

THÈSE DE DOCTORAT

SORBONNE UNIVERSITÉ

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Nanotexturation de couches de métaux nobles par chimie douce

Par Maxime Gayrard

Thèse de doctorat de Chimie des Matériaux

Dirigée par Marco Faustini et Laurence Rozes

Soutenue le 14 décembre 2021 devant un jury composé de :

Mme. Glenna Drisko	Chargée de recherche, Université de Bordeaux	Rapporteure
Mme. Sophie Senani	Ingénieure recherche et développement, Safran	Rapporteure
M. David Grosso	Professeur, Université d'Aix-Marseille	Examineur
M. Christophe Sinturel	Professeur, Université d'Orléans	Examineur
M. Marco Faustini	Maître de Conférence, Sorbonne Université	Directeur de thèse
Mme. Laurence Rozes	Professeure, Sorbonne Université	Co-directrice de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Remerciements

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : La texturation métallique	7
1) Approche Top-Down	7
1.1) Lithographie avec masque.....	10
1.2) Lithographie d'écriture directe	16
1.3) Lithographie « molding » ou réplcation	20
2) Approche Bottom-Up	25
2.1) Lithographie colloïdale	25
2.2) Lithographie par copolymères à bloc	27
3) Approche Top-Down/Bottom-Up.....	31
4) Conclusion	32
5) Références Bibliographiques.....	34
Chapitre 2 : Le procédé sol-gel.....	39
Partie A.....	39
1) La chimie Sol-Gel	39
2) Chimie sol-gel des métaux nobles.....	42
3) Agent structurant.....	46
4) Dépôt liquide chimique par dip coating	48
5) Dépôt par auto-assemblage induit par évaporation.....	50
6) Monocouches d'oxyde nanotexturée	52
7) Conclusion	55
Partie B : Nano-impression directe de couches sol-gel.....	56
1) Généralités	56
2) UV NIL.....	59
3) Thermal NIL.....	63
4) Soft NIL.....	65
5) Conclusion	68
6) Références bibliographiques.....	70
Chapitre 3 : Nanostructuration directe de films de métaux nobles par carbo-réduction de copolymères à blocs	79
1) Introduction.....	80
1.1) Contexte	80
1.2) Notre stratégie	81

2)	Résultats et discussion	83
2.1)	Mécanisme de réduction.....	83
2.2)	Evolution structurale	88
2.3)	Texturation par copolymère à bloc	95
2.4)	Lithographie par nano-impression douce	96
2.5)	Production catalytique d'hydrogène et intégration dans des réacteurs microfluidiques	99
3)	Conclusions.....	101
4)	Matériels et méthodes.....	102
4.1)	Produit chimique	102
4.2)	Préparation des films.....	102
4.3)	Nanoimpression douce.....	103
4.5)	DRX in situ.....	104
4.6)	Ellipsomètre IR <i>in situ</i>	104
4.7)	GI-SAXS/WAXS <i>in situ</i>	104
4.8)	Microscopie électronique à balayage	105
4.9)	Génération H ₂	105
5)	Références bibliographiques.....	106
Chapitre 4 : Approches alternatives		113
Partie A : Micro et Nanotexturation assistées par lithographie aux rayons X (DXRL).....		113
1)	État de l'art et hypothèses	114
2)	Le procédé DXRL.....	116
3)	Évolution structurale induite par l'exposition aux rayons X.....	118
4)	Changement de solubilité et développement.....	122
5)	Réduction par traitement thermique (H ₂ /Ar)	124
6)	Conclusion	127
7)	Procédé expérimental	127
7.1)	Produits chimique.....	127
7.2)	Préparation des films.....	127
7.3)	GI-SAXS/WAXS.....	128
7.4)	Deep X ray lithography	128
7.5)	Microscopie électronique à balayage	128
Partie B : Réduction localisée directe sur PDMS		129
1)	Première approche : mécano-chimie	129
2)	PDMS réducteur	133
3)	Conclusion	137

4) Matériels et méthodes.....	138
4.1) PDMS.....	138
4.2) Micrographie électronique à balayage	138
5) Références bibliographiques.....	139
Chapitre 5 : Oxydes de métaux nobles : application pour la gravure chimique	145
1) Introduction.....	145
2) Résultats et discussion	149
2.1) Lithographie par nanoimpression douce (Soft nanoimprinting lithography)	149
2.2) Lithographie micellaire de copolymère à bloc	161
3) Conclusions et perspectives	164
4) Partie expérimentale.....	166
4.1) Produits utilisés	166
4.2) Nanoimpression douce.....	166
4.3) Lithographie copolymère à bloc.....	167
4.4) Solution de gravure	167
5) ANNEXE	168
6) Références Bibliographiques.....	170
Conclusion générale	177

Introduction générale

Introduction Générale

La fabrication de nanostructures métalliques sous forme de films minces est un processus clé pour le développement de dispositifs dans de nombreux domaines. Par exemple, les nanostructures métalliques peuvent être utilisées (i) comme contact électrique en électronique, (ii) pour développer des nano-antennes sur des surfaces plasmoniques, (iii) comme masques pour la gravure en nanofabrication, (iv) pour fabriquer des dispositifs de stockage de données magnétiques ou (v) pour le développement de surfaces catalytiques. La capacité de structurer les matériaux à l'échelle nanométrique est donc d'une importance capitale, car la réduction de la taille des caractéristiques entraîne une modification des propriétés des matériaux et/ou une augmentation des performances des dispositifs. **La structuration des métaux à l'échelle nanométrique est un défi** et cela est encore plus vrai pour les substrats flexibles. Cependant, la fabrication de composants électroniques, chimiques et photoniques sur des substrats flexibles, étirables, non planaires et biocompatibles peut ouvrir la voie à la prochaine génération de dispositifs avancés présentant de nouvelles fonctionnalités. Par exemple, les circuits électroniques et photoniques sur des substrats flexibles et biocompatibles peuvent être enroulés autour de surfaces courbes, ce qui permet l'intégration directe de systèmes de capteurs dans le corps humain. Très récemment, le premier brevet de smartphone pliable a été enregistré, ouvrant ainsi la voie à cette nouvelle génération d'appareils. De même, les substrats polymères étirables peuvent conduire à des matériaux optiques actifs. Dans le même temps, de nouveaux défis technologiques doivent être relevés. La fabrication de ces dispositifs doit être basée sur des méthodes de traitement en solution (solution-processing), comme pour les matériaux organiques dans le domaine de l'« électronique imprimée ». Les protocoles existants pour fabriquer des nanostructures métalliques n'ont pu être démontrés qu'à une résolution limitée ou à petite échelle. Ces techniques impliquent généralement de multiples étapes (telles que le transfert de motifs) qui sont difficiles à réaliser sur des substrats non plans ; elles ne sont pas compatibles avec un traitement continu "roll-to-roll" et/ou impliquent l'utilisation de produits chimiques (des résines et des solvants organiques) non compatibles avec les substrats à base de polymères.

En revanche, les approches "**chimie douce**" sont déjà bien établies pour fabriquer et **structurer des oxydes et des hybrides à l'échelle nanométrique** via le procédé « sol-gel » à basse température. **L'objectif principal de ce travail est d'étendre les approches de "chimie douce" à la formation de métaux nobles** (et aussi de leurs oxydes) à des températures

modérées. Cela permettrait le développement d'approches directes de structuration des métaux basées sur l'auto-assemblage ou sur des techniques lithographiques (nano-impression ou lithographie par rayons X). Plus particulièrement, dans cette thèse nous allons nous intéresser à la famille des métaux nobles (groupe du platine) à savoir le ruthénium, le rhodium, l'iridium et l'or. Ces éléments présentent des propriétés intéressantes comme la résistance à la corrosion, conductivité électrique, stabilité thermique et chimique, etc.

Cette thèse sera divisée en **trois parties**. La première partie sera axée sur un **état de l'art** de la texturation métallique et la texturation de couches sol-gel. La seconde partie sera axée sur les résultats sur la **texturation métallique par chimie douce** que nous avons obtenus au cours de cette thèse. Enfin la dernière partie sera consacrée à l'application des **oxydes de métaux nobles** pour la lithographie.

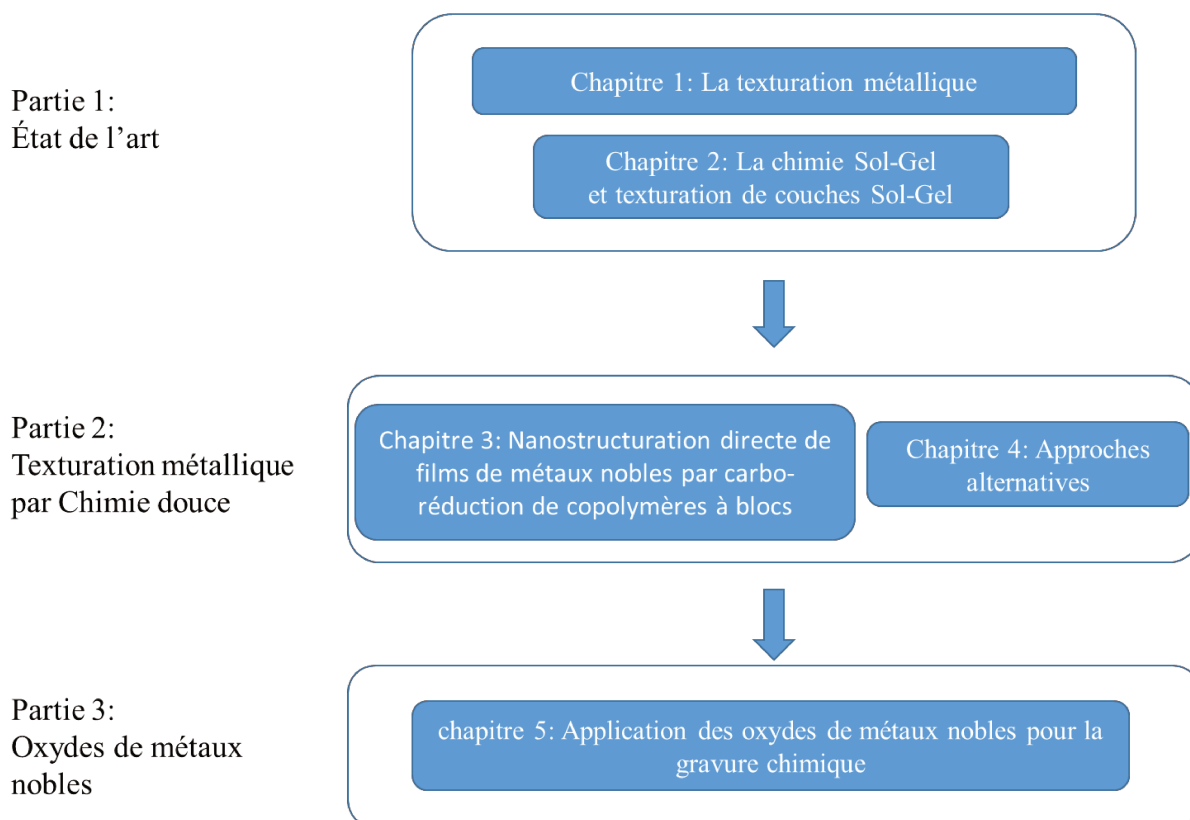


Figure 1: Schéma du déroulement de cette thèse.

