 900nm). Cette dernière, dont l'origine est difficilement identifiable, sera notée zone B.

Nous souhaitons dans cette sous-partie commenter l'évolution de ces zones après déformation du motif du réseau. On regardera l'impact de la déformation de la structure lorsque la migration est dans le sens des $k_{//} > 0$ pour la lumière incidente. Cette géométrie d'éclairage de l'échantillon par la source du spectrophotomètre est détaillée dans la Figure V.151.

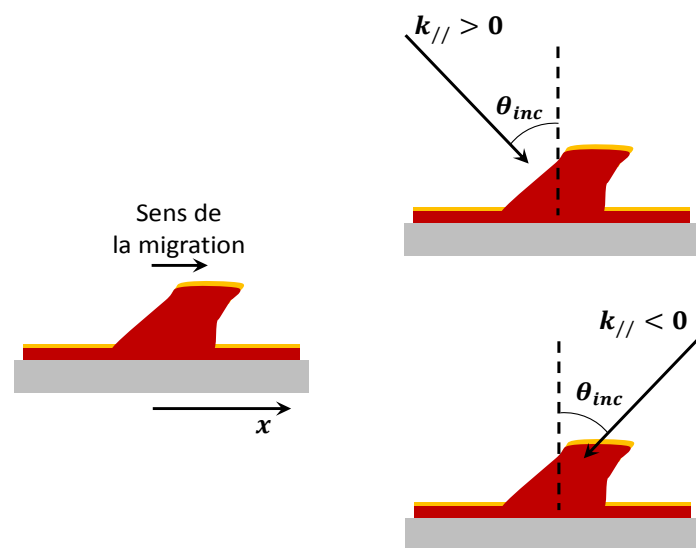


Figure V.151 Schéma de la géométrie d'éclairage de la structure en fonction de l'incidence de la lumière et du sens de migration du pilier.

La déformation sous illumination en polarisation p du réseau a déplacé le pilier vers les x positifs. Dans le spectrophotomètre, les piliers sont éclairés par la gauche lorsque l'angle d'incidence est compté positivement, c'est-à-dire lorsque $k_{//} > 0$. Lorsque $\theta_{inc} < 0$, on a $k_{//} < 0$. La lumière incidente ne voit pas le même objet lorsqu'elle arrive de la gauche ou de la droite.

La Figure V.152 présente les figures de dispersion du réseau avant déformation, après 120 min et 400 min de déformation.

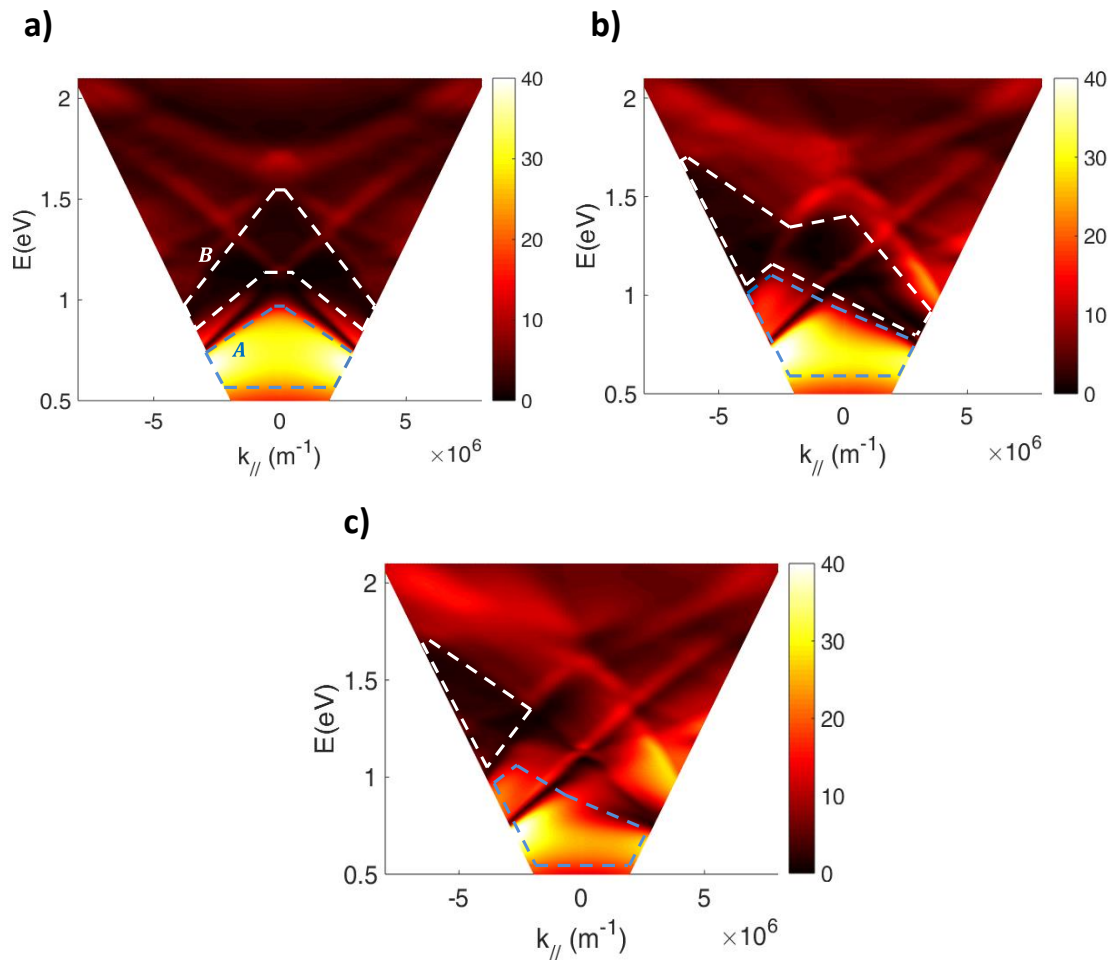


Figure V.152 (a) Courbes de dispersion en transmission en polarisation p d'un réseau nanométrique D0.35P0.7H0.35 métallisé (a) avant déformation, (b) après 120 min et (c) 400 min de photo-déformation en polarisation p .

On observe que la zone de forte transmission noté A (zone bleue, Figure V.152a) en dessous de 1eV perd sa symétrie et se décale de plus en plus vers les $k_{//} < 0$ au cours de la déformation. Lorsque les piliers pointent dans la direction d'incidence de la lumière, la transmission est favorisée. Ce résultat confirme donc que la pastille d'or participe à ce signal. Ce phénomène semble s'apparenter à un effet d'antenne : les piliers captent toujours la lumière vers laquelle ils sont orientés. Cette géométrie d'alignement maintient la transmission extraordinaire. Lorsque les piliers sont dans la direction opposée ($k_{//} > 0$), la qualité de la transmission est réduite. En effet, après 400 min d'éclairage, la transmission maximale enregistrée à -50° est de 43% lorsqu'elle n'est que de 28% à $+50^\circ$. Non déformé, elle affichait une valeur de 40%.

La zone B de faible transmission se décale elle aussi fortement vers les $k_{//}$ négatifs et vers les hautes énergies. Cependant, nous n'avons pour l'instant pas identifié l'origine de cette bande, il est donc difficile d'expliquer ce décalage.

La déformation perturbe aussi la propagation des modes plasmon, et donc leur intensité. Analysons l'évolution de modes en polarisation p (Figure V.153).

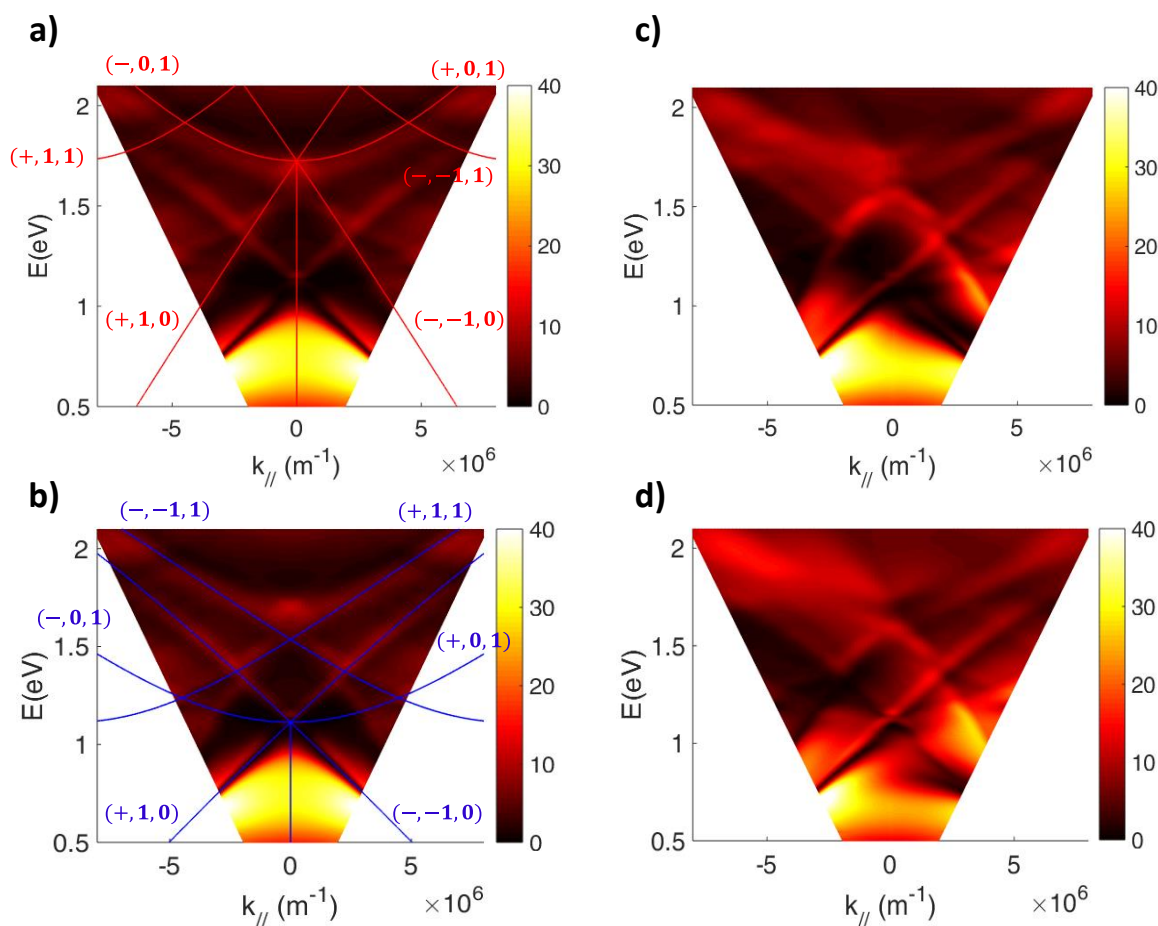


Figure V.153 Courbes de dispersion en transmission en polarisation *p* d'un réseau nanométrique *D0.35P0.7H0.35* métallisé avant (a-b) déformation, après 120 min (c) et 400 min (d) d'illumination en polarisation *p*. Les modes tracés en rouge correspondent à l'interface air-or et ceux en bleu l'interface PMMA-or.

De façon générale, l'intensité des modes a augmenté dans la partie $k_{//} > 0$, c'est-à-dire dans le sens de migration des structures, tandis que l'intensité dans la zone des $k_{//}$ négatives s'est atténuée.

Concernant l'interface PMMA-or (modes tracés en bleu), le mode $(+,0,1)_{azo}$, qui évolue dans la gamme des vecteurs d'onde positifs, s'intensifie. La conséquence directe est l'amplification du signal transmis à l'intersection entre ce mode et le mode $(-, -1,1)_{azo}$. D'après la Figure V.153c, cette intersection se produit pour un angle d'incidence de 48° , pour une longueur d'onde de 960nm. En ce point, la transmission est de 7.9% avant migration, et atteint 16%. La photo-déformation a ainsi permis doubler la transmission. Pour les valeurs de vecteurs d'onde négatifs, la transmission à l'intersection entre les modes $(-,0,1)_{azo}$ et $(+,1,1)_{azo}$ descend à 2.6%.

Le mode $(-, -1,0)_{air}$ présente aussi une forte variation d'intensité entre le réseau témoin et le réseau déformé, notamment lorsque l'angle d'incidence devient grand. A 40° d'incidence, pour une longueur d'onde de 1180nm, on enregistre une variation de l'intensité transmise d'un facteur 5 après déformation.

Pour rappel, la déformation s'est faite dans le sens des ordres $(\pm, +i, 0)$. Cependant, au vu des résultats énoncés ci-dessus, aucune tendance ne se dégage entre la direction de migration et les

types de modes amplifiés. Le seul point commun qui ressort est que l'augmentation du signal de transmission des modes s'effectue dans la partie positive des vecteurs d'onde, contrairement à l'atténuation qui s'effectue dans la gamme négative. Or, l'étude de la zone A auparavant a révélé que dans la partie des k positifs, comme les piliers pointaient dans la direction opposée à la lumière incidente, la transmission en dessous de 1eV était fortement atténuée. On peut donc penser à une situation où l'énergie qui initialement devait servir à la résonance du trou (zone A) est en fait redistribuée dans les modes plasmons, et plus particulièrement ici le mode $(-, -1, 0)_{air}$.