Le premier chapitre présentera dans un premier temps un état de l'art sur la texturation métallique à la fois sur des substrats rigides et souples en présentant un large panel de technique. Le second chapitre portera sur les grands principes de la chimie sol-gel ainsi que la texturation de couches sol-gel. Ces chapitres nous permettront de mieux comprendre le choix des techniques que nous avons utilisées.

La deuxième partie comprend deux chapitres. Le troisième chapitre sera consacré à la première approche, la réduction des xérogels de métaux nobles par carboréduction. Nous démontrerons ici comment un processus similaire au sol-gel peut être développé pour obtenir des couches métalliques à l'échelle nanométrique par différentes techniques lithographiques. En particulier, une étude mécanistique approfondie sera présentée. Deux autres approches alternatives seront présentées dans le chapitre quatre. Les approches, plus exploratoires, que nous présenterons seront dans un premier temps la technique de Deep X Ray Lithography (DXRL), la seconde approche concernera la réduction direct d'or sur substrat flexible de PDMS.

Le dernier chapitre sera dédié à l'application d'oxydes de métaux nobles pour la gravure chimique. Dans ce chapitre, nous démontrerons comment des oxydes préparés par chimie douce peuvent remplacer les métaux dans la nanofabrication.

Puis une conclusion générale et les perspectives envisagées seront présentées.

Chapitre 1 :

La texturation métallique

Chapitre 1 : La texturation métallique

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la texturation (patterning) de matériaux métalliques et les différentes techniques utilisées pour la réaliser. De nombreux exemples de structuration de matériaux métalliques ont été rapportés dans la littérature. Dans ce chapitre, les exemples sélectionnés dans la littérature ont été divisés en fonction de l'approche utilisée pour la texturation : soit dans un premier temps via une approche dite top-down (approche descendante ou procédés de lithographie), puis dans une deuxième partie via une approche dite bottom-up (approche ascendante ou par auto-assemblage) La troisième partie sera consacrée aux techniques qui impliquent une combinaison de ces deux approches. Pour chaque technique un exemple de texturation métallique sur substrat polymère/flexible sera traité.

1) Approche Top-Down

L'approche Top-Down est un processus qui, à partir d'un "bloc" de matière brute, le transforme par étape en augmentant la complexité de l'ensemble et permettant d'obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette approche regroupe différents types de lithographies comme la photolithographie UV, la nano-impression ou encore la dip-pen lithography. Cette approche Top-Down permet d'obtenir des objets allant du millimètre au nanomètre. Ces différentes techniques de lithographie sont regroupées suivant trois classes illustrées sur la figure 1¹ :

- La lithographie avec masque (lithographie UV, lithographie aux rayons X, lithographie visible)
- Lithographie d'écriture directe (lithographie électronique, lithographie dip-pen et lithographie faisceau d'ions focalisés)
- Lithographie « molding » (lithographie par nano-impression, impression micro-contact...)

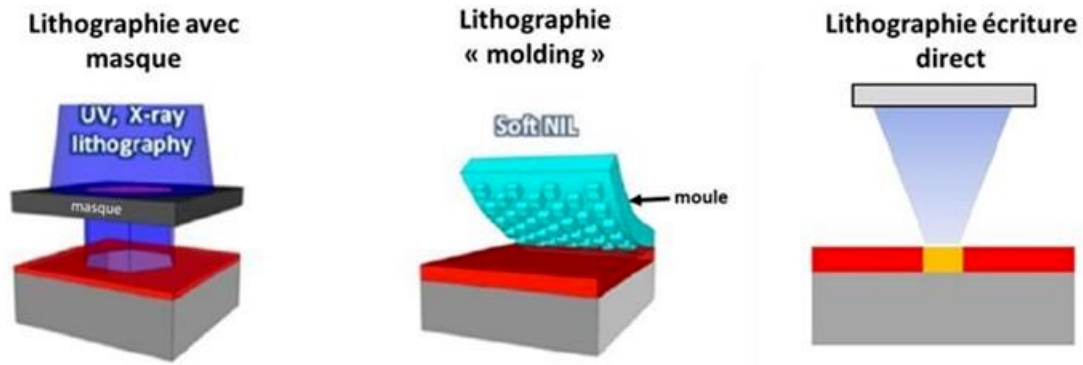


Figure 2: Classification des différents procédés de lithographie¹.

Ces processus seront examinés en détail dans les sections suivantes. Mais avant cela, il convient de faire une distinction importante lorsqu'on parle de lithographie sur des métaux.

En ce qui concerne les métaux, dans un **procédé de texturation classique, le métal n'est pas structuré directement, mais une couche de polymère sacrificielle est utilisée** : le procédé s'appelle "**lift-off**". Cette approche indirecte nécessite plusieurs étapes de fabrication qui peuvent être illustrées ci-après (Figure 3) dans le cas de la lithographie optique. Le procédé de lithographie optique est le procédé le plus utilisé en électronique.

La première étape consiste à texturer une résine de polymère par l'exposition aux rayons UV à travers un masque. La résine est un matériau qui présente un changement de solubilité lorsqu'il est exposé aux rayons UV. Elle peut être positive ou négative. Si elle est positive, celle-ci se dissout après rayonnement. Si elle est négative, celle-ci réticule sous le rayonnement. Cela permet une dissolution sélective de la zone exposée ou non exposée et la formation de motifs à la surface. (Figure 3).

Après le processus de lithographie, la seconde étape consiste à déposer le métal par exemple par pulvérisation cathodique (sputtering) sur toute la surface. Enfin, la troisième étape est une étape de dissolution qui permet de dissoudre la résine couverte par le métal et permet d'obtenir le matériau final (Figure 4).

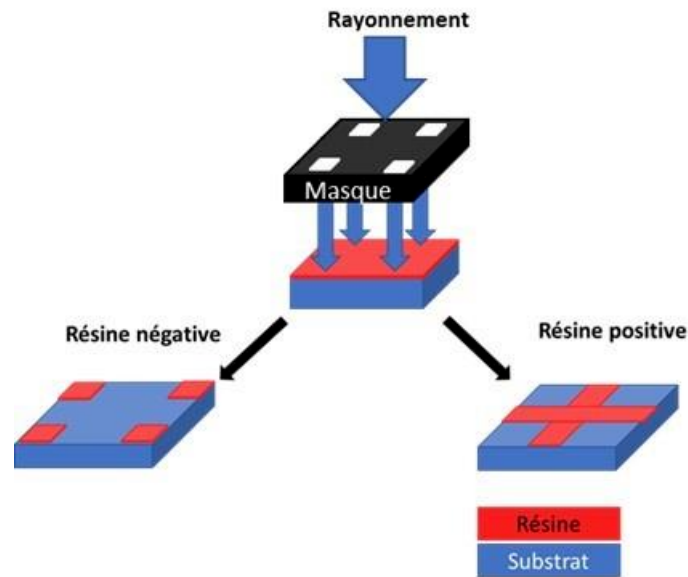


Figure 3: Procédé général lithographie avec une résine positive ou négative.

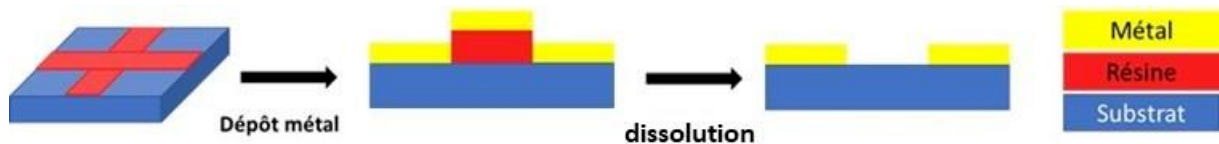


Figure 4: Procédé général lithographie avec résine positive (étape 2 et 3).

La photolithographie est bien adaptée à la réalisation de motifs métalliques de taille micrométrique. La fabrication de nanostructures métalliques par "lift-off" est également utilisée pour la fabrication de nanostructures métalliques, notamment par lithographie par faisceau d'électrons (un exemple plus détaillé sera présenté plus loin). Ce processus en plusieurs étapes nécessite généralement des étapes supplémentaires dans le cas de techniques de structuration à grande échelle et à faible coût telles que la lithographie par nano-impresion.

Cattoni et al² ont utilisé la nano-impresion pour fabriquer des nanocavités plasmoniques. La Figure 5 montre le procédé de fabrication utilisé. Dans un premier temps ils ont déposé une couche de polymère (PMMA (Polyméthacrylate de méthyle)) (résine) qu'ils ont imprimée à l'aide d'un moule en PDMS (poly(diméthylsiloxane)). La seconde étape consiste à graver par gravure ionique réactive la couche résiduelle de résine et le PMMA dessous. Pour la troisième étape, une couche métallique (ici de l'or) est déposée, il reste une dernière étape de dissolution qui permet d'obtenir le matériau final. Le procédé "lift-off" multi-étape est actuellement le plus utilisé. Par opposition à ce procédé, récemment, il y a eu de gros

efforts pour développer des approches de lithographie directe pour former un matériau métallique sans résine sacrificielle.