Le couplage entre la diffraction du réseau et la propagation des modes aux interfaces métal-diélectrique est un problème complexe et mérite une analyse plus détaillée. L'étude du système dans la nouvelle configuration après photo-stimulation devra être complétée par des simulations pour relier précisément la déformation à la nouvelle structure de bandes. Notamment, elle pourra éclaircir l'origine des dissymétries observées sur la dispersion des différents modes du système.

Conclusion partielle :

La photo-déformation dirigée des structures de piliers métallisés introduit une forte dissymétrie dans le diagramme de dispersion en transmission de la structure. La déformation permet de faire apparaître des contributions caractéristiques d'un réseau de trous dans une couche d'or. Même si le lien entre la déformation et l'évolution des intensités des modes n'est pas encore connu, la photo-déformation du motif de piliers permet d'amplifier sélectivement le signal de certains modes au profit d'autres. Plus précisément, la direction de la migration donne la plage des vecteurs d'onde où l'amplification aura lieu. Il semble de plus que la déformation permet de redistribuer l'énergie des modes localisés dans des modes propagatifs particuliers.

3) Diagramme de dispersion dans la direction perpendiculaire à la photo-déformation

Après avoir comparé l'effet de la déformation dans la direction d'incidence de la lumière du spectrophotomètre, on souhaite regarder l'impact d'une déformation de 120 min dans la direction perpendiculaire (Figure V.154). Pour rappel, dans le cas des réseaux micrométriques, nous avons vu qu'il n'y avait pas de modification de la dispersion lorsque les vecteurs \vec{k}_x et $\vec{k}_{migration}$ étaient normaux. Cependant, à la différence des piliers nanométriques, nous n'observons pas de décalage de la pastille d'or sur le sommet, mais simplement une courbure du pilier.

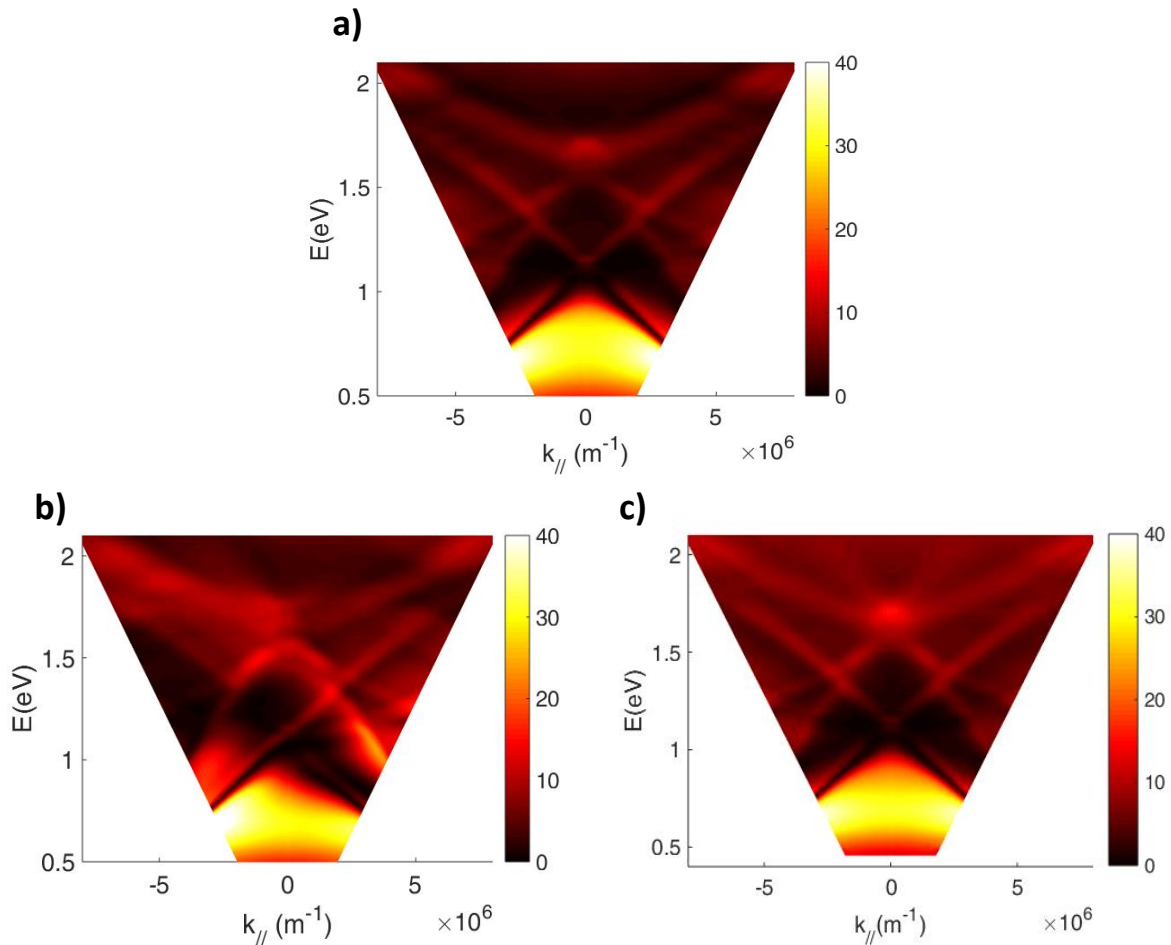


Figure V.154 Courbes de dispersion en transmission en polarisation *p* d'un réseau nanométrique D0.35P0.7H0.35 métallisé avant (a) déformation, lorsque la déformation de 120 min en polarisation *p* est colinéaire à la direction de la lumière(b) et lorsqu'elle lui est perpendiculaire (c).

Même si la déformation entre piliers micro et nanométriques sont différentes, l'impact d'une déformation orthogonale au vecteur d'onde de la lumière du spectrophotomètre sur le diagramme de dispersion reste similaire au diagramme de la structure non-déformée. On remarque cependant que la transmission au-delà de 1.6eV ($< 770nm$) est augmentée, comparée au cas où la pastille n'est pas décalée. Les longueurs d'onde considérées sont ici comparables à la taille du trou. Comme la polarisation est perpendiculaire à la migration des structures, on pense ici que l'augmentation du signal transmis n'est due qu'au décalage progressif de la pastille d'or qui laisse passer de plus en plus de lumière. Ce résultat est similaire à celui observé pour un signal en polarisation *s* traversant une couche déformée (Figure V.150). Il faut aussi noter la déformation du pic de transmission autour de 0.7eV (bande au-delà de 1300nm) dont l'origine reste à comprendre.

Conclusion partielle :

Lorsque le décalage de la pastille est perpendiculaire à la lumière incidente, l'intensité des différents modes n'est pas affectée. Cependant, l'ouverture progressive du trou à la lumière augmente le niveau global de transmission, notamment dans la gamme où la longueur d'onde devient comparable à la taille du trou.

5.4. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons pu voir que le dépôt d'or sur un réseau de piliers micro ou nanométriques de PMMA-DR1 permettait de générer des phénomènes plasmoniques identifiables par la mesure des spectres de réflexion ou de transmission de la structure. Ces phénomènes proviennent soit de résonances localisées, par exemple sur le sommet de la structure qui se présente sous la forme d'une pastille d'or, de modes plasmons propagatifs couplés par la diffraction du réseau ou bien d'anomalies de Wood. Les résultats de simulation, complétés par des expériences sur réseaux de trous, ont permis de mettre en évidence les contributions des différentes parties de la structure, à savoir les pastilles d'or, sur le sommet des plots, et le réseau de trou à la base des structures.

Ces deux systèmes, pastille et trou, peuvent entrer en interaction. Nous avons démontré que la déformation de la structure perturbait ces interactions. En étudiant l'impact de la migration sur la modification de la dispersion des plasmons pour des structures micrométriques, nous avons montré qu'on pouvait sélectivement modifier l'intensité du signal de certains modes au détriment d'autres. Nous n'avons cependant pas complètement achevé notre étude. En l'occurrence, la réversibilité des modifications apportées au diagramme de dispersion n'a pas été montrée. En revanche, au vu des précédents résultats du chapitre 3 sur les propriétés optiques dans le visible, nous pensons très probablement que les propriétés de réversibilité sont conservées dans l'infrarouge. De plus, les simulations RCWA n'ont pas concernés les objets déformés. Il reste encore des étapes à compléter pour décrire au mieux l'évolution des propriétés plasmoniques des réseaux micrométriques déformés.

La déformation atypique des réseaux nanométriques métallisés sous polarisation p a permis de mettre en évidence la possibilité de faire évoluer continument le curseur des propriétés plasmoniques du réseau entre un état « réseau de trous » et un état « réseau de piliers ». Cette modularité continue de la forme de la structure est réalisable grâce aux propriétés photomécaniques tout à fait uniques des matériaux photo-actifs contenant des molécules d'azobenzène. L'étude du diagramme de dispersion du réseau déformé a montré de fortes modifications qui se manifestent en particulier par une dissymétrie et une anisotropie dans le couplage des modes de la structure. Un travail de simulation approfondie et une étude détaillée en polarisation seront nécessaires pour comprendre en détail les propriétés de ces structures.

Bibliographie

- (1) Nusz, G. J.; Marinakos, S. M.; Curry, A. C.; Dahlin, A.; Höök, F.; Wax, A.; Chilkoti, A. Label-Free Plasmonic Detection of Biomolecular Binding by a Single Gold Nanorod. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (4), 984–989. <https://doi.org/10.1021/ac7017348>.
- (2) Scaffidi, J. P.; Gregas, M. K.; Seewaldt, V.; Vo-Dinh, T. SERS-Based Plasmonic Nanobiosensing in Single Living Cells. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393* (4), 1135–1141. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2521-y>.
- (3) Kabashin, A. V.; Evans, P.; Pastkovsky, S.; Hendren, W.; Wurtz, G. A.; Atkinson, R.; Pollard, R.; Podolskiy, V. A.; Zayats, A. V. Plasmonic Nanorod Metamaterials for Biosensing. *Nature Mater.* **2009**, *8* (11), 867–871. <https://doi.org/10.1038/nmat2546>.
- (4) Kravets, V. G.; Schedin, F.; Jalil, R.; Britnell, L.; Gorbachev, R. V.; Ansell, D.; Thackray, B.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Kabashin, A. V.; et al. Singular Phase Nano-Optics in Plasmonic Metamaterials for Label-Free Single-Molecule Detection. *Nature Mater.* **2013**, *12* (4), 304–309. <https://doi.org/10.1038/nmat3537>.
- (5) Song, C.; Li, F.; Guo, X.; Chen, W.; Dong, C.; Zhang, J.; Zhang, J.; Wang, L. Gold Nanostars for Cancer Cell-Targeted SERS-Imaging and NIR Light-Triggered Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) in the First and Second Biological Windows. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *7*, 2001–2008. <https://doi.org/10.1039/C9TB00061E>.
- (6) Onal, E. D.; Guven, K. Plasmonic Photothermal Therapy in Third and Fourth Biological Windows. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (1), 684–690. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10060>.
- (7) Chang, H.-H.; Murphy, C. J. Mini Gold Nanorods with Tunable Plasmonic Peaks beyond 1000 Nm. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (4), 1427–1435. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05310>.
- (8) Lechago, S.; García-Meca, C.; Griol, A.; Kovylyna, M.; Bellieres, L.; Martí, J. All-Silicon On-Chip Optical Nanoantennas as Efficient Interfaces for Plasmonic Devices. *ACS Photonics* **2019**, *6* (5), 1094–1099. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01596>.
- (9) Degiron, A.; Ebbesen, T. W. The Role of Localized Surface Plasmon Modes in the Enhanced Transmission of Periodic Subwavelength Apertures. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2005**, *7* (2), S90–S96. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/2/012>.
- (10) Kim, J. H.; Moyer, P. J. Thickness Effects on the Optical Transmission Characteristics of Small Hole Arrays on Thin Gold Films. *Opt. Express* **2006**, *14* (15), 6595. <https://doi.org/10.1364/OE.14.006595>.
- (11) Stolwijk, D.; Driessen, E. F. C.; Verschuuren, M. A.; 't Hooft, G. W.; van Exter, M. P.; de Dood, M. J. A. Enhanced Coupling of Plasmons in Hole Arrays with Periodic Dielectric Antennas. *Opt. Lett.* **2008**, *33* (4), 363. <https://doi.org/10.1364/OL.33.000363>.
- (12) Li, W.-D.; Hu, J.; Chou, S. Y. Extraordinary Light Transmission through Opaque Thin Metal Film with Subwavelength Holes Blocked by Metal Disks. *Opt. Express* **2011**, *19* (21), 21098. <https://doi.org/10.1364/OE.19.021098>.
- (13) Raether, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1988; Vol. 111. <https://doi.org/10.1007/BFb0048317>.
- (14) Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Wolff, P. A. Extraordinary Optical Transmission through Sub-Wavelength Hole Arrays. *Nature* **1998**, *391* (6668), 667–669. <https://doi.org/10.1038/35570>.
- (15) Bethe, H. A. Theory of Diffraction by Small Holes. *Phys. Rev.* **1944**, *66* (7–8), 163–182. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.66.163>.
- (16) Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*, Pergamon.; Oxford, 1980.