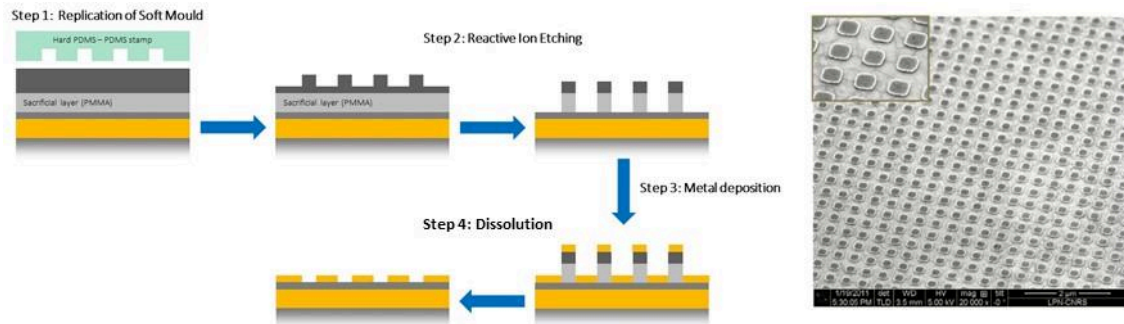


Figure 5: Processus de fabrication de nanocavités d'or².

Dans ce cas, la texturation se fait directement avec le métal ou les précurseurs métalliques. Cette approche permet de réduire le nombre d'étape, un avantage critique du point de vue applicatif. Dans les exemples rapportés dans la littérature, les principaux métaux utilisés sont l'or^{2,3}, l'argent⁴, le platine⁵ et le palladium⁶. Dans les prochaines sections, nous allons nous intéresser aux différents types de procédés de lithographie (avec masque, direct et molding) pour la texturation directe des métaux.

1.1) Lithographie avec masque

La lithographie avec masque comprend toutes les techniques de lithographie optique (appelée aussi photolithographie) (UV, visible et rayons X). Avec cette technique le domaine de longueur d'onde exploité est vaste et varié. Pour réaliser la photolithographie, un masque est appliqué pour laisser passer ou non le rayonnement sur une résine photosensible (Figure 6). Dans un processus idéal, le rayonnement passant est alors uniforme sur la résine photosensible. Celle-ci va réagir sous l'effet du rayonnement. Comme nous l'avons vu précédemment il existe deux types de résine. La résine positive va devenir soluble sous l'effet du rayonnement tandis qu'une résine négative va devenir insoluble après exposition. La résolution de cette technique est limitée par la diffraction due au masque. La limite de résolution R est définie comme la taille du plus petit objet qui peut être fabriqué et s'exprime par la formule :

$$R = \sqrt{\lambda(g + e)}$$

Avec : λ = longueur d'onde e = épaisseur g =distance entre le masque et la résine

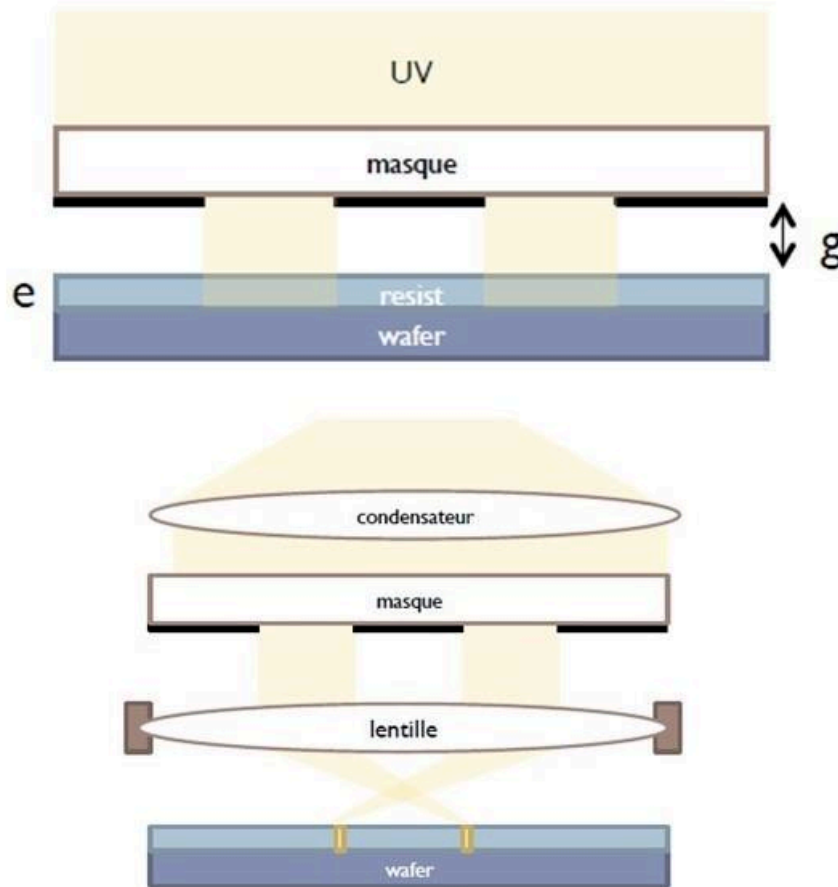


Figure 6: Schéma photolithographie UV.

La photolithographie, par sa simplicité de mise en place, est la technique la plus utilisée en laboratoire et en recherche et développement. Pour améliorer la résolution, un condensateur et une lentille peuvent être ajoutés afin d'obtenir une meilleure focalisation (Figure 6). Avec ce dispositif la résolution R s'exprime avec l'équation de Rayleigh :

$$R = k_1 \left[\frac{\lambda}{n \cdot \sin \theta} \right]$$

Avec : λ = longueur d'onde k_1 = constante déterminée par les paramètres des éléments optiques utilisés et $n \cdot \sin \theta$ = ouverture numérique

Comme indiqué ci-dessus, cette technique est largement adaptée aux résines polymères photosensibles, mais sa mise en œuvre sur des métaux nécessite le développement d'un système chimique plus sophistiqué. L'une des approches consiste à **induire une réduction locale directe par la lumière**.

Un exemple remarquable a été publié par Yang *et al*⁷ en 2019 dans lequel la photolithographie visible a été utilisée afin de texturer de l'argent et du palladium sur différentes surface (Silicium, PDMS, kapton (polyimide), verre,...). La Figure 7 représente leur dispositif expérimental. Les auteurs ont utilisé une encre composée de nitrate d'argent et d'un agent réducteur (citrate de sodium).

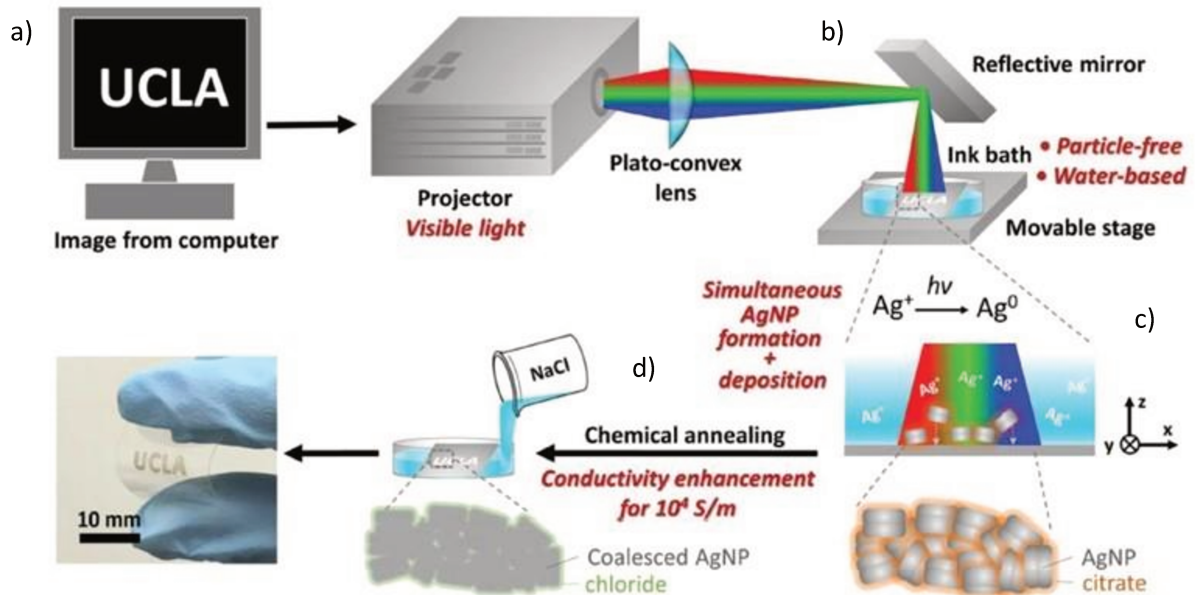


Figure 7: Dispositif expérimental utilisé pour la photolithographie visible, l'ordinateur génère l'image à imprimer et est transmise au rétroprojecteur (a), une lentille et un miroir permet de concentrer le rayonnement (b), l'encre réagit et des particules se déposent à la surface du substrat (c), étape de nettoyage avec NaCl (d)⁷.

Dans un premier temps, à l'aide d'un ordinateur, ils définissent le motif à imprimer. Grâce à un projecteur, d'une lentille et d'un miroir ils focalisent la lumière sur l'encre, qui va alors réagir. Lors de l'exposition à la lumière blanche, les ions Ag^+ vont se réduire en Ag^0 par photoréduction. Les particules d'argent vont se déposer directement sur le substrat. Le procédé de réduction se déroule à température ambiante. Une étape de rinçage (avec une solution de NaCl) est nécessaire afin d'enlever les ions citrate. Avant cette étape de rinçage les particules ne forment pas de réseau continu (Figure 8 (a)). Après rinçage les auteurs observent un réseau continu ce qui permet d'augmenter la conductivité de leur matériau (Figure 8 (b)).

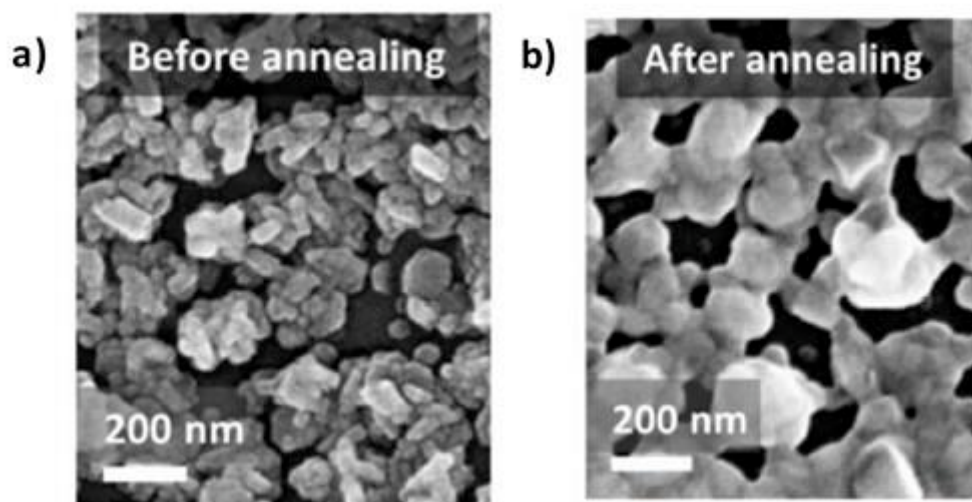


Figure 8: Microscopie électronique à balayage avant (a) et après (b) traitement chimique⁷.

Les auteurs ont aussi étudié l'influence de plusieurs paramètres, notamment le rapport $[\text{Na}_3\text{Cit}]/[\text{AgNO}_3]$, la concentration en $[\text{AgNO}_3]$ et le rapport $[\text{NaNO}_3]/[\text{AgNO}_3]$ et ont pu déterminer les paramètres optimum pour obtenir une conductivité de $2,4 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, soit environ 40 % de la conductivité de l'argent sous forme massive. Leur procédé de fabrication est rapide et leur permet de faire des structures avec une résolution limitée de $15 \mu\text{m}$. Cette approche est aussi intéressante car elle permet la texturation métallique sur de nombreuses surfaces (PDMS, silicium, PET (polyteréphthalate d'éthylène), kapton, verre, papier, scotch). Elle permet également de s'affranchir de l'utilisation de matériels coûteux, de température élevée et utilise un procédé relativement simple et rapide.

Dans la littérature, on trouve d'autre exemples de réduction directe en utilisant la photolithographie UV pour texturer des couches métalliques. Par exemple, Horiuchi *et al*⁸ ont utilisé cette technique pour texturer du palladium en une seule étape grâce à la présence d'un polymère qui joue le rôle d'agent réducteur. Pour cela, ils ont utilisé du Palladium (II) bis(acétylacétonate(acac)) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) et un polymère (PMMA et Polystyrène (PS)). Les auteurs ont remarqué que suivant le polymère utilisé, la réaction de réduction du métal pouvait être accélérée ou non, dans leur cas le polystyrène (PS) réduit plus vite que le PMMA. Le procédé se déroule de la façon suivante : dans un premier temps ils exposent le polymère à de la vapeur de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ pendant 15 minutes. Puis ils exposent aux rayons UV. **Le rayonnement va alors dégrader le polymère qui va former des radicaux, qui vont permettre la réaction de réduction du métal.** (Figure 9).

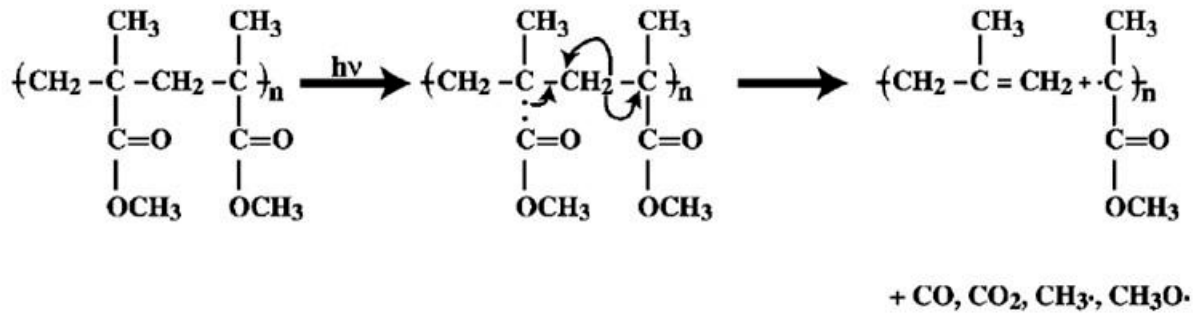


Figure 9: Réactions du PMMA lors de l'irradiation UV⁸.

Ils ont aussi étudié l'effet de la dose d'exposition sur la formation des particules métalliques. Plus la dose est élevée plus il y a de particules métalliques. En appliquant un masque, il est alors possible de réaliser une réduction métallique localisée. La Figure 10(a) nous montre le masque utilisé lors de l'exposition aux UV. Les Figure 10(b),(c) et (d), nous permettent de voir le résultat de leur expérience. La microscopie électronique à transmission (TEM) a été utilisée pour caractériser leur échantillon. On peut voir des zones sombres qui correspondent au palladium réduit dû à l'exposition aux UV (carrés) alors que la partie claire correspond à la partie non exposée, on peut noter qu'on observe quelques particules de palladium dû à la diffusion du faisceau dans le matériau.

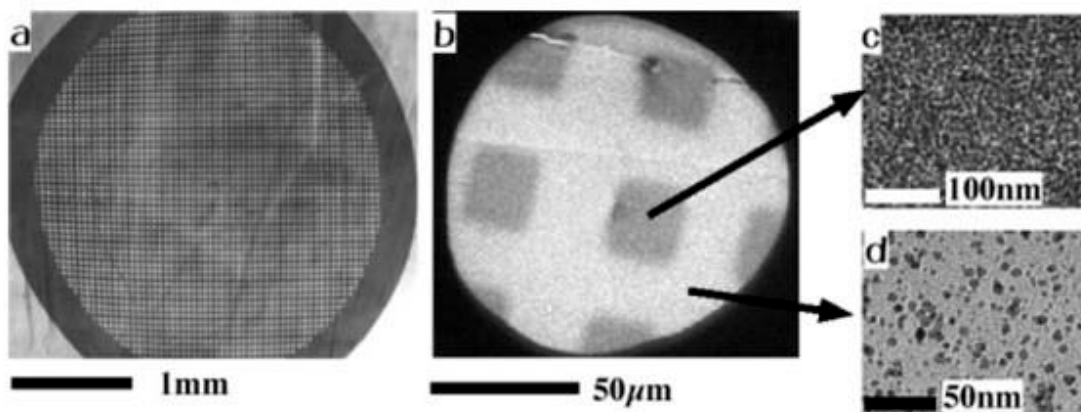


Figure 10: (a) Masque appliqué pour lithographie UV, (b) image TEM de la texturation du Pd après irradiation (dose : 1.0 J.cm⁻²), (c) agrandissement zone avec Pd, (d) agrandissement zone sans Pd⁸.

La lithographie aux rayons X est une autre technique de lithographie optique qui permet la texturation et, dans le même cas, la réduction directe du précurseur métallique⁹. Cette technique a été explorée au cours de cette thèse et sera mieux discutée dans un chapitre spécifique. Il existe des exemples de texturation sur substrat flexible.

La photolithographie avec masque n'est pas limitée aux UV, notamment, en 2012, Vazquez-Mena *et al*¹⁰ ont réalisé une texturation métallique sur différents substrats flexibles (polyimide, pyralène, SU-8, PDMS) par le procédé "Stencil Lithography". La Figure 11 (a) nous montre le procédé utilisé par les auteurs. Cette technique est basée sur un dépôt physique en phase vapeur « PVD » à travers un masque avec des cavités comportant différentes formes et différentes tailles. Dans un premier temps une couche d'accroche en titane est nécessaire entre le métal et le substrat flexible. Après le dépôt de cette couche d'accroche, les auteurs déposent localement de l'or (45 nm) ou de l'aluminium (30 nm) à travers un masque. Grâce à cette technique les auteurs ont pu réaliser un dépôt régulier à la surface des différents substrats comme le montre la Figure 11 b)-(e).

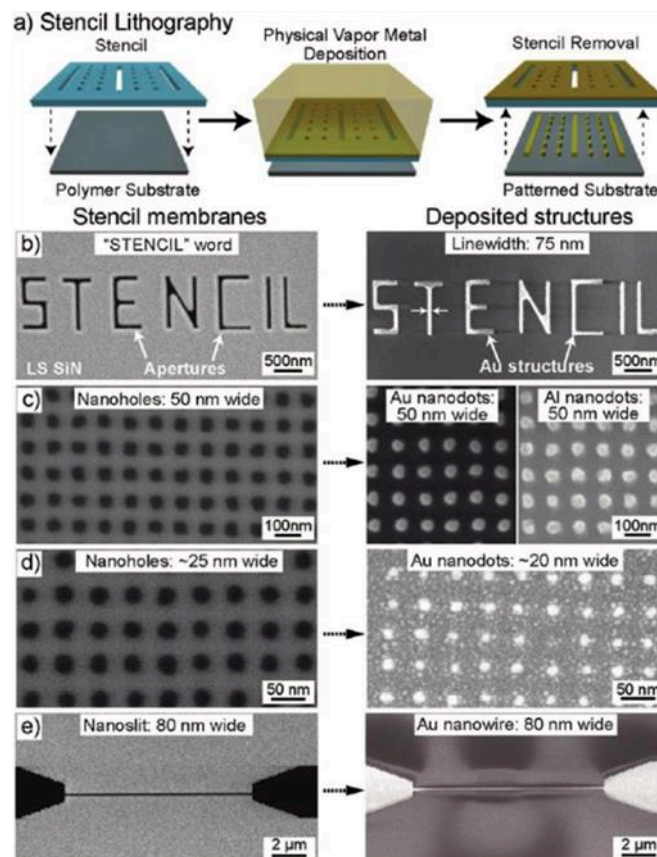


Figure 11: Processus de fabrication par stencil lithography (a), images MEB des exemples de masques utilisés et des résultats obtenus sur SU-8 (b, d) et sur polyimide (c, e)¹⁰.