- (17) Degiron, A.; Lezec, H. J.; Yamamoto, N.; Ebbesen, T. W. Optical Transmission Properties of a Single Subwavelength Aperture in a Real Metal. *Optics Communications* **2004**, *239* (1–3), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.05.058>.
- (18) van der Molen, K. L.; Segerink, F. B.; van Hulst, N. F.; Kuipers, L. Influence of Hole Size on the Extraordinary Transmission through Subwavelength Hole Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (19), 4316. <https://doi.org/10.1063/1.1815379>.
- (19) He, S.; Cui, Y.; Ye, Y.; Zhang, P.; Jin, Y. Optical Nano-Antennas and Metamaterials. **2009**, *12* (12), 9.
- (20) Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Grupp, D. E.; Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J. Surface Plasmons Enhance Optical Transmission through Subwavelength Holes. *Physical Review B* **1998**, *58* (11), 6779–6782. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.6779>.
- (21) Wood, R. W. Anomalous Diffraction Gratings. *Phys. Rev.* **1935**, *48* (12), 928–936. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.928>.
- (22) Kitson, S. C.; Barnes, W. L.; Sambles, J. R. Full Photonic Band Gap for Surface Modes in the Visible. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (13), 2670–2673. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2670>.

Conclusions et perspectives

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons décrit les propriétés de photo-déformation de réseaux 2D de piliers d'azomatériau, et démontré la possible modulation induite sur les propriétés optiques des structures. Nous avons également montré qu'il est possible de réaliser, à partir de ces réseaux, des structures hybrides métal/diélectrique dont les propriétés optiques et plasmoniques peuvent également être ajustées en contrôlant la déformation photo-induite du matériau photo-actif.

Dans un premier temps, nous avons détaillé la méthode d'embossage assisté par solvant qui permet, à partir de tampons pré-moulés de PDMS, de réaliser des motifs de PMMA-DR1 aux géométries et dimensions variées, allant de la dizaine de microns à la centaine de nanomètres. **Le principal atout de cette méthode de fabrication réside dans le fait qu'elle est simple à mettre en œuvre et permet de reproduire fidèlement des motifs gravés sur silicium par lithographie.**

Appliquée à la réalisation des réseaux 2D de piliers de dimensions variées, nous avons montré que les propriétés de photo-migration du polymère sont conservées après la structuration. En effet, la méthode ne fait intervenir ni chauffage ni mise en pression, ce qui ne dégrade pas les composants organiques du matériau et n'impose pas de montage complexe pour aligner le tampon avec le substrat. L'étude des déformations sous irradiation des motifs de PMMA-DR1 a montré que la polarisation définit la direction du mouvement de la matrice. **Selon la géométrie d'éclairage (angle d'incidence et polarisation), il est possible d'observer des déformations symétriques ou asymétriques du motif. En incidence oblique et en polarisation p, la déformation photo-induite correspond à une inclinaison et un allongement du pilier dans la direction de la polarisation. Pour les piliers micrométriques, nous avons pu démontrer que l'inclinaison, issue d'une illumination en polarisation p, était réversible :** un éclairage en polarisation s d'un réseau de piliers courbés par une illumination préalable en polarisation p, permettait (de façon surprenante) de redresser la structure. Nous avons interprété cet effet comme une relaxation des contraintes initialement induites par l'illumination en p. Cependant, le nombre de cycles « déformation-régénération » avant d'atteindre la fatigue du matériau semble limité à une dizaine d'opérations. La fatigue observée provient potentiellement d'un alignement des molécules actives hors du plan de polarisation et d'une déformation plastique irréversible du matériau. Pour les structures submicroniques la réversibilité de la déformation semble compromise étant donné que le diamètre des cylindres est de l'ordre de grandeur de la profondeur d'absorption du PMMA-DR1 à 488 nm.

Nous avons ensuite cherché à coupler le réseau photo-actif avec un matériau non actif afin de bénéficier à la fois des propriétés de photo-structuration de l'un et des propriétés optiques de l'autre. Une fine couche d'or de quelques dizaines de nanomètres a été déposée sur les réseaux d'azomatériaux. La méthode d'évaporation sélectionnée pour réaliser la dépôt a permis de recouvrir uniquement le sommet et la base des piliers, en laissant les flancs découverts. Nous avons montré que ce mode de dépôt permet de conserver les propriétés de photo-migration des structures, la présence de métal limitant seulement la déformation au niveau du sommet des piliers. Dans le cas des structures nanométriques, l'illumination permet de décaler progressivement le sommet à côté du trou qui se situe en dessous à la base des piliers. Ces déformations, observées lorsque le métal

recouvre le polymère, semblent à nouveau difficilement atteignables par lithographie conventionnelles. Le dessin de motif par illumination semble donc prometteur pour réaliser de nouveaux motifs aux formes complexes.

Dans la partie suivante, l'étude de la transmission et de la diffraction du réseau de piliers micrométriques non métallisés a montré comment la déformation du réseau modulait ses propriétés optiques. Les interférences présentes dans le spectre de transmission disparaissent au fur et à mesure de la déformation. De plus, l'intensité des ordres de diffraction n'est plus équivalente pour les ordres +1 et -1 ce qui est une conséquence de la déformation dissymétrique des piliers. Enfin, la relative réversibilité de la déformation du motif a permis de récupérer les propriétés optiques initiales du réseau. Un léger décalage a cependant été observé entre les spectres de transmission avant et après un cycle de déformation, ce qui témoigne de la présence de phénomènes plastiques irréversibles lors de la photo-migration. **Ces études préliminaires sur les réseaux à base d'azobenzène ont montré que nous avons pu réaliser un système actif dont les propriétés optiques sont modulables par un signal lumineux extérieur.**

L'étude de l'évolution des propriétés optiques et plasmoniques des réseaux métallisés par déformation du motif a été présentée. Le premier cas présentait l'impact de la courbure des structures micrométriques sur la réflexion du réseau dans la gamme du visible. Comme dans le cas non métallisé, les interférences présentes sur les spectres de réflexion disparaissent au fur et à mesure de la déformation. En étudiant l'intensité des ordres de diffraction avant et après déformation, nous avons pu montrer que la courbure des structures, et donc le pivotement du sommet dans une direction privilégiée, permettait d'obtenir un effet de blase. L'énergie des différents ordres, dont l'ordre 0, est redirigée vers l'ordre de diffraction vers lequel pointent les structures. En jouant sur le temps d'illumination, il est possible de contrôler la déformation en temps réel pour favoriser à façon l'intensité d'un ordre plutôt que d'un autre. **La photo-stimulation du réseau permet ainsi de contrôler précisément les propriétés optiques de réflexion, en ajustant la forme des structures pour modifier leur interaction avec la lumière.**

L'étude en temps réel de l'évolution du motif de diffraction d'une lumière monochromatique au cours de la déformation a aussi montré qu'il était possible de suivre avec précision la vitesse de déformation des piliers au cours de l'illumination. En suivant les maxima d'intensité des différents ordres pointés successivement au cours de la courbure du motif, on peut remonter à l'angle d'inclinaison de la structure et donc à sa forme en temps réel. **Le suivi des propriétés optiques au cours de la déformation permettent donc à la fois de contrôler ces propriétés mais aussi la forme du motif.**

L'impact des déformations a aussi été mesuré sur les propriétés plasmoniques dans l'infrarouge pour les structures métallisées. Dans le cas des structures nanométriques, nous avons étudié le contrôle de la transmission extraordinaire des réseaux lors de la photo-déformation. Il a notamment été démontré que les couplages qui ont lieu entre les réseaux de pastilles d'or, *i.e* l'or sur le sommet des piliers, le réseau de trous dans la couche d'or, et les modes propagatifs, peuvent être modifiés selon la déformation des réseaux. Plus précisément, la déformation du réseau permet de modifier

continument les propriétés plasmoniques du système d'un état « réseaux de piliers » à un état « réseaux de trous », selon la position de la pastille d'or par rapport au trou à la base de la structure. **Le contrôle précis de ce « curseur » des propriétés entre deux états du système montre à nouveau le potentiel des azobenzènes dans la fabrication d'objets actifs aux propriétés modulables et ajustables à façon. Ici, nous avons montré que la transmission extraordinaire peut être ajustée en fonction de la position du sommet du plot par rapport au trou.**

A la suite de cette étude, plusieurs questions sont restées en suspens, et mériteraient sans doute d'être approfondies comme perspectives de ce travail.

Concernant la méthode de fabrication des réseaux, le contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité de la couche résiduelle apparaît encore comme une limite à la bonne reproductibilité. En effet, l'évacuation du solvant ainsi que le maintien en position du tampon pendant l'embossage sont des paramètres qui semblent critiques. Le perfectionnement de la technique implémentée au laboratoire au début de cette thèse permettrait de s'affranchir de ces limites. Une meilleure connaissance des mécanismes de fabrication des couches permettraient aussi d'améliorer la qualité de réplcation des motifs, notamment nanométriques.

Pour l'étude de l'évolution du spectre de transmission des structures micrométriques (1.5 μm de diamètre, 3 μm de période), le motif initial dont nous disposions au départ n'était pas optimisé pour l'étude des interférences. Il serait intéressant d'appliquer les mêmes procédés de fabrication à des réseaux dont le taux de remplissage des piliers serait supérieure pour maximiser les taux de modulations du spectre optique entre l'état « non-déformé » et l'état « déformé » de la structure. De plus, lorsque les modulations sont maximales, les interférences en condition destructives permettent d'éteindre complètement la transmission pour certaines longueurs d'onde. La modulation de ces conditions d'interférences permettrait par exemple de réaliser un filtre évolutif, ou porte optique, qui, selon la configuration des piliers, laisserait passer ou non la lumière. L'optimisation de la géométrie initiale des couches permettra ainsi l'obtention de modulations de signaux maximisées.

L'étude des déformations et leur utilisation dans le contrôle des propriétés optiques des réseaux s'est largement focalisée sur l'inclinaison ou le déplacement des piliers, provoquée par l'illumination en incidence oblique et polarisation p des flancs de piliers. La raison de ce choix est double. Tout d'abord, cette géométrie de déformation n'avait pas été explorée jusque-là et ensuite, pour les structures métallisées, c'est dans cette géométrie que les flancs « libres » des piliers sont accessibles à l'illumination. Cependant, une très grande diversité de déformations est réalisable.

En jouant par exemple sur la face d'illumination, par le substrat plutôt que par le dessus, on montre que l'on modifie drastiquement la nature de la déformation. Ceci est illustré dans la Figure 155 (et dans l'Annexe 8), où des piliers micrométriques sont soumis à un éclairage en polarisation p, à 45° d'incidence, soit par le dessus soit par le substrat. Dans le deuxième cas, la migration a majoritairement lieu au niveau de la base du pilier, ce qui entraîne un déplacement du pilier sur le côté, dans la direction de la polarisation.

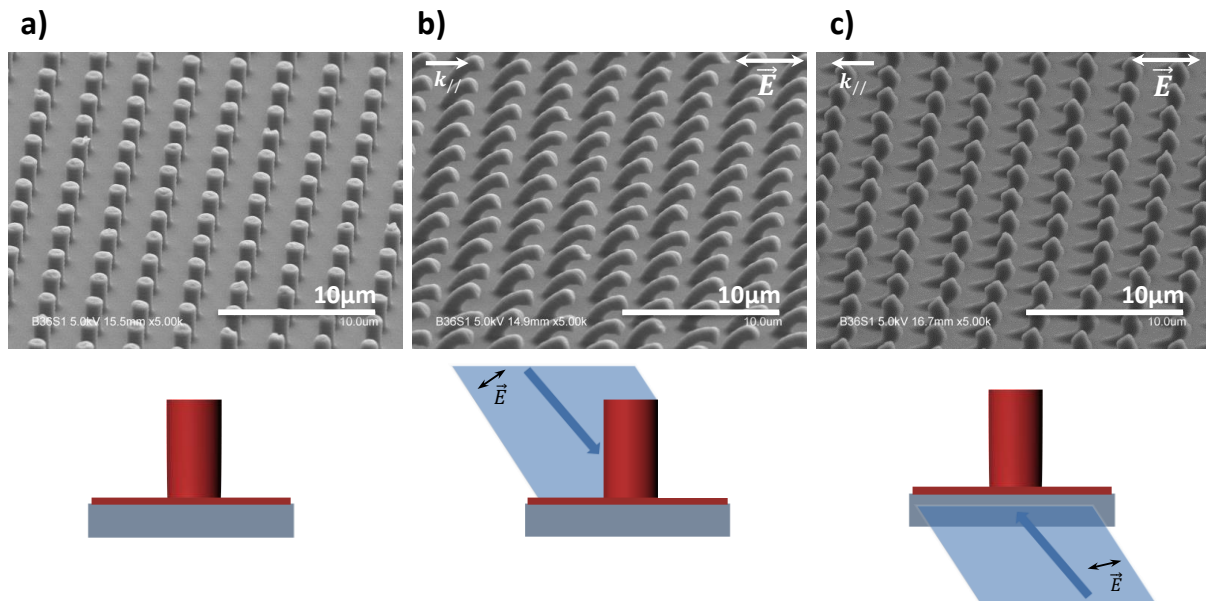


Figure 155 Images MEB d'un réseau de piliers de $1.2\mu\text{m}$ de diamètre, $3\mu\text{m}$ de période, $2.5\mu\text{m}$ de haut. (a) Avant déformation. (b) Après 10 min en polarisation p , par l'avant. (c) Après 30 min en polarisation p , par le substrat. $P = 4\text{mW}/\text{mm}^2$, $\theta_{inc} = 45^\circ$.