La Figure 11(b-e) nous permet de voir les différentes tailles obtenues par stencil lithographie sur différents substrats polymère. Avec cette technique les auteurs ont pu texturer directement un métal sans utiliser de résine. De plus cette technique permet de réaliser des formes simples de manière rapide mais elle devient limitée pour les structures complexes. En outre, la fabrication du masque pour le procédé « stencil lithography » est compliquée.

1.2) Lithographie d'écriture directe

La lithographie d'écriture directe n'utilise pas de masque, ni de moule. Le métal est directement texturé par un faisceau d'électron ou d'ion (Electron beam lithography (EBL), Focus Ion Beam Lithography (FIBL)) ou par une pointe (Dip-pen lithography). Cette famille de techniques permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Dans la littérature on retrouve différents exemples. La Dip-pen lithography¹¹ est conceptuellement simple, comme le montre la Figure 12. En partant d'encre composée de nanoparticules métalliques, on peut obtenir des motifs de 30 nm par dépôt direct des encres sur la surface (comme un stylo). Dans ce cas, une pointe de microscopie à force atomique est utilisée comme stylo. La mise en œuvre de cette technique est toutefois difficile et très lente.

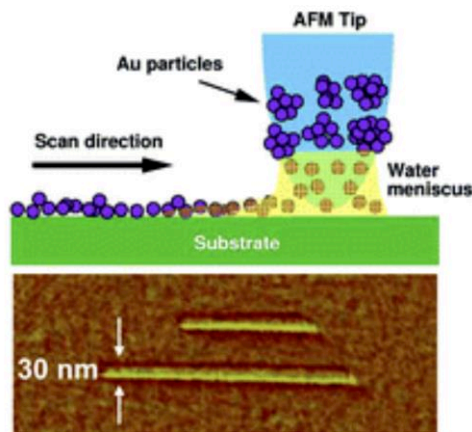


Figure 12: Procédé Dip pen lithography¹¹.

La lithographie par faisceau d'électrons (EBL) est une technique haute résolution plus prometteuse qui est déjà envisagée pour des applications industrielles. Bi *et al*¹² ont montré qu'ils pouvaient texturer directement des particules d'or en utilisant la technique electron beam lithography (EBL) (Figure 13). Habituellement l'électron beam lithography (EBL) est utilisée pour texturer des couches sacrificielles pour ensuite réaliser un dépôt métallique (lift-off). Ici, les auteurs utilisent une résine hybride composée d'un polymère (PVP (Polyvinylpyrrolidone)) et d'un précurseur d'or (HAuCl_4). Le procédé de fabrication est décrit sur la Figure 13(a). Le PVP joue le rôle de résine positive. Lors de l'exposition aux électrons (étape II), la résine exposée va devenir soluble dans l'éthanol. Après exposition, la résine peut être dissoute (III).

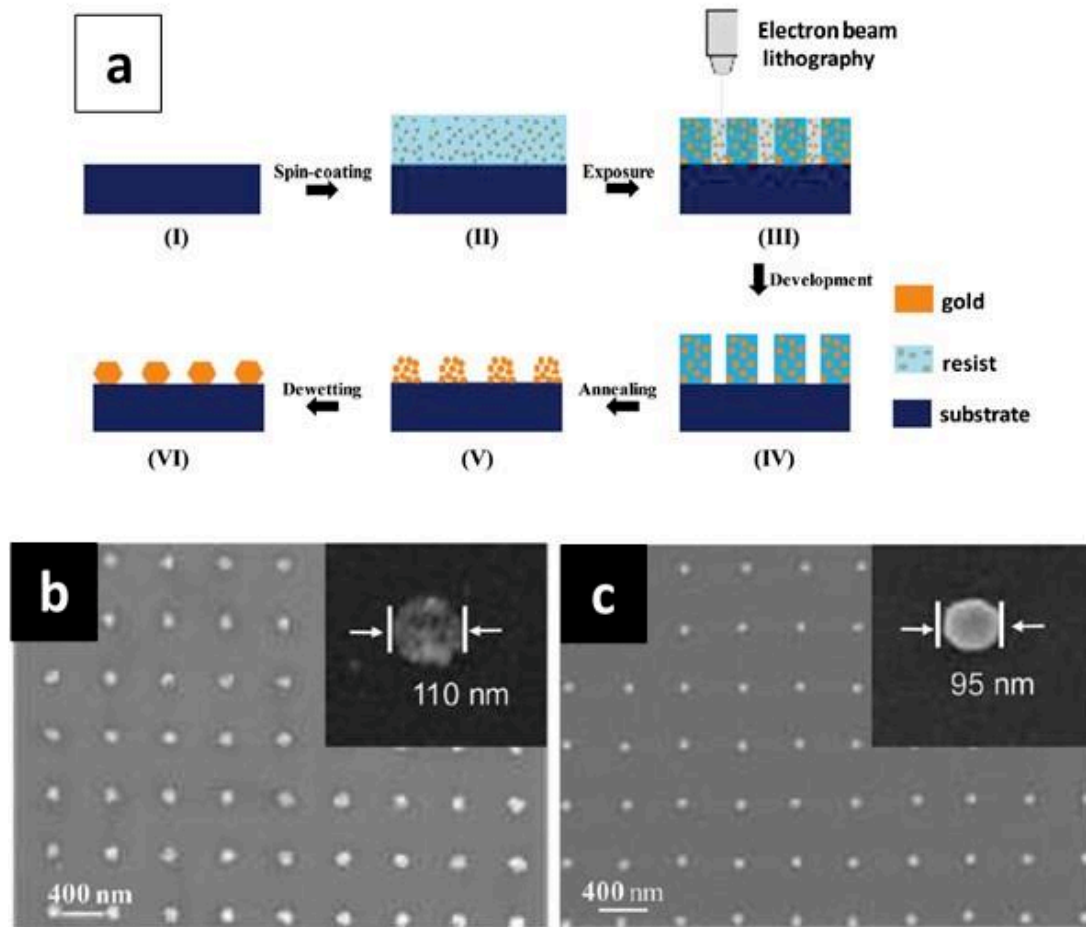


Figure 13: (a) Processus lithographie direct par EBL, (a-II) dépôt de la couche à texturer, (a-III) étape de lithographie, (a-IV) étape de développement, (a-V) étape de recuit ; Clichés MEB balayage des particules d'or avant traitement thermique (b) ; après traitement thermique (c)¹²

Un premier traitement thermique est appliqué afin d'enlever le PVP. Ainsi les auteurs obtiennent de nanoparticules d'or isolées (étape V). Les auteurs ont optimisé le processus de calcination sous air afin de décomposer entièrement le PVP et convertir HAuCl_4 en Au métallique. En ajustant le traitement thermique, les nanoparticules d'or vont coalescer pour former des particules uniques (étape VI). Grâce à ce procédé les auteurs obtiennent des particules de taille allant de 65 nm à 100 nm. Sur Figure 13(b) nous pouvons observer les images obtenues par microscopie électronique à balayage des matériaux juste après développement. On remarque que la particule est composée de plus petites particules. Après traitement thermique (Figure 13 c), les particules coalescent et forment une seule particule. Grâce à leur procédé et de la faible adhésion des nanoparticules d'or sur le substrat, celles-ci peuvent être transférable sur un autre substrat (substrat flexible PVA). Leur approche est intéressante car elle permet d'obtenir des structures petites avec une très bonne résolution (<100 nm).

Cependant, elle nécessite l'utilisation d'un équipement coûteux, de plus cette technique est assez lente à utiliser. Une étape de calcination est nécessaire pour obtenir le matériau final. En revanche, elle permet le transfert de matière vers un substrat flexible. Cette approche permet de diminuer le nombre d'étape comparé à une approche conventionnelle.

Comme vu précédemment, la lithographie d'écriture directe n'utilise pas de masque pour texturer une surface. Un exemple remarquable combinant texturation métallique et croissance épitaxiale (sur plastique) est présenté ci-après. Mori *et al*¹³ ont utilisé la technique de Focus Ion Beam Lithography (FIBL) pour texturer des particules d'argent sur un substrat flexible comme le polyéthylène téréphtalate (PET). La Figure 14 présente les quatre étapes nécessaires pour réaliser la texturation. Pour réaliser celle-ci, les auteurs ont d'abord réalisé une croissance épitaxiale d'un film d'argent sur un substrat de NaCl monocristallin chauffé à 200 °C. Cette étape consiste à bombarder une cible en argent par des ions Ar^+ . Les ions Ar^+ vont alors « arracher » des atomes d'Ag de la cible qui vont se déposer sur la surface du monocristallin de NaCl, croissant selon l'épitaxie du substrat. La seconde étape consiste à dissoudre le substrat NaCl dans de l'eau ultra pure. Ensuite ils déposent le film d'argent sur le substrat souhaité (SiO_2 , PET, etc.). Une fois le dépôt effectué l'échantillon est prêt à être texturé par FIBL (Figure 14 d).