En jouant sur l'incidence du faisceau exciteur, il est aussi possible de favoriser la composante selon z de la polarisation. C'est le cas lorsqu'on éclaire des structures en incidence rasante par l'avant en polarisation p (Figure 156). Nous avons remarqué que, pour les structures nanométriques, ce type d'éclairage permet de générer une croissance selon l'axe z de pointes de PMMA-DR1, très certainement alimentée par la matière présente dans la couche résiduelle. Cette déformation atypique permet d'envisager la construction de réseaux de pointes très fines qui, une fois métallisées, pourrait rayonner localement un très fort champ. Il est à noter que la réalisation de ce type de structures par les techniques usuelles de lithographie et/ou croissance n'est pas triviale.

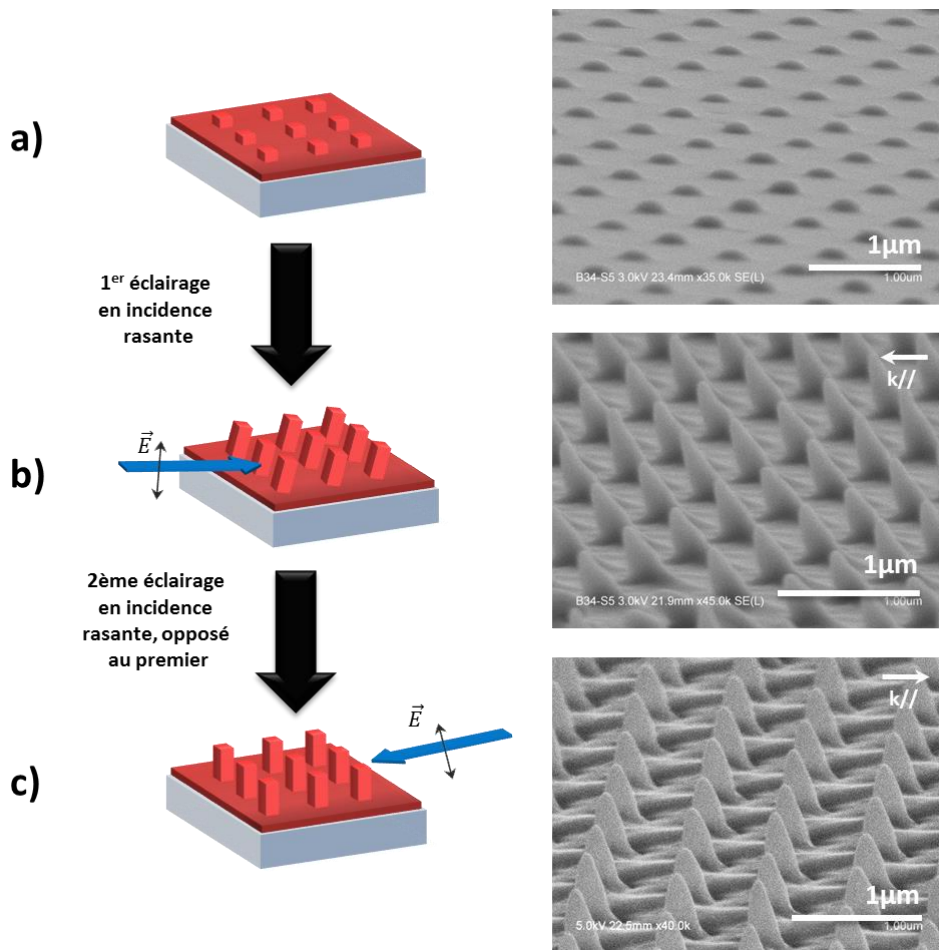


Figure 156 Schéma et image MEB de la croissance de nano piliers de $0.3\mu\text{m}$ de diamètre, $1\mu\text{m}$ de période et $0.1\mu\text{m}$ de hauteur par illumination en polarisation p rasante. (a) Piliers avant déformation. (b) Piliers après une déformation dans un sens. Les piliers ont grandi et sont légèrement orientés. (c) Un éclairage similaire mais dans la direction opposée permet de les réaligner. $P = 4\text{mW}/\text{mm}^2$, $\theta_{inc} = \pm 85^\circ$.

Un autre point que nous avons peu discuté est l'impact de l'or sur les déformations. En effet, l'irradiation par l'avant en polarisation p , conduit à une structuration courbe des piliers comme dans le cas non métallisé. Cependant, en face arrière, la déformation des structures est tout autre (Figure 157). L'or va limiter la déformation de la couche résiduelle et de la base des piliers. Ceci modifie les conditions de migration de la couche au niveau de la base du pilier, qui est la partie qui reçoit majoritairement la lumière en incidence par le bas. En fonction des composantes de la polarisation (*i.e* l'angle d'incidence), la déformation est plus ou moins perturbée. L'éclairage des piliers micrométriques à l'aide d'un prisme permet même de retrouver le comportement des structures nanométriques, c'est-à-dire le décalage du sommet recouvert d'or, lorsque l'incidence du faisceau est de 60° . Ces nouvelles propriétés de migration modifiées par le métal apparaissent comme tout à fait surprenantes. Le dépôt, sur la couche structurée d'azomatériaux, d'un matériau inactif, apparaît donc comme un outil intéressant d'ingénierie de la photo-déformation. Étudié ici dans le cas de l'or, il serait intéressant de l'appliquer avec d'autres matériaux comme par exemple des oxydes diélectriques (SiO_2 , ZnO ...).

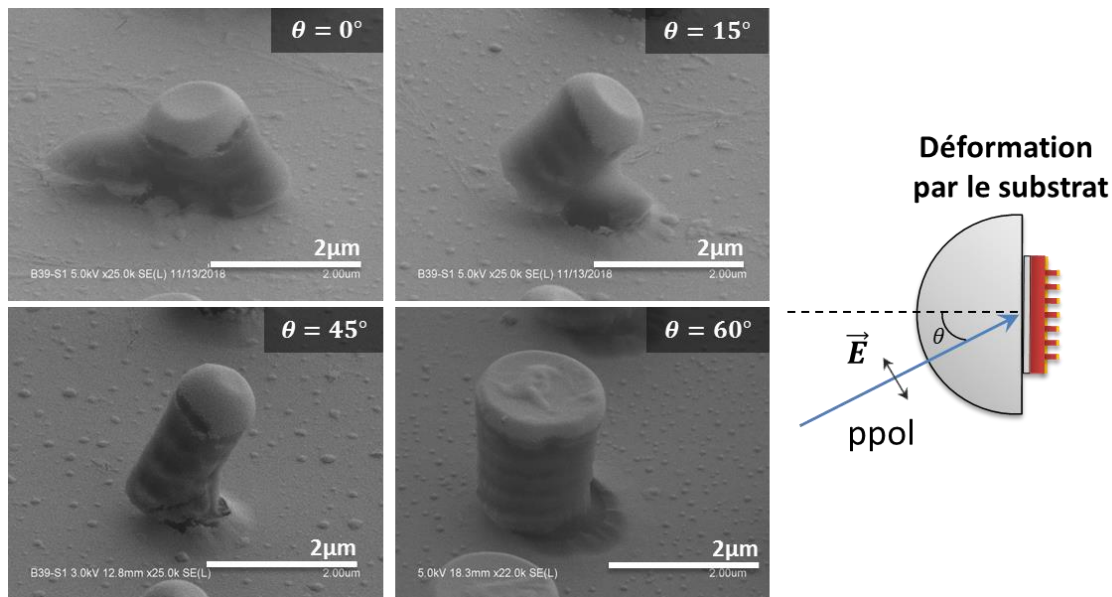


Figure 157 Image MEB d'un pilier de $1.2\mu\text{m}$ de diamètre, $3\mu\text{m}$ de période, $2.5\mu\text{m}$ de hauteur soumis à une déformation par l'arrière, en fonction de l'angle d'incidence, pour une polarisation p. $P = 20\text{mW}/\text{mm}^2$.

Enfin, des premiers résultats ont été obtenus concernant la déformation des réseaux par une série d'illumination autre que le cycle de réversibilité « p+s » pour complexifier le motif initial. Nous voulions par exemple tenter de relier les piliers entre eux, aux vues des déformations observées dans le chapitre 2, de façon à réaliser des motifs suspendus (Figure 158). Une première illumination, en incidence normale et en polarisation linéaire le long des axes du réseau, permet de connecter les piliers entre eux. Nous avons ensuite pu vérifier qu'il était possible de courber ces lignes par une polarisation p en incidence 45° . L'idée derrière cette expérience est ensuite de métalliser ces lignes pour réaliser des réseaux de micro- ou nano-lignes couplées et d'étudier leurs propriétés optiques et/ou électriques (spectroscopie d'impédance) en fonction de la photo-déformation des structures, i.e. en fonction de la modification de la distance et donc du couplage entre les pistes supérieures et inférieures. Des mesures d'impédance entre les plans des deux pistes en fonction de la déformation pourraient par exemple renseigner sur la possibilité de contrôler la capacité électrique de la structure. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous n'avons pas encore étudié la déformation d'un réseau connecté après métallisation.

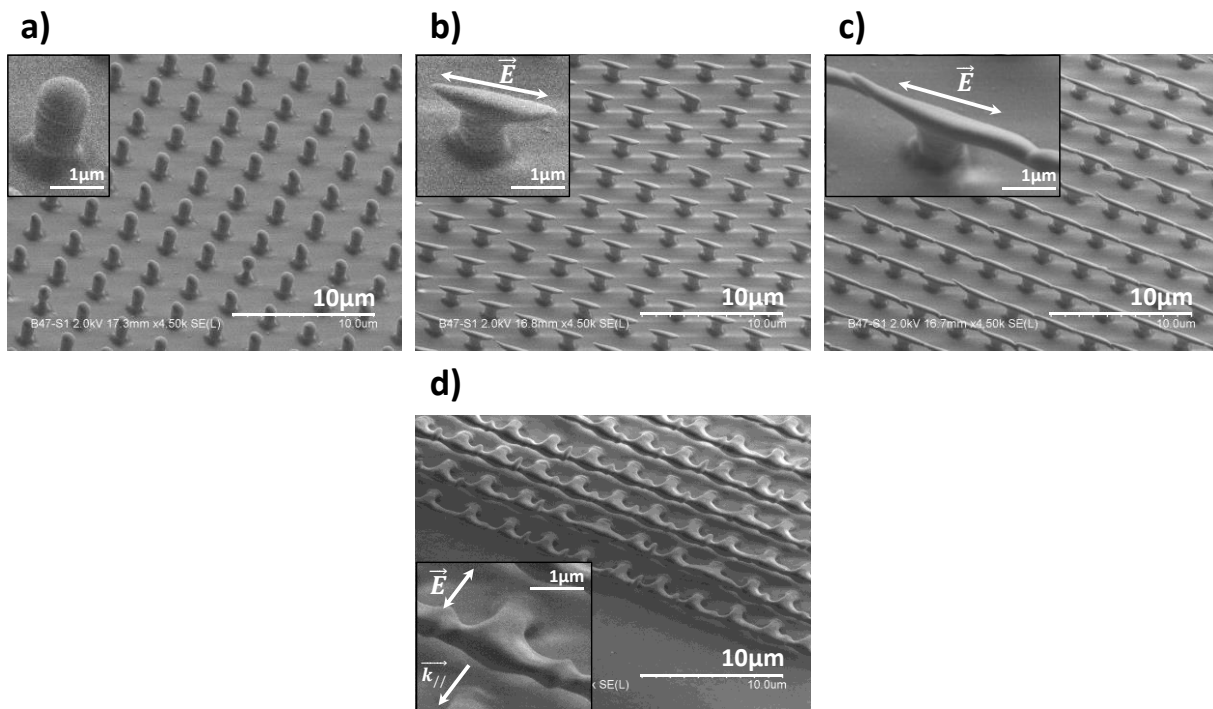
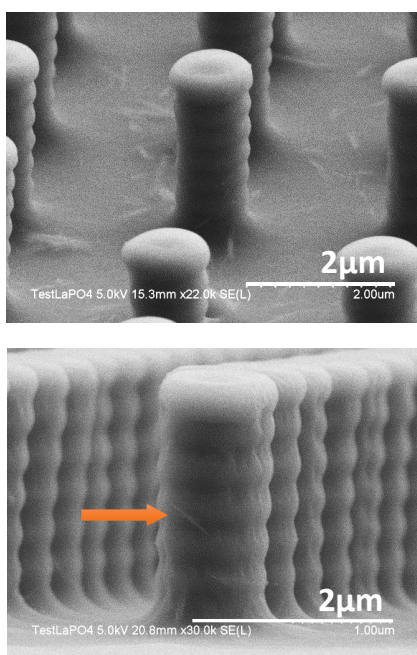


Figure 158 Image MEB d'un pilier de $1.2\mu\text{m}$ de diamètre, $3\mu\text{m}$ de période, $2.5\mu\text{m}$ de hauteur. (a) Avant déformation. (b) Après déformation en polarisation linéaire le long d'un des axes du réseau, en incidence normale. (c) Après une plusieurs minutes d'éclairage, les piliers finissent par se connectés. (d) Un éclairage en polarisation p en incidence oblique (ici 45°) permet de courber ces lignes créées artificiellement. $P = 2\text{mW}/\text{mm}^2$.