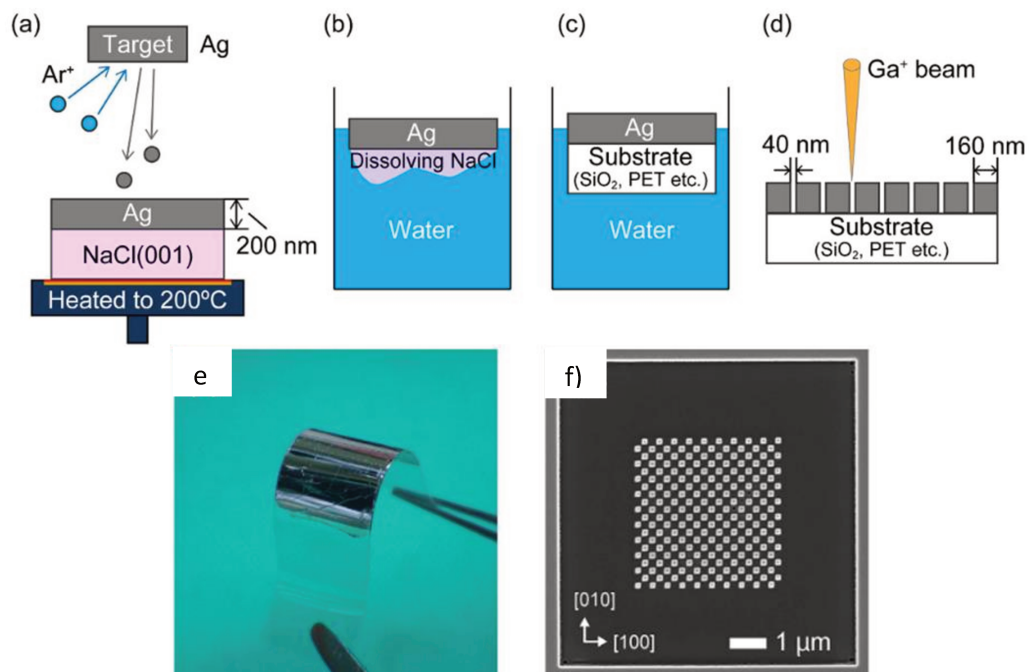


Figure 14: Processus de préparation de l'échantillon, (a) dépôt épitaxial d'Ag sur NaCl, (b) Dissolution de NaCl dans l'eau, (c) dépôt d'Ag sur le substrat sélectionné, (d) texturation du film d'Ag par FIB, (e) film d'argent sur substrat flexible, (f) image MEB texturation d'argent sous forme cubique sur PET¹³.

À travers cet exemple nous pouvons voir qu'il est possible de texturer des métaux de manière contrôlée. Il existe encore bon nombre d'exemples dans la littérature de texturation de métaux avec différentes techniques comme la dip pen lithography¹⁴ ou encore la Focus Ion Beam Lithography (FIBL)¹⁵. Mais ces techniques sont assez lentes et difficile à mettre en place au niveau industriel.

Les faisceaux laser peuvent être utilisés pour texturer les métaux sur de plus grandes surfaces (mais avec une résolution moindre). Ceci est également compatible avec la texturation sur des substrats flexibles comme dans l'exemple suivant.

Lee *et al*¹⁶ ont réalisé une texturation métallique sur un substrat flexible (PDMS) en combinant une technique d'écriture laser direct avec une solution de nanoparticule en suspension. La Figure 15 représente le dispositif expérimental utilisé pour texturer l'Ag et le transférer sur PDMS. Cette nouvelle approche se déroule en deux phases. La première consiste à former les particules colloïdales d'argent par le procédé polyol¹⁷⁻¹⁹. Les auteurs ont placé sur une platine mobile, un récipient contenant la solution de nanoparticule d'argent. Par-dessus, ils ont déposé le PDMS qui a été traité avec un plasma d'oxygène afin d'augmenter la surface de contact (rendre le PDMS plus hydrophile) entre le PDMS et la solution. À l'aide d'un faisceau laser d'argon focalisé, les auteurs ont pu chauffer sélectivement les nanoparticules d'argent qui ont alors absorbées la lumière provenant du laser. Elles vont alors fritter et déposer à la surface du PDMS.

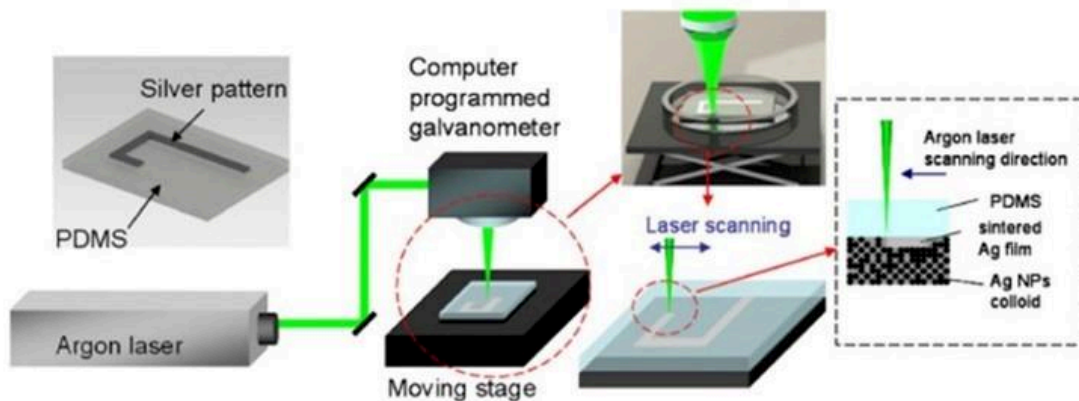


Figure 15: Procédé expérimental de la CALDW, le faisceau du laser est focalisé sur le PDMS, les nanoparticule d'argent vont réagir et se déposer à la surface du PDMS¹⁶.

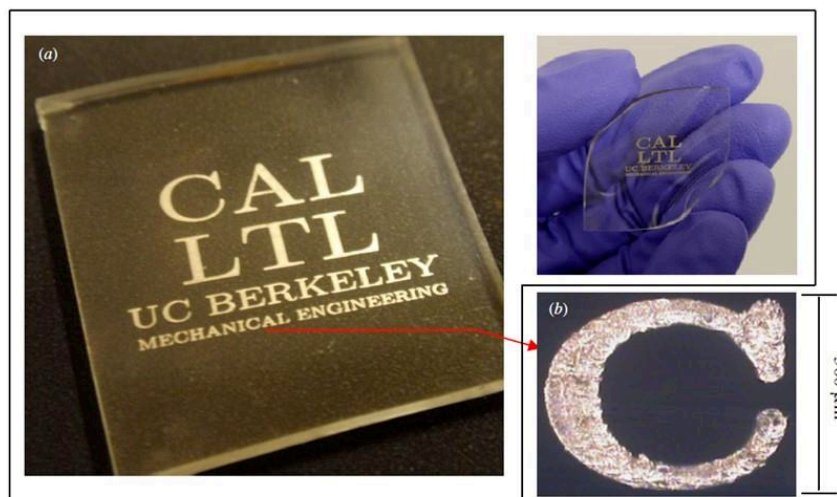


Figure 16: Film d'argent déposé sur PDMS obtenu par CALDW¹⁶.

Après avoir déposé les particules d'argent, le PDMS est nettoyé avec de l'éthanol afin d'enlever le surplus de particule colloïdale d'argent (non exposées au laser). Avec cette méthode les auteurs peuvent localiser la formation des particules d'argent à la surface du PDMS. Sur la Figure 16 est présenté le résultat de la texturation de particule d'argent sur PDMS. Ils ont pu obtenir une résolution de 500 μm . Les auteurs ont aussi montré qu'avec cette technique ils pouvaient conserver des propriétés électriques intéressantes. En revanche la résolution est limitée à 20 μm (taille du faisceau laser), il est nécessaire aussi d'utiliser un substrat qui laisse passer le faisceau laser.

1.3) Lithographie « molding » ou réplification

La lithographie de molding ou par réplification utilise un moule texturé ce qui permet de transférer la texturation sur un autre matériau par embossage mécanique. Cette approche présente plusieurs avantages : il permet de texturer des surfaces plus larges et de le répéter plusieurs fois permettant de réduire les coûts tout en conservant une bonne résolution. Cette famille de techniques de lithographie, appelé aussi Nano-imprint Lithography (NIL), utilise un moule qui peut être rigide ou souple. Cette technique a été largement développée pour les matériaux polymères et aussi pour les matériaux inorganiques sol-gel (un chapitre entier y sera consacré). En ce qui concerne la réplification directe de matériaux métalliques, plusieurs approches ont été utilisées et quelques exemples choisis sont décrits ci-après.

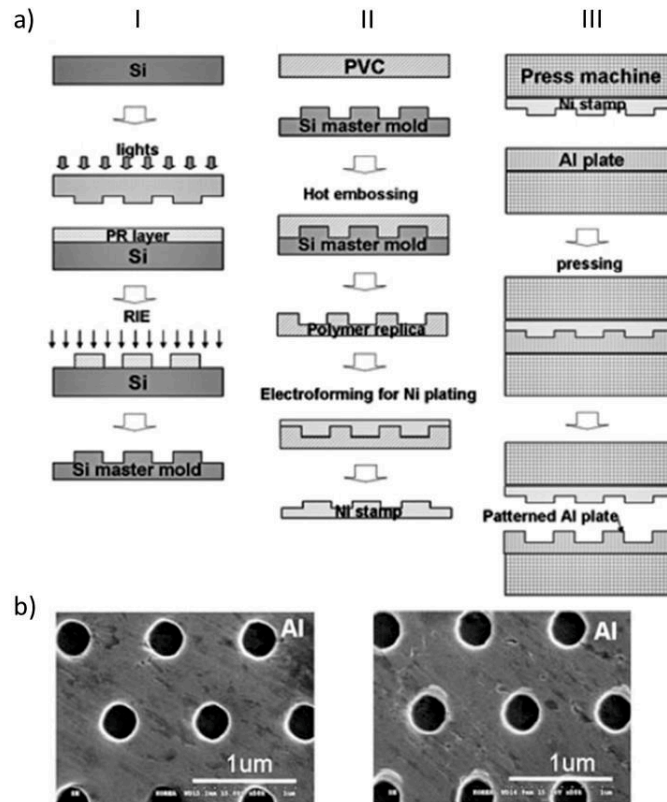


Figure 17: Procédé embossage utilisé (a), étape de fabrication du moule en silicium (I), fabrication du moule en PVC et du moule en Ni (II), embossage de la couche d'aluminium (III), image MEB de la couche Al texturé (b)²⁰.