Une dernière perspective que nous pouvons mentionner est l'incorporation d'agents luminescents dans les couches d'azomatériaux. Le laboratoire PMC a développé depuis plusieurs années une forte expertise sur les nanoparticules luminescentes, comme par exemple des nano-bâtonnets de phosphate de lanthane dopés à l'euporium. L'étude de ces particules révèle que leur luminescence est fortement polarisée en lien avec l'anisotropie de forme et de structure cristalline des bâtonnets. Ces particules sont actuellement étudiées comme sonde d'orientation, l'analyse de la lumière d'émission en polarisation permettant de remonter à l'orientation spatiale des particules. Nous avons vu que les piliers d'azobenzène, au cours de leur illumination, se courbent dû à la migration de matière dans une direction spécifique. Il nous a paru intéressant d'essayer d'incorporer ces nano-bâtonnets au PMMA-DR1 pour voir si on pouvait suivre la migration de matière via leur signal de luminescence polarisée. Pour l'instant, nous avons simplement cherché à incorporer les bâtonnets dans des piliers, et à mesurer leur signal de luminescence (Figure 159).

a)



b)

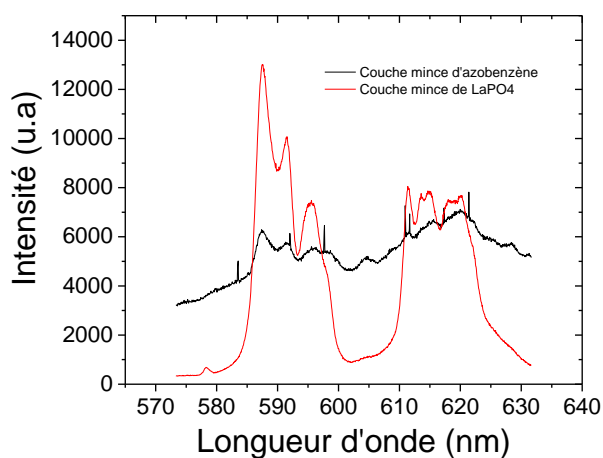


Figure 159 (a) Images MEB de piliers micrométriques contenant des nano-bâtonnets de LaPO₄:Eu (b) Spectre de luminescence d'une couche mince de nano-bâtonnets comparés à la luminescence de réseau de piliers d'azomatériau dopé aux nanoparticules.

Nous n'avons pas encore réussi à observer l'alignement de ces particules avec la migration des piliers. Il serait intéressant de contrôler le signal de luminescence de ces objets en contrôlant la forme des piliers. Par ailleurs, l'association des nanoparticules luminescentes avec nos couches à propriétés plasmoniques modulables apparaît comme une perspective attrayante. L'idée est de réaliser des couches plasmoniques métal-diélectrique dont la gamme d'absorption plasmonique coïncide avec le spectre d'absorption des nanoparticules. Le champ confiné par les structures plasmoniques périodiques permettrait d'exacerber l'émission des particules, et éventuellement de contrôler la direction de leur émission. On espère ensuite que la déformation du motif par la lumière puisse amplifier ou couper la luminescence de la couche, et que ceci soit idéalement réversible. Cette application constituerait une nouvelle preuve de la potentialité et de la versatilité des systèmes à base d'azobenzènes dans la réalisation d'objets optiquement ajustables.

Pour finir, nous mentionnerons que la déformation photo-induite des micro- et nano-piliers d'azomatériau est limitée de façon ultime par la décroissance des propriétés du matériau photoactif (liée au photo-blanchiment des molécules d'azobenzène). Toutes les déformations dont nous avons discutées dans ce manuscrit sont en fait loin de cette limite et si on illumine le matériau sur des temps très longs, des déformations spectaculaires peuvent être obtenues (Figure 160). Il reste donc encore beaucoup de travail.

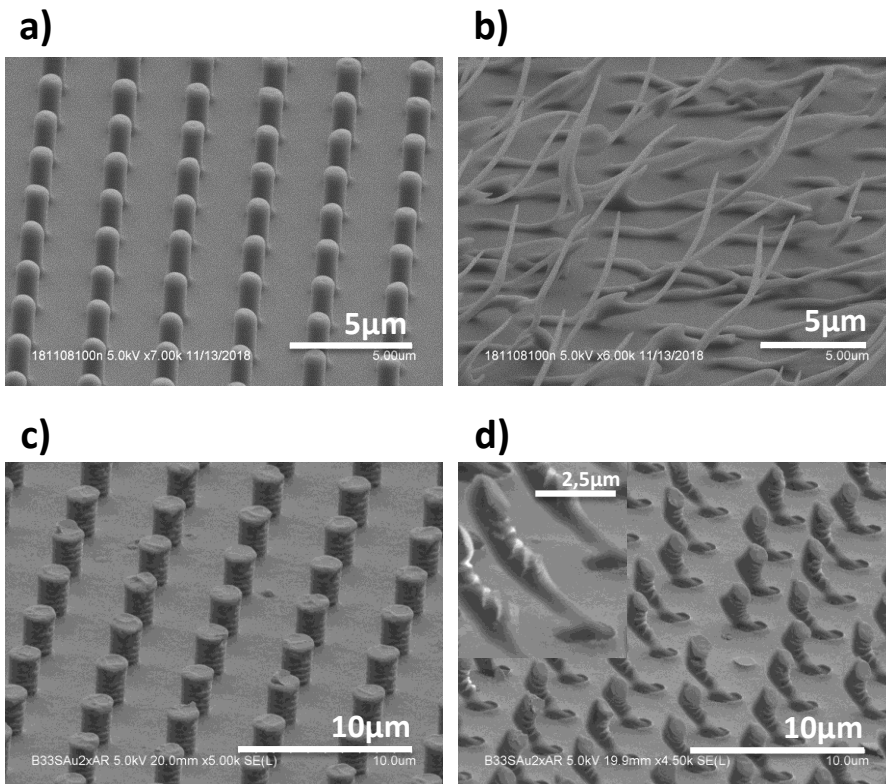


Figure 160 (a-b) Images MEB d'un réseau de piliers de $1.2\mu\text{m}$ de diamètre, $3\mu\text{m}$ de période, $2.5\mu\text{m}$ de haut. (a) Avant déformation. (b) Après 240 min en polarisation p , par l'avant. $P = 4\text{mW}.\text{mm}^2$, $\theta_{inc} = 45^\circ$. (c-d) Images MEB d'un réseau de piliers de mêmes dimensions, métallisé avec 50 nm d'or. (a) Avant déformation. (b) Après 300 min en polarisation p , par le substrat. $P = 20\text{mW}.\text{mm}^2$, $\theta_{inc} = 45^\circ$.

Annexes

Annexe 1. Fabrication des tampons de PDMS et répliation aux matrices photoactives.

La résine de Poly-diméthyl-Siloxane (PDMS), vendue par la Société MOMENTIVE, se décompose en deux liquides visqueux : le premier étant le monomère (A), le deuxième le durcissant (B). Le ratio typique de mélange entre les deux est de 10 :1 en masse.

Préparation du tampon de PDMS

Ce protocole permet de réaliser 2 tampons, pour 2 wafers de silicium :

- Nettoyer à l'éthanol puis sécher une boîte en plastique. Percer le bouchon de la boîte de quelques trous avec une aiguille grossière.

- Poser la boîte, sans bouchon, sur une balance. Tarer. Verser 25 g de monomères (A) de PDMS. Verser 2.5 g de durcissant (B). Mélanger pour bien homogénéiser (une grande quantité de bulle doit apparaître).

- Fermer le bouchon et déposer la boîte dans un dessiccateur. Tirer sous vide primaire jusqu'à disparition de toutes les bulles. (Attention à ne pas laisser trop longtemps sinon le mélange durci).

- Laver les wafers de silicium avec de l'acétone, puis de l'éthanol et enfin de l'eau.

- Si jamais les wafers ont besoin d'être retraités contre l'adhésion : les déposer dans une boîte en verre au préalable passée dans une étuve à 80° C pendant 30mins (pour limiter les résidus d'eau dedans), avec quelques gouttes de tri-méthyl-chloro-silane (TMCS). Chauffer la bouteille avec un *heatgun* à 80°C. Laisser 1h. Sortir les wafers.

- Déposer les wafers dans une boîte de pétri en plastique, nettoyée à l'éthanol.

- Verser doucement le mélange PDMS liquide dans la boîte de Pétri, mais pas directement sur les wafers. Il est important de ne pas générer de nouvelles bulles en versant le liquide. Verser jusqu'à avoir environ 1cm de hauteur de résine. Dans la boîte des wafers de silicium nanométriques, il peut être nécessaire de repasser le tout au dessiccateur sous vide pendant une petite heure. Ceci aide au moulage du PDMS.

- Déposer la boîte de pétri remplie dans une étuve à 70° C, toute la nuit.

Le lendemain :

- La résine est complètement réticulée. Avec un scalpel, décoller les bords de la résine de la boîte de pétri. Retirer le bloc entier de résine + wafers de la boîte de pétri. Retirer doucement les wafers de silicium en découpant autour le PDMS résiduel au scalpel. Rogner le surplus de PDMS pour avoir 2 tampons aux dimensions 1x1x1 cm³

Embossage en phase liquide des matrices photo-actives

Préparation de la solution de PMMA-DR1/N-méthyl-pyrrolidone (NMP) à 30mg/mL. Le PMMA-DR1 est un composé commercialisé sous forme de poudre, chez SigmaAldrich :

- Dans un pilulier, sous hotte à poudres, verser 15 mg de PMMA-DR1.
- Sous hotte à solvants : verser 500 μ L de NMP dans le pilulier. Agiter à l'aide d'un vortex jusqu'à dissolution complète de la poudre.
- Filtrer la solution avec un filtre spécial « petit volume » (1cm de diamètre), en nylon à 0.2 μ m.

Nettoyage des lames de verre :

- Découper une lame de microscope en 3 pour obtenir 3 substrats carrés (1x1 pouce²).
- Les nettoyer aux ultrasons pendant 15 min en 3 fois : un cycle acétone, un cycle éthanol, un cycle eau distillée. Bien sécher les lames.

Dépôt par embossage en liquide :

- Déposer une lame de verre dans une boîte de pétri en verre, l'attacher avec du scotch par exemple.
- Déposer une goutte de solution de NMP/PMMA-DR1 d'environ 10 μ L (utiliser un pipetman) sur la lame de verre
- Nettoyer le PDMS avec un morceau de scotch pour enlever toute trace de poussière.
- Déposer délicatement, et le plus droit possible, le tampon de PDMS sur la goutte, sans pression. Lorsqu'on lâche le PDMS, il est possible qu'il glisse sur la lame de verre car la NMP mouille bien le verre. Dans ce cas, réaliser un guide en aluminium pour figer le PDMS.
- Mettre à l'étuve à 60° C pendant la nuit.

PHOTO A FAIRE

Le lendemain :

- Retirer délicatement le PDMS de la couche séchée.
- Nettoyer le PDMS avec du scotch à nouveau.

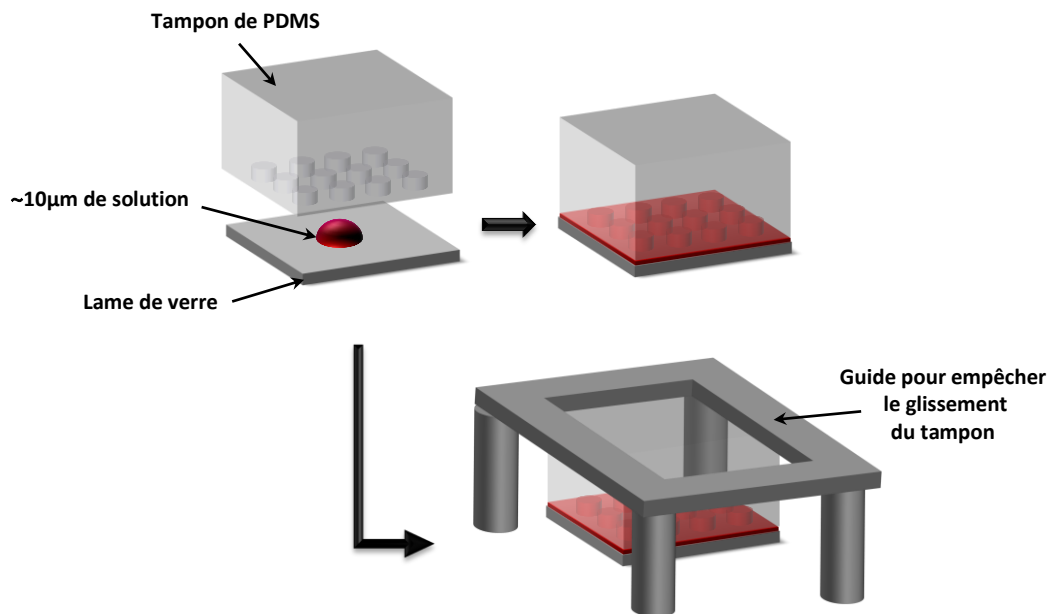


Figure 161 Schéma représentant le dépôt du tampon de PDMS sur une goutte de solution NMP-DR1 à 30mg/mL. Il est possible d'utiliser un guide pour éviter que le tampon ne glisse sur la lame de verre.