Dans un premier exemple, le procédé d'impression à l'échelle nanométrique est équivalent au formage en métallurgie. Oh *et al*²⁰ ont utilisé un moule rigide en nickel pour embosser directement l'aluminium. L'aluminium possède de très bonnes propriétés de mise en forme et de ductilité. Pour pouvoir le mettre en forme les auteurs doivent tout d'abord réaliser un moule qui présente une dureté plus importante que celle de l'aluminium. Le procédé utilisé par les auteurs est représenté sur la Figure 17. Dans un premier temps ils ont réalisé un moule en silicium en utilisant un procédé classique par EBL (Figure 17 I). Dans un second temps, ce moule en silicium sera utilisé pour réaliser une réplique en nickel. Tout d'abord les auteurs réalisent une réplique en PVC par embossage à chaud. Une fois cette réplique en polymère réalisée, les auteurs déposent à cette surface une couche conductrice puis ils déposent du nickel par électrodéposition (Figure 17 II). Puis ils texturent la plaque d'aluminium en exerçant une pression allant de 100 MPa à 500 MPa (Figure 17 III). Avec cette technique les auteurs ont pu texturer une couche d'aluminium avec des motifs de 500 nm environ (Figure 17 b). L'embossage peut se faire à température ambiante mais à fin d'assurer le contact entre le moule en Ni et la plaque d'aluminium et pour utiliser des pressions plus faibles, il est nécessaire de

traiter thermiquement la plaque d'aluminium. Nous pouvons voir à travers cet exemple, qu'il est possible de texturer directement une couche métallique, cependant avec cette technique il est nécessaire d'utiliser des moules rigides. Les moules en silicium sont trop fragiles et trop coûteux pour être utilisés. Des étapes supplémentaires sont nécessaires pour obtenir un moule suffisamment solide pour réaliser la texturation. Tous les supports ne peuvent pas supporter des températures élevées et des pressions importantes. En outre, cette approche ne peut pas être appliquée à d'autres métaux pour lesquels la déformation directe est plus difficile à cette échelle.

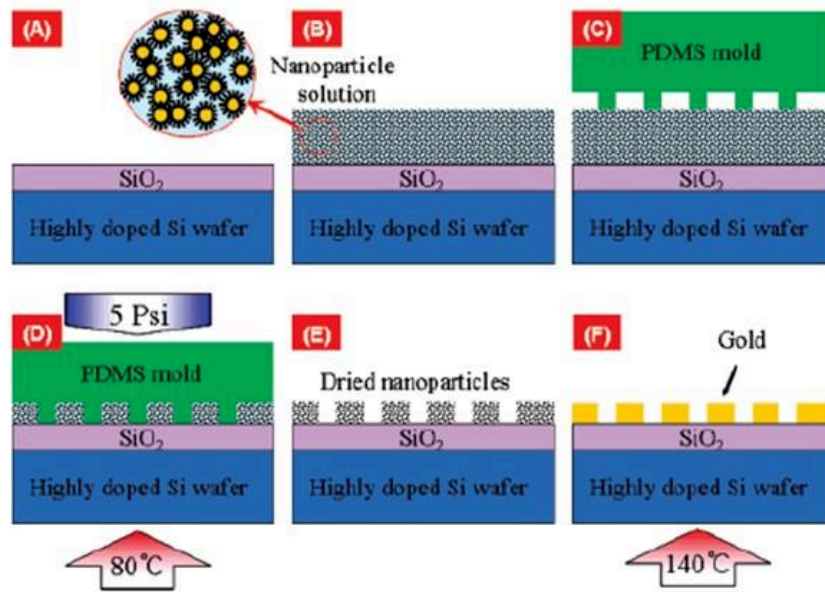


Figure 18: Procédé de nano-impression de l'or, dépôt de la solution contenant les nanoparticules d'or (A-B), impression de la couche d'or en appliquant une pression de 5 PSI et en chauffant à 80 °C (C-D), Démoulage (E), fusion des nanoparticules d'or (F)²¹.

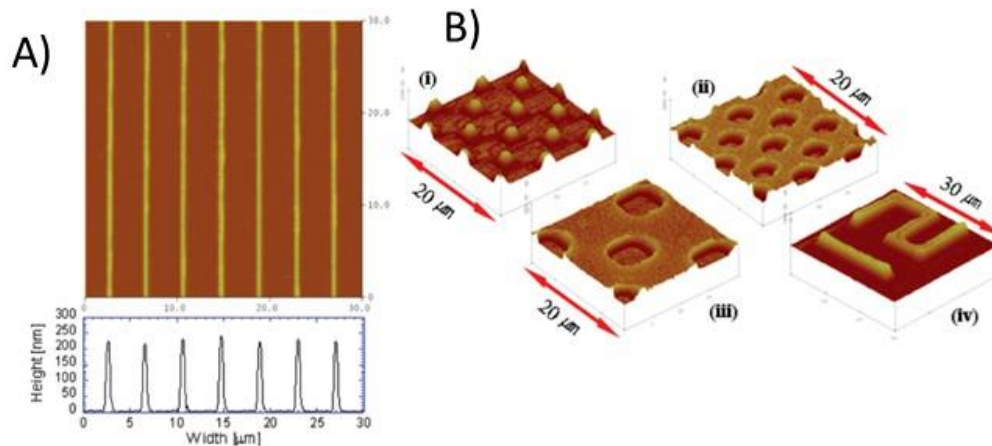


Figure 19: Images topographique AFM; (a) nanolignes d'or; (b) réseau de microparticules d'or positif (i), négatifs (ii, iii) et chiffres (iv)²¹

Une autre approche consisterait à utiliser un moule souple, en PDMS par exemple mais en adaptant le comportement rhéologique du film. Une approche astucieuse a été présentée par Ko *et al*²¹. Les auteurs ont utilisé la nano-impression afin de texturer des nanoparticules d'or. Le procédé utilisé par les auteurs est représenté sur la Figure 18. Dans un premier temps les nanoparticules d'or sont synthétisées en solution. Pour cela les auteurs ont suivi la méthode utilisée par Hostetler *et al*²², qui utilisent la réduction par NaBH₄. Une fois que la solution est déposée à la surface du wafer de silicium, les auteurs appliquent un moule en PDMS et appliquent une faible pression de 34 kPa et maintiennent une température de 80 °C. À cette échelle, la température de fusion des nanoparticules est inférieure à 100°C, ce qui permet d'obtenir un film au comportement pseudo-liquide. À cette température l'impression est optimisée avec une très bonne réplique du motif et une faible couche résiduelle. Enfin, une dernière étape de calcination à 140 °C permet d'obtenir un film continu (les particules vont coalescer pour former un réseau continu). Avec cette approche les auteurs mettent en avant la formation, à basse température, de particules d'or. Leur procédé permet d'obtenir de nombreuses texturations différentes (plots, lignes, carrés, ...) et de texturer de large surface. Mais cette technique nécessite, dans un premier temps, de synthétiser les nanoparticules d'or et de les stabiliser à l'aide de ligands dans des solvants organiques. Puis dans un second temps il faut mettre en forme et éliminer les ligands pour ne garder que le métal.

Nous venons de voir à travers ces deux exemples que la stratégie de nano-impression peut être utilisée pour texturer des métaux de manière directe. Ces approches sont très prometteuses car elles permettent de réaliser des motifs à grande échelle. Mais celle-ci utilise soit de forte pression (ce qui implique l'utilisation de moule très résistant) soit elle utilise des nanoparticules métalliques préalablement stabilisées en solution.

En 2011, Chen *et al*²³ ont utilisé une technique de transfert pour déposer un métal à la surface d'un substrat flexible (PET (polytéréphtalate d'éthylène)). Leur procédé se déroule en quatre étapes (Figure 20). Dans un premier temps ils utilisent un substrat rigide texturé en silicium. Ils y déposent une couche antiadhésive (1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctyltrichlorosilane) qui va permettre de déposer le métal sans qu'il adhère au substrat de silicium. Ensuite ils déposent une première couche d'or et une seconde couche de chrome. Cette dernière va servir de couche d'accroche sur le substrat flexible. Un rouleau de verre est utilisé pour presser le PET sur le moule en silicium, dans le même temps ils apportent un chauffage par irradiation infra-rouge afin d'améliorer le transfert sur le PET. Trois paramètres sont importants lors du transfert

du métal sur le substrat flexible. La vitesse lors de l'assemblage PET/silicium, la température et la pression utilisées.

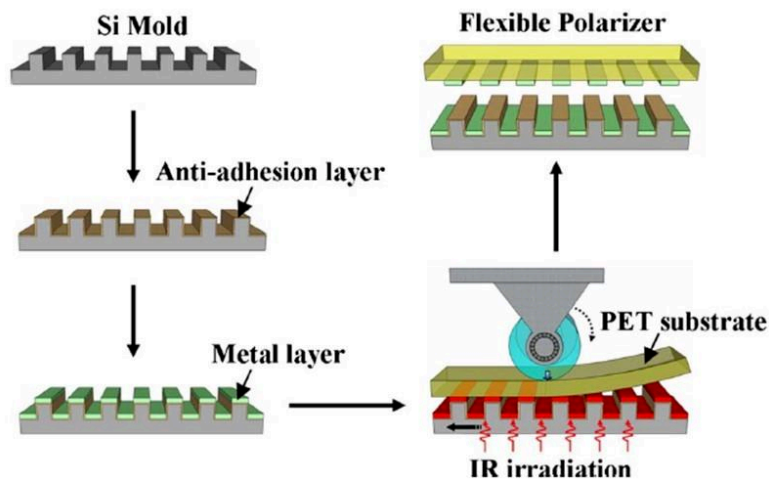


Figure 20: Procédé utilisé pour la texturation métallique sur un substrat souple (PET)²³.

Le procédé mis en avant par les auteurs permet dans un premier temps de simplifier les procédures et l'équipement utilisés et de développer un processus à haut débit (comparé à des techniques comme l'EBL). De plus il permet de texturer en continu la surface. Grâce à ce procédé, ils ont pu obtenir des lignes d'or sur le substrat flexible avec une résolution de l'ordre de 100 nm (Figure 21).