Annexe 2. Transfert de motifs atypiques sur des couches de PMMA-DR1 par embossage en phase liquide

Dans cette annexe, nous souhaitons présenter différents motifs que nous avons pu embosser avec succès par la méthode d'embossage en phase liquide. Ces motifs n'ont pas été exploités pendant ces travaux de thèse, mais peuvent faire l'objet d'études potentielles par la suite.

Les motifs de PMMA-DR1 présentés par la suite ont été réalisés selon le protocole standard présenté en Annexe 1. Une solution de PMMA-DR1 / NMP à 30mg/mL est préparée puis déposée sur un substrat de verre. Le tampon de PDMS répliqué du motif de silicium est ensuite déposé sur la goutte sans pression. Après 12h à l'étuve à 60° C, le PDMS est retiré et le motif est répliqué.

La Figure 162 présente la réplique d'un motif en damier micrométrique. La particularité du motif en damier est que le taux de remplissage des piliers est exactement de 0.5 : le motif représente une forme en bi-trapèze dont la surface supérieure est de 5µm de côté, pour un réseau de 10 µm de période. Cette propriété est très intéressante quand on veut regarder les interférences optiques produites entre le toit et le bas du plot, puisqu'un taux de remplissage de 0.5 permet d'avoir une modulation à 100% du signal optique (transmission, réflexion, voir **Chapitre 3 et 4**).

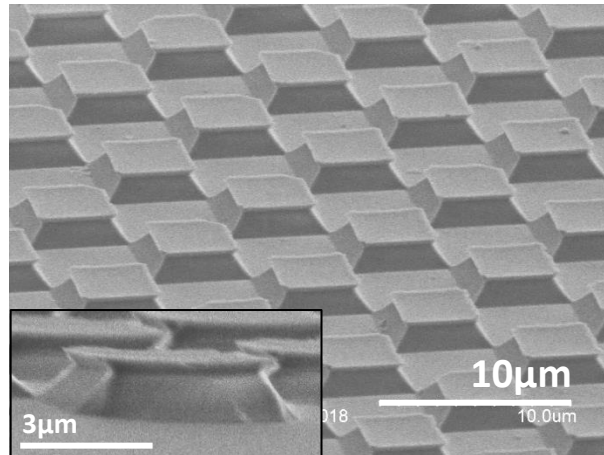


Figure 162 Image MEB d'un réseau de PMMA-DR1 sous la forme de damier, dont le motif consiste en un carré de 5 μm de côté, 2 μm de haut, avec un période de 10 μm .

Des motifs rectangulaires peuvent aussi être répliqués sur des matrices photo-actives. Nous avons pu embosser des réseaux à deux dimensions de rectangles micrométriques aux dimensions C2P10H2.5, ainsi que des lignes rectangulaires aux dimensions D1.2P3H2.5. Les lignes sont cependant beaucoup plus difficiles à réaliser, du fait du rapport d'aspect. Les lignes de PDMS plient sous leur propre poids et forment des « dimères », qui ne se répliquent pas sur le PMMA-DR1. La répllication n'est donc pas complète.

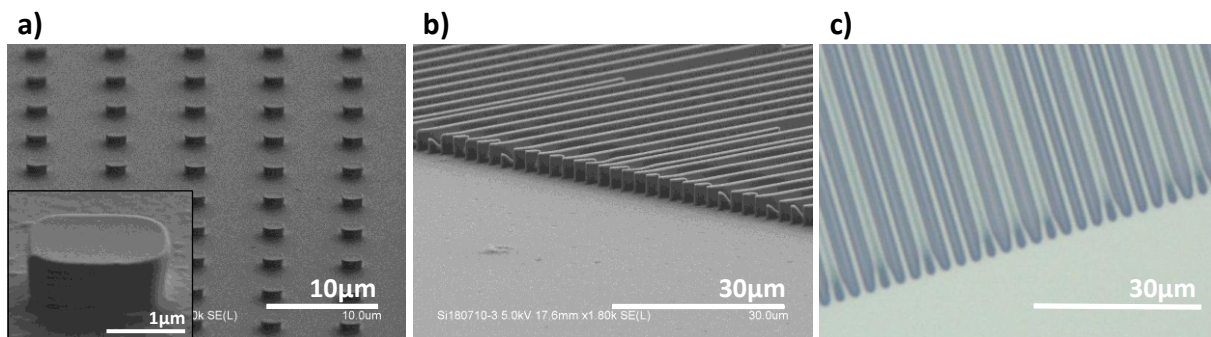


Figure 163 (a) Image MEB d'un réseau de piliers carrés aux dimensions C2P10H2.5. (b) Image MEB d'un réseau de lignes D1.2P3H2.5. A certains endroits, des lignes sont manquantes. Ceci provient de l'absence de répllication de (c) dimères de lignes formés sur le PDMS (microscope optique).

Annexe 3. Dépôt d'or par évaporation sous vide

Le dépôt d'or s'effectue grâce à un évaporateur sous vide secondaire. Le protocole qui suit sert à déposer une cinquantaine de nanomètre de métal sous la forme d'une couche mince, sur un substrat quelconque.

Mise en place de l'échantillon et du métal

Vérifier que tout soit éteint.

- Avant d'allumer la pompe primaire, vérifier que l'électrovanne de la pompe primaire soit en position descendu V8, pour que la pompe primaire soit reliée à la pompe secondaire. **Vérifier que la vanne tiroir verte est fermée.**

- Allumer la pompe primaire avec la vanne V1 en haut à gauche du panneau principal.

- Atteindre environ 15 min que la pompe primaire pompe assez sur la pompe à diffusion (= pompe secondaire).

- Allumer la pompe secondaire par la vanne V5.

- Remplir le réservoir d'azote liquide de la pompe secondaire. **La laisser chauffer pendant environ 30mn avant toute manipulation avec.**

- Ouvrir la vanne de connexion à l'azote, ouvrir l'azote pour casser le vide dans l'enceinte. Quand le vide est cassé, fermer l'azote et fermer la vanne de connexion.

- Soulever la partie supérieur de l'enceinte (=toit), le retourner et le poser sur le support en bois sur l'établie à côté. Y fixer son échantillon à l'aide des vis et plaquettes. Penser à placer l'échantillon entre le bord et le milieu de la plaque, pour qu'il soit au-dessus du creuset. Vérifier que l'échantillon est bien fixé.

- Enlever la cloche en verre. Attacher le creuset sur les bornes du générateur, dans l'enceinte. **Attention** : il faut serrer assez fort pour permettre le bon passage du courant (contact ohmique) et éviter que le creuset fonde sur les vices. Mais ne pas trop serrer les vices pour éviter de casser le creuset. Y déposer un fil d'or de 99.99% de pureté, d'environ 10 cm enrouler en boule. Ne pas mettre trop d'or au risque de faire déborder le métal en fusion du creuset.

- Remettre la cloche, les joints, puis le couvercle où est attaché l'échantillon. Tourner le couvercle de façon à ce que l'échantillon soit au-dessus du creuset. Penser à mettre le shutter au-dessus du creuset.

- Quand la pompe à diffusion est chaude, déplacer la vanne tiroir de la pompe primaire de la position basse V8 à la position haute V7. **Attention** : il faut d'abord passer par la position « milieu » avant d'atteindre la position haute. Faire en deux temps.

- La pompe primaire pompe maintenant sur l'enceinte en verre. Allumer la jauge de pression. Attendre que la pression diminue jusqu'à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Cela devrait prendre environ 5 min. S'il y a des fuites et que la pression ne descend pas assez, replacer la pompe primaire sur le pompage de la pompe à diffusion et régler la fuite. La pompe à diffusion ne doit pas rester plus de 5mn sans être pompée par la pompe primaire.

- A $3 \cdot 10^{-2}$ mbar, repasser la pompe primaire en pompage sur la pompe à diffusion, en basculant la vanne V7 en position basse V8.

- Ouvrir légèrement la vanne tiroir. La pression sur la jauge doit descendre fortement, puis se stabiliser. Quand elle s'est stabilisée, rouvrir un peu plus le tiroir. Procéder par petites itérations successives, jusqu'à ouverture complète du tiroir. Lorsque la pression mesurée par la jauge est plus basse que 10^{-2} mbar, éteindre la jauge de pression et allumer la jauge électronique de pression en dessous du tableau des vannes. Tourner le potentiomètre de réglage de courant jusqu'à ce que l'aiguille du courant atteigne 50 μ A. Si l'aiguille bouge, la rerégler jusqu'à la valeur consigne de 50 μ A.

- Lorsque la pression de la jauge électronique a atteint $25 \cdot 10^{-6}$ Torr, éteindre la jauge électronique.

- Il faut maintenant allumer le transformateur pour le chauffage du creuset. Pour commencer, tourner le potentiomètre du chauffage légèrement au-delà de sa position de 0%. Cela évite au transformateur de disjoncter. Allumer le transformateur (on entend un fort bruit quand il démarre). Commencer à tourner le potentiomètre pour vérifier que le courant passe dans le creuset. Si le courant n'augmente pas (mesure du courant à côté du potentiomètre) il peut s'agir d'un mauvais serrage du creuset. Dans un autre cas, il faut vérifier derrière l'évaporateur si le bras du transformateur est bien connecté à la bonne position du creuset (il y a deux positions pour le creuset, il y a une bascule derrière la machine pour passer d'une position à l'autre).

- Augmenter le courant progressivement. Le creuset doit rougir puis blanchir, signe de son échauffement. Allumer la balance à quartz, se placer en mode « 1000 Å » et faire un zéro. Lorsqu'on atteint une valeur de 8 ampères, le flux d'or se met en place.

- Relever le shutter au-dessus du creuset, refaire un zéro rapide de la balance à quartz, et lancer un chronomètre de 20 sec. A la fin des 20 sec, remettre le shutter et diminuer le courant progressivement jusqu'à 0 ampère. La balance à quartz doit indiquer 0.022 kÅ, ce qui correspond à 17 nm de dépôt d'or. En réalisant des cycles de dépôt de 20 sec, on évite à l'enceinte et à la balance à quartz de surchauffer.

- Rallumer la jauge électronique, et attendre que le vide revienne à $25 \cdot 10^{-6}$ Torr. Recommencer les cycles selon la quantité d'or voulue. Pour un dépôt de 50 nm, compter 3 cycles.

- A la fin du dernier cycle, éteindre le transformateur. Fermer la vanne tiroir. Ouvrir la vanne de connexion à l'azote et l'azote pour casser le vide. Récupérer son échantillon et le creuset avec l'or restant. **Attention** : le creuset est sûrement encore un peu chaud... Nettoyer la cloche de verre à l'acétone puis refermer l'enceinte. Pomper l'enceinte avec la pompe primaire pendant 5 min pour atteindre $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Repasser la pompe primaire sur le pompage de la pompe secondaire. Eteindre la pompe secondaire (V5 en position haute d'arrêt). On peut ensuite éteindre la pompe primaire en switchant la vanne V1 vers le haut. Une temporisation de 30 min se lance alors pour que la pompe continue de pomper sur la pompe secondaire. Après ce temps, la pompe primaire s'éteint automatiquement.

Annexe 4. Etude de la convergence de la simulation RCWA

La simulation RCWA permet de calculer les propriétés optiques macroscopiques des échantillons à partir de la résolution des équations de Maxwell. Les différents champs électromagnétiques qui

interviennent dans ces équations peuvent être décomposés en série de Fourier. En simulation, les nombres de termes que l'on prend doit être finis. Il est donc nécessaire de fixer ce nombre pour lancer la simulation. Plus le nombre de termes que l'on prend est grand, plus la description sera fine, mais plus le calcul sera long. En étudiant la convergence de la simulation en fonction du nombre d'ordres, on se fixe un nombre critique de terme de Fourier à choisir pour considérer la simulation comme robuste et fiable. Comme nous disposons de réseaux à deux dimensions, il est possible de choisir le nombre N_x d'ordre dans une direction du réseau (notée x) et un nombre N_y d'ordre dans la direction perpendiculaire (ici y). Par symétrie du motif de nos réseaux, on fixe $N_x = N_y$. Le nombre d'ordre total sera ainsi le produit $N = N_x N_y = N_x^2$.

Comme la Figure 164 le montre, la convergence du signal de transmission spéculaire à 760 nm d'un réseau de piliers de 1.2 μm de diamètre, 3 μm de période, 2.5 μm de hauteur au-dessus d'une couche résiduelle de PMMA-DR1 de 100 nm, est obtenue lorsque on considère un nombre $N_x = 10$ d'ordres.

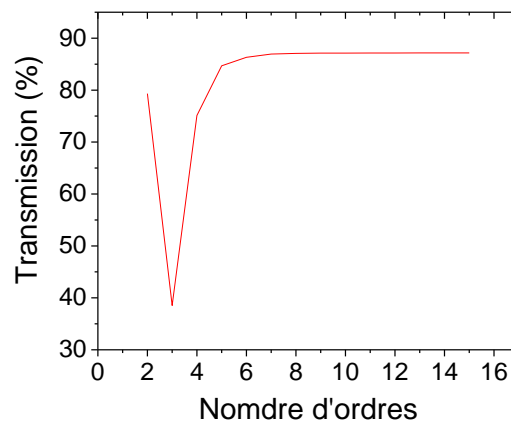


Figure 164 Evolution du signal de transmission spéculaire d'une lumière monochromatique à 760nm à travers un réseau de piliers de 1.2 μm de diamètre, 3 μm de période, 2.5 μm de haut, au-dessus d'une couche résiduelle d'azomatériaux de 100 nm.

Annexe 5. Démonstration de la relation de blase

Nous souhaitons ici démontrer la relation entre l'angle de blase et la longueur d'onde accentuée par le réseau en échelettes. Pour cela, on considère un réseau blasé d'un angle α par rapport au plan du réseau.

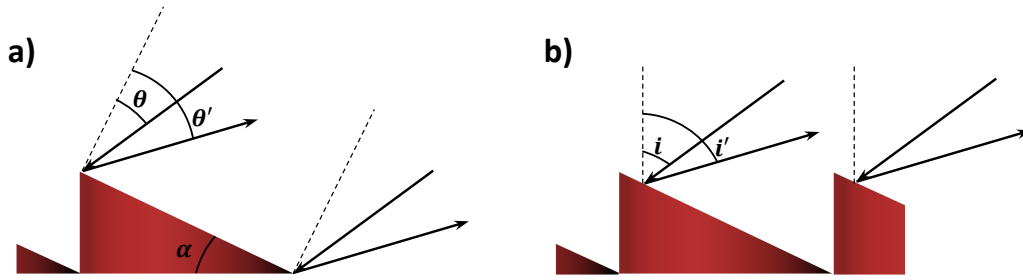


Figure 165 Schéma d'un faisceau incident et sa réflexion sur un réseau blasé d'un angle α . (a) Notation des angles selon la normale à la facette du réseau. (b) Notation des angles selon la normale du réseau.

Un faisceau incident avec un angle θ , est réfléchi sur le réseau avec un angle θ' . Ces angles sont pris par rapport à la normale au réseau. On note i et i' les angles entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par rapport à la normale à la facette du motif, respectivement. On a ainsi $i = \theta - \alpha$, et $i' = \theta - \alpha'$.

La différence de marche entre les deux bords de la facette s'écrit :

$$\delta_1 = p. (\sin(i) + \sin(i')) \tag{X}$$

avec p la période du réseau.

Cette différence est nulle lorsque $i = -i'$, ce qui correspond à la direction de réflexion de la lumière sur la plan de la facette. Les maxima de diffraction se présenteront dans les directions données par $\delta_1 = K_1\lambda$, i.e pour des angles θ' tel que :

$$\sin(i') = \frac{K_1\lambda}{p} - \sin(i) \tag{XI}$$

La différence de marches entre deux facettes successives du réseau s'écrit elle :

$$\delta_2 = p. (\sin(\theta) + \sin(\theta')) \tag{XII}$$

On a de la même façon les maxima de diffraction du réseau donnés $\delta_2 = K_2\lambda$ avec :

$$\sin(\theta') = \frac{K_2\lambda}{p} - \sin(\theta) \tag{XIII}$$

Pour l'ordre $K_2 = 0$, on obtient le maximum principal, qui correspond à la direction $\theta = -\theta'$.

Il est possible de faire coïncider le maximum principal de diffraction de la facette avec un maximum d'interférence d'ordre K_2 non nul. La condition $i = -i'$ s'écrit aussi $\theta' = 2\alpha - \theta$. En injectant cette relation dans l'équation (XIII), on obtient :

$$\cos(i) = \cos(\theta - \alpha) = \frac{K_2 \lambda}{2a \sin(\alpha)}$$

(XIV)

Annexe 6. Description de la forme courbée des structures en simulation RCWA

Le programme informatique de simulation RCWA requiert de dessiner la structure à simuler sous la forme d'une série de tranches. Lorsque le pilier est déformé, la nouvelle géométrie du motif est complexe et difficilement modélisable par une découpe simple. Nous présentons ici la façon dont nous avons procédé pour décrire au mieux la forme inclinée que nous avons injectée dans la simulation.

La structure est découpée en deux parties : un tronc et un sommet incliné. Le tronc du pilier correspond à un empilement vertical de 130 cylindres de 17 nm d'épaisseur chacun (Figure 166). Chaque cylindre est décalé horizontalement de son voisin d'une quantité Δx , pour rendre compte de la déformation. Nous avons fixé la migration horizontale totale de la structure à $\Delta = 1.5 \mu\text{m}$.

De cette façon, en partant du cylindre le plus haut du tronc ($n=0$), décalé de $1.5 \mu\text{m}$ du cylindre le plus bas, le centre du cylindre numéro n est décalée d'une quantité Δ_n qui suit la relation suivante :

$$\Delta_n = \Delta - \frac{\Delta * \sqrt{n}}{\sqrt{n_{tot}}} = \Delta(1 - \sqrt{n/n_{tot}})$$

avec n_{tot} le nombre de tranches totales dans le tronc de la structure, ici 130 tranches.

Concernant le sommet du pilier, nous avons décidé de le modéliser par une série de carrés disposés en escalier, dont l'inclinaison totale est de 15° . La surface des carrés est la même que celle des cylindres précédents, de façon à conserver le taux de remplissage initiale des structures.

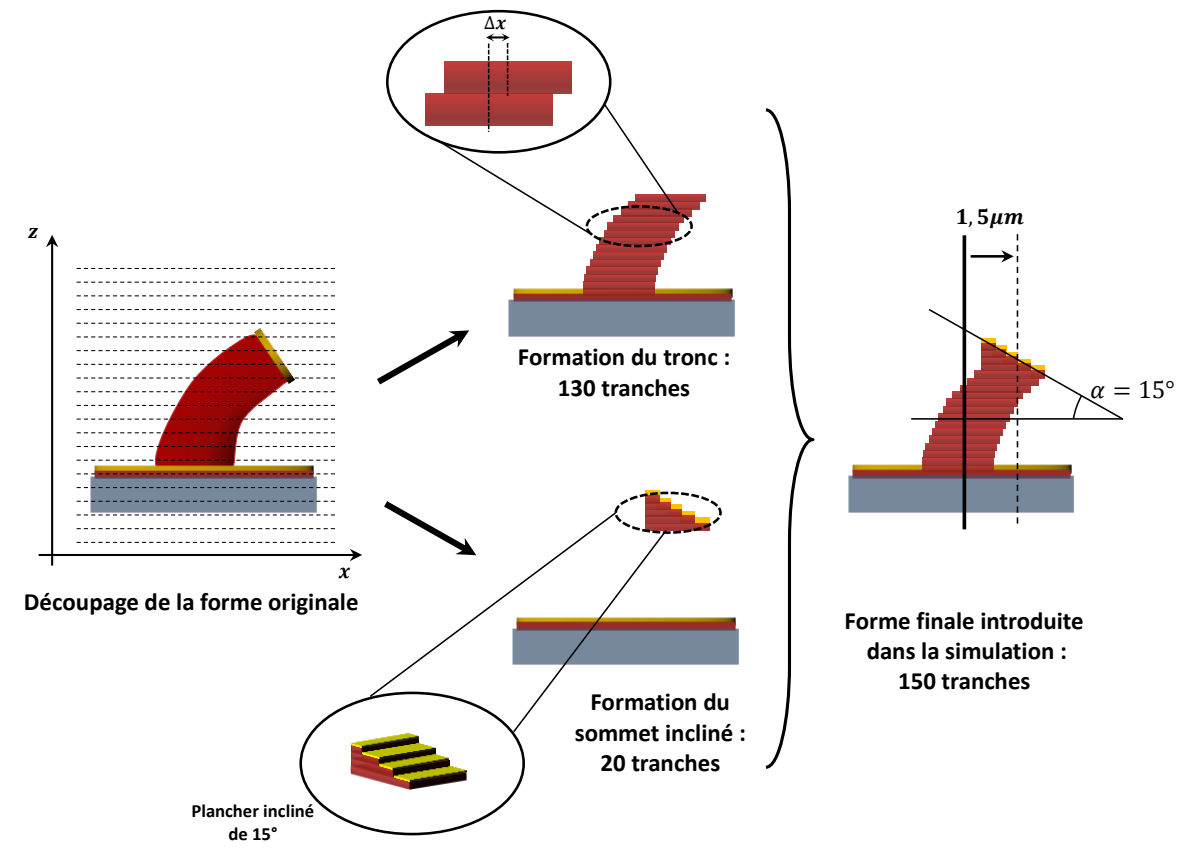


Figure 166 Schéma récapitulatif de la modélisation de la structure inclinée après photo-déformation en polarisation p.

Annexe 7. Mesure de l'intensité des tâches de diffraction en lumière monochromatique

La caméra CCD 16 bits filme l'écran sur lequel sont projetés les tâches de diffraction à la cadence de 2 images par seconde. Les images du film représentent une série de points blancs plus ou moins intenses, correspondant aux ordres de diffractions. L'ordre 0, beaucoup plus intense que les autres ordres, est bloqué grâce à un miroir.

Chaque image de l'enregistrement est analysée par la fonction « ROI manager » du logiciel ImageJ : on entoure chacune des tâches de diffraction par une aire circulaire où sera intégrée l'intensité totale. Cette intensité est ensuite soustraite à l'intensité intégrée lorsque le laser à 635nm est éteint, pour enlever l'de fond. Le procédé est ensuite appliqué à toutes les images, pour obtenir l'évolution de l'intensité des tâches au cours de la déformation du réseau.

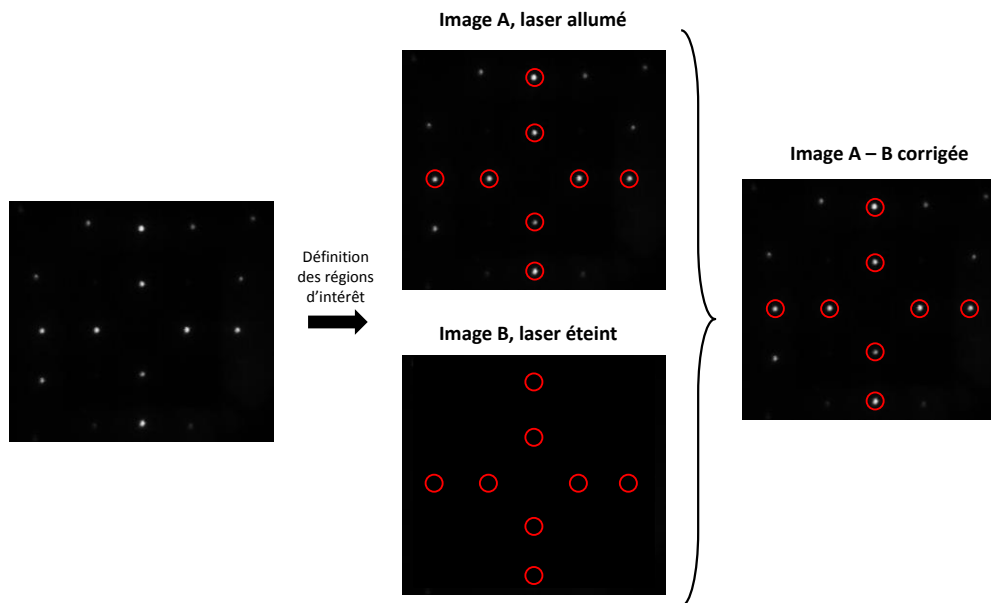


Figure 167 Procédé de traitement des images de la caméra CDD. Chaque tâche de diffraction est délimitée par une aire où est intégrée l'intensité enregistrée par la caméra. On soustrait ensuite le fond noir pour obtenir l'image corrigée. Ce processus est ensuite appliqué à toutes les images du film réalisé durant la déformation du motif du réseau.

Annexe 8. Déformation en face arrière des réseaux microniques et nanométriques

La déformation du motif d'un réseau dépend de la polarisation de la lumière, de l'incidence, mais va aussi dépendre de la face d'éclairage. En éclairant les piliers par le dessus, nous avons vu que l'on favorisait la déformation du toit et des flancs de la structures. L'illumination par le substrat va favoriser des déplacements au niveau de la base du pilier, puisqu'elle sera la première zone à absorber la lumière. Une condition nécessaire pour que la base de la structure soit photo-excitée est que la couche résiduelle sous-jacente doit être fine. Dans le cas contraire, toute la lumière est absorbée avant de pouvoir atteindre le pilier. Nous avons réalisé l'illumination par l'arrière de piliers de $1.2 \mu\text{m}$ de diamètre, $3 \mu\text{m}$ de période, $2.5 \mu\text{m}$ de hauteur, avec une puissance de $20 \text{ mW} \cdot \text{mm}^2$ pendant 10 min, en polarisation p, pour deux incidences : 15° et 45° . La puissance a été augmentée par rapport aux illuminations par le dessus ($20 \text{ mW} \cdot \text{mm}^2$). Les observations au MEB sont présentées dans la Figure 168.

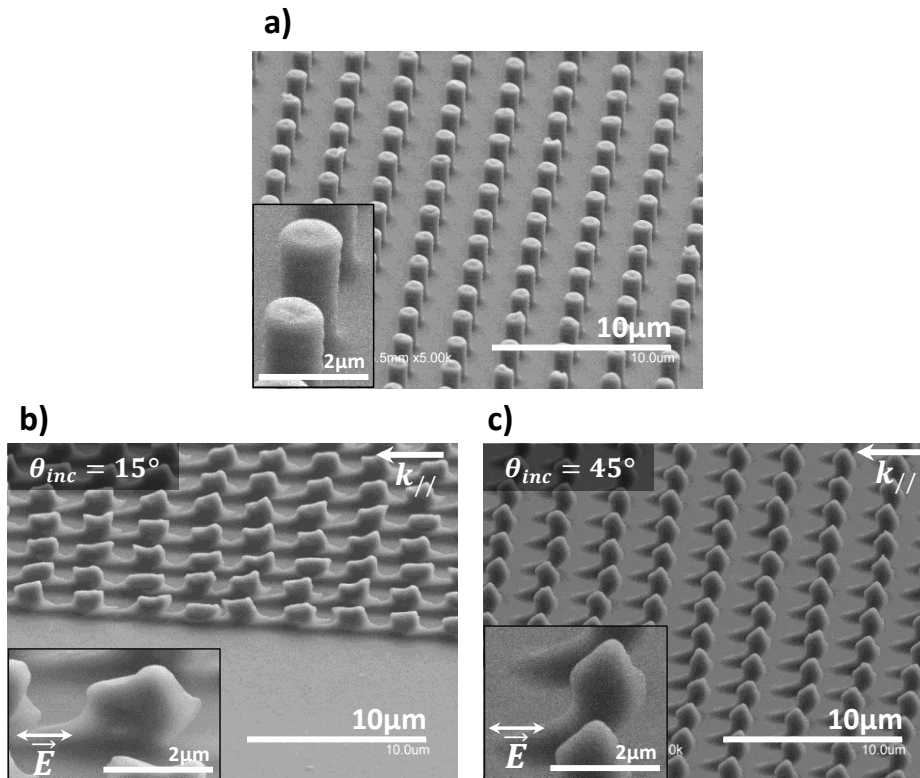


Figure 168 Images MEB d'un réseau de piliers D1.2P3H2.5. (a) Avant déformation. (b-c) Après illumination en polarisation p , par l'arrière, avec une puissance de 20 mW.mm^2 pendant 10 min, en incidence à 15° (b) et à 45° (c).

Lorsque l'incidence du faisceau est faible, la majeure partie de la composante de la polarisation est sa composante parallèle à la surface de l'échantillon. Ainsi, le pilier de retrouver tiré par sa base, ce qui étale la structure. On remarque que le sens de l'étirement est opposé à celui de l'incidence du faisceau. Ce résultat, en accord avec les précédents travaux de thèse, s'explique en considérant que la matière ne peut migrer que dans un espace vide. La direction de la polarisation autorise la matière à migrer dans deux sens (Figure 169). En éclairage par l'arrière, la matière peut soit migrer vers la couche résiduelle, soit dans l'air. Dans le premier cas, cela entraînerait une compression de la matière, ce qui n'est énergétiquement que très peu favorable. La seconde situation est donc favorisée par le système, ce qui crée cet étirement de la base du pilier dans le sens opposé à l'incidence.

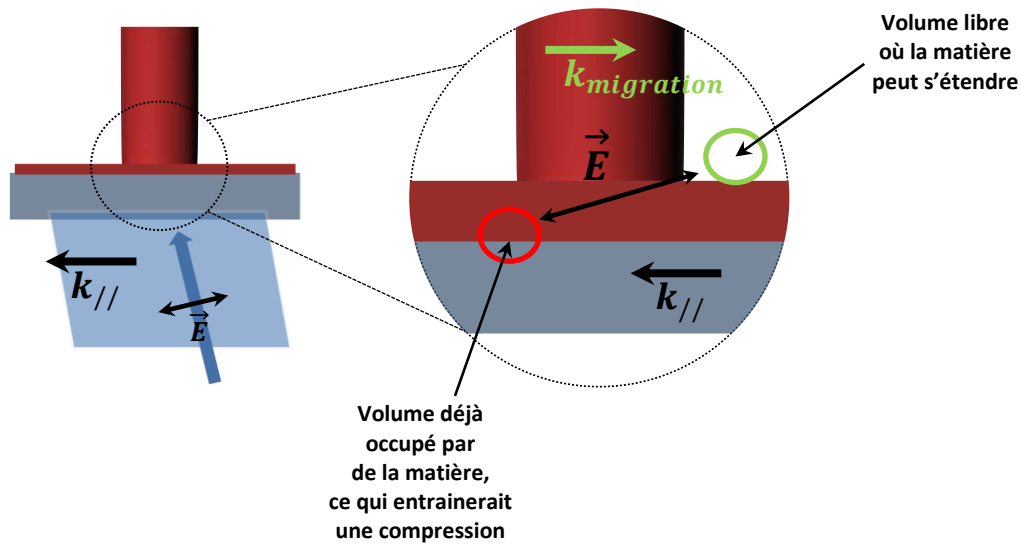


Figure 169 Schéma de la déformation d'un pilier en illumination par le substrat. La direction de la polarisation autorise deux sens de migration pour la base du pilier. L'une d'entre elle pointe vers le substrat, qui force la matière à se contraindre en compression. La seconde permet la migration dans un espace vide, qui est favorisée.

Quand on augmente l'incidence du faisceau, la composante selon z de la polarisation devient comparable à celle parallèle à la surface de l'échantillon. L'illumination du pilier dans cette géométrie entraîne un moins grand étirement selon x , au profit d'une elongation verticale. La déformation résultante est une courbure inversée du pilier. La pointe présente à droite des piliers, visible sur les inserts, nous laisse penser qu'une partie du faisceau traverse la couche résiduelle pour frapper le flanc du pilier du côté d'où vient la lumière et participer à l'étirement dans la direction de la polarisation.

Ce comportement en incidence à 45° , avec une migration à la fois verticale et horizontale, ce confirme lorsqu'on regarde la déformation de piliers carrés de $5 \mu\text{m}$ de côté, $2.5 \mu\text{m}$ de hauteur. La sortie du LASER que l'on utilise est un faisceau gaussien d'environ 1 mm de diamètre, ce qui veut dire que la puissance varie selon une distribution gaussienne, du milieu du faisceau à son extrémité. Nous avons donc assez à différentes doses d'éclairage pour le même échantillon, ce qui permet de suivre l'histoire de la déformation. La Figure 170 présente l'évolution de la déformation du réseau de piliers carrés, pour une puissance de $20 \text{ mW} \cdot \text{mm}^2$, après 10 min d'illumination en polarisation p à 45° .

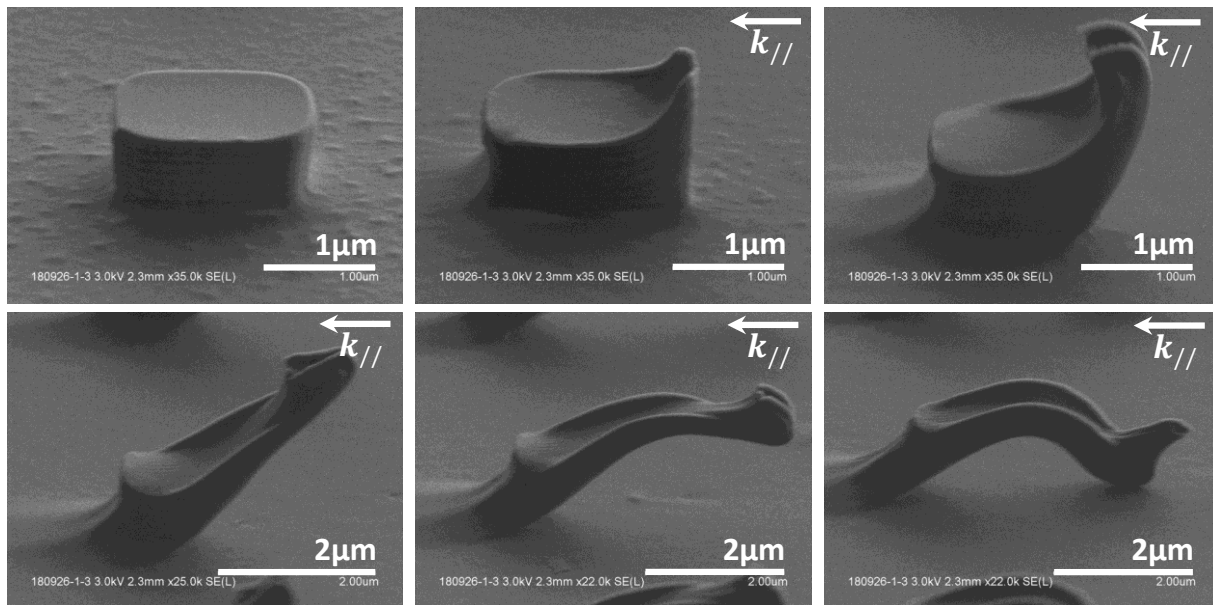


Figure 170 Images MEB d'un réseau de carrés de $5\ \mu\text{m}$ de côté, $2.5\ \mu\text{m}$ de hauteur ($20\ \mu\text{m}$ de période) sous illumination en polarisation p , en incidence par l'arrière à 45° , pour une puissance de $20\ \text{mW}\cdot\text{mm}^2$, pendant 10 min. Les images sont prises avec une distance entre chacune d'environ $80\ \mu\text{m}$.

L'illumination du pilier par le côté droit, depuis le substrat, génère une forte déformation du flanc éclairé. La composante selon z de la polarisation permet un allongement vertical, tandis que la composante planaire étire la pointe formée. Lorsque la déformation a entraîné une masse de matière comparable à la masse non déformée restante du pilier, elle entraîne tout le pilier avec elle par effet d'inertie. Dans le cas des carrés de $5\ \mu\text{m}$, les volumes de matière déplacés devenant importants, nous observons que le poids de la pointe fini par forcée cette dernière à retrouver la couche résiduelle. Une seconde pointe semble se former sur la dernière image, ce qui nous laisse penser que l'on peut continuer la déformation.

Titre: Etude de couches structurées à base d'azopolymères pour l'optique diffractive et plasmonique photo-modulable.

Mots clés : azobenzène, azomatériaux, réseaux, photo-déformation, photonique, plasmonique, modulable.

La photoisomérisation de la molécule d'azobenzène entre ses formes *trans* et *cis* génère un travail mécanique qui peut déformer la matrice solide environnante et provoquer un déplacement de matière. Il est en particulier possible de contrôler optiquement la formation de motifs de taille micro- et nanométrique à la surface d'un matériau de type polymère ou verre. Ces phénomènes ont été étudiés en détails ces dernières années et de nombreuses approches ont été proposées pour réaliser des dispositifs ajustables qui exploitent les propriétés photomécaniques des azomatériaux.

L'objectif de ce doctorat était de réaliser des réseaux de micro- et nanostructures hybrides métal/diélectrique contenant des matériaux à base de dérivés d'azobenzène, et d'étudier, d'une part, la réponse photomécanique de ces structures et, d'autre part, la variation des propriétés optiques des réseaux associée à la photo-déformation des structures.

La première partie de ce travail consiste au développement d'une méthode de structuration de polymères photo-actifs à base d'azobenzène en réseaux de piliers par embossage en voie liquide. L'étude des déformations des micro- et nanostructures induites par photo-stimulation montre en particulier que les déformations sont dirigées par la polarisation de la lumière et que certaines déformations peuvent être réversibles. Les propriétés optiques (diffraction, transmission) des réseaux actifs sont alors ajustables en fonction de la déformation du motif.

Dans un second temps, les motifs d'azo-matériaux sont recouverts par une fine couche d'or d'une dizaine de nanomètres. Il a été montré que les propriétés photomécaniques de l'azomatériau sont conservées malgré la métallisation. Dans la gamme du spectre visible, les interférences présentes dans le spectre de réflexion sont annulées par la déformation du motif du réseau. En lumière infrarouge, cette déformation permet de modifier les conditions de couplages entre les modes localisés et les modes propagatifs présents dans la structure métallisée. Le contrôle de la forme des motifs qui composent le réseau permet donc de moduler avec précision les propriétés optiques et plasmoniques du système hybride.

Title: Study of azobenzene-containing structured films for tunable photonic and plasmonic systems.

Keywords: azobenzene, azomaterial, gratings, photo-deformation, photonic, plasmonic, tunability.

Trans-cis photo-isomerization of azobenzene units generates mechanical work on its hosting matrix, allowing matter migration inside. This property allows to optically pattern micro and nanometric structures at the surface of azobenzene-containing materials (polymer, glass). Such phenomena were widely investigated and exploited to produce tunable devices exploiting photo-mechanical properties of azobenzene molecules.

The purposes of this thesis were to fabricate metal-dielectric azobenzene-containing micro and nanostructured gratings and study the evolution of their optical and plasmonic properties under light stimulation.

First, we developed a structuration method inspired from solvent-assisted nanoimprint lithography to generate 2D azobenzene-gratings of pillars. Type and direction of the deformation induced in the structures were directly associated with the stimulation light polarization. Reversibility of the deformation was observed for a certain type of illumination cycle. Modification of the optical properties (transmission, diffraction) was investigated during the deformation of the pillars.

Then, gratings were covered with tens of nanometers of gold. Metallization did not affect the deformation of the structures. Study in the visible range shows that interferences in the reflection spectra vanish during the photo-deformation. In the infrared domain, the deformation leads to a strong modification of the plasmonic properties, enhancing particular plasmonic modes in favor of others. Control of the grating pillars shape allows a precise tunability of optical and plasmonic properties of the hybrid device.