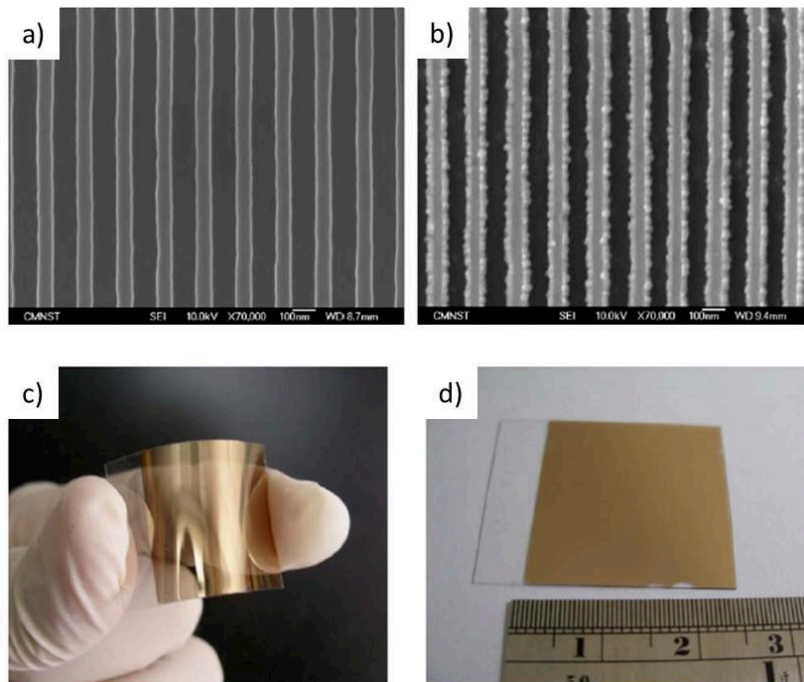


Figure 21: Clichés MEB moule en silicium (a); Texturation métallique sur PET (b); photographie surbstrat PET avec dépôt métallique (c, d)²³.

L'inconvénient de cette technique c'est qu'elle utilise des moules en silicium qui sont fragiles et coûteux. Elle nécessite aussi le dépôt de couche d'accroche et d'anti-adhésion pour permettre le bon transfert du métal. Elle a néanmoins l'avantage de pouvoir texturer de large surface avec une bonne résolution.

Nous venons de voir dans cette partie un bon nombre d'exemples utilisant une stratégie Top-Down. Dans la partie suivante nous nous intéresserons à la stratégie Bottom-Up.

2) Approche Bottom-Up

L'approche bottom-up comprend les processus de nano-fabrication par auto-assemblage : en contrôlant les conditions de mise en forme, un système désorganisé de briques élémentaires s'assemble et s'organise de façon spontanée pour former des structures plus complexes. Appliquée à la nanofabrication, cette approche regroupe différents types de lithographies. Les plus utilisés pour les applications pratiques sont la lithographie colloïdale ou la lithographie par auto-assemblage de copolymères à bloc.

2.1) Lithographie colloïdale

La lithographie colloïdale utilise des solutions contenant des particules colloïdales stables et de taille homogène. Contrairement à l'approche top-down les particules sont déjà formées en solution, celles-ci sont alors déposées à la surface d'un substrat et vont servir de masque dans le but d'obtenir le matériau final²⁴. La résolution obtenue par lithographie colloïdales peut être adaptée facilement en modifiant la taille des particules directement en solution et permet d'obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique. Il n'est pas nécessaire d'avoir des équipements particuliers pour réaliser un dépôt par cette technique. Lors du dépôt les particules colloïdales vont s'auto-assembler. Des forces capillaires inter-particulaires vont apparaître entre les particules piégées dans un film liquide mince dont l'épaisseur est autour du diamètre des particules et ainsi il est possible d'obtenir un réseau de sphères organisées à la surface du substrat (Figure 22). La lithographie colloïdale (ou nanosphere lithography) peut être utilisée comme masque pour fabriquer des nanostructures par exemple. Les avantages de cette technique sont un faible coût et la fabrication rapide de nanostructures.

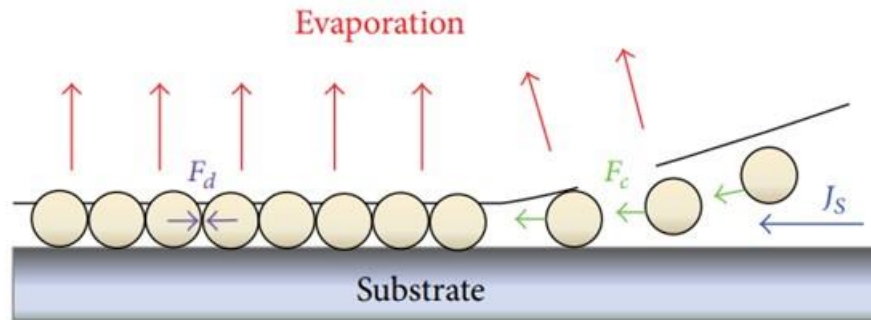


Figure 22 : Principales forces présentes lors d'un dépôt de particules sphérique à la surface d'un substrat ; F_c force capillaire entre les particules, F_d est une force hydrodynamique qui entraîne les particules immergées vers les régions plus fines, J_s flux hydrodynamique du solvant²⁴.

Là encore, de nombreux exemples ont été publiés. À titre d'exemple représentatif, Choi et al²⁵ ont utilisé cette technique couplée avec la technique Reactive ion etching (RIE) pour fabriquer des structures à base de cobalt et de platine, alliages prometteurs pour le stockage de données magnétiques. Pour cela ils ont envisagé deux approches, qui sont représentés sur la Figure 23. La première (Figure 23 a) consiste à déposer d'abord dix couches métalliques puis de déposer le masque colloïdal (bille de polystyrène) par spin-casting. Une fois que le masque est déposé, les auteurs utilisent les colloïdes de PS comme masque pour la gravure (RIE) ionique à l'Ar pour attaquer la couche métallique et obtenir un réseau de disques CoPt.

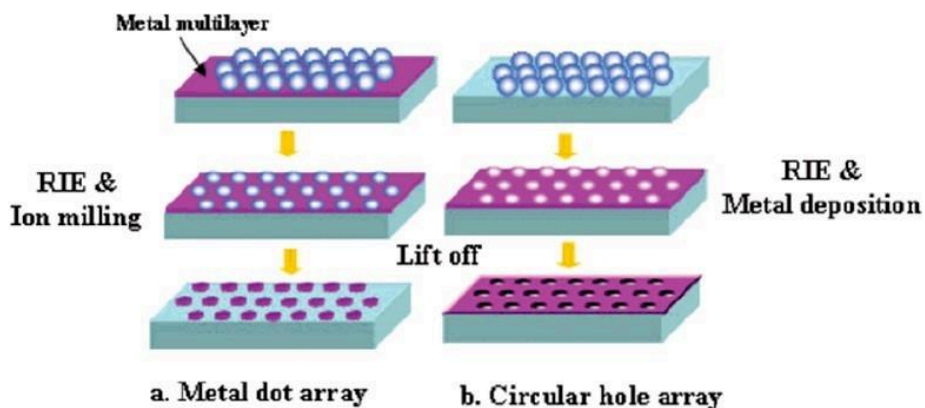


Figure 23: Schéma des deux procédés de lithographie colloïdale, (a) stratégie I formation de plots métallique, (b) stratégie II formation films métallique poreux²⁵.

La seconde stratégie (Figure 23 b) consiste de déposer en premier les particules colloïdales puis ils viennent déposer la couche métallique. Comme pour la première stratégie, une étape de

sonication est nécessaire afin d'enlever le polymère restant (lift-off) et obtenir un film métallique avec un réseau de perforations. Sur la Figure 24 sont présentés les résultats obtenus pour les deux stratégies. Il est ainsi possible d'obtenir soit des plots métalliques soit un film métallique poreux. Il est possible de faire varier la taille des particules colloïdales ou leur assemblage pour obtenir des structures différentes.

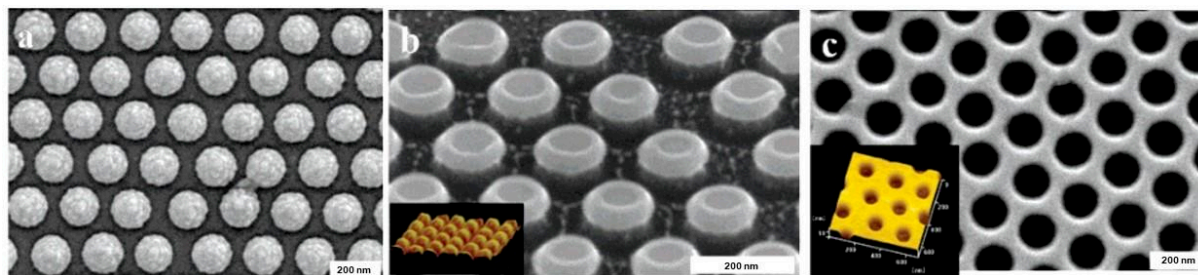


Figure 24: Cliché MEB (a) monocouche PS. (b) cliché MEB et image AFM plot de Co/Pt (stratégie I). (c) cliché MEB et image AFM film poreux Co/Pt (stratégie II)²⁵.

La technique utilisée semble intéressante pour obtenir une texturation métallique, cependant cette technique n'est pas une texturation directe, puisque les colloïdes agissent comme un masque sacrificiel. De plus, elle est limitée par la résolution, par la taille des colloïdes. Il est en effet difficile d'obtenir des sphères monodisperses de moins de 50 nm.

2.2) Lithographie par copolymères à bloc

L'auto-assemblage de copolymères à blocs constitue une autre approche bottom-up efficace pour structurer les surfaces. Un copolymère à bloc est composé de deux, trois ou plusieurs séquences d'unités répétitives ayant des comportements différents (hydrophobe, hydrophile...). L'utilisation de copolymère à blocs comme agent structurant permet d'atteindre une résolution comprise entre 10 et 100 nm. Nous allons nous intéresser seulement au copolymère à blocs contenant seulement deux séquences d'unités répétitives A et B au sein des chaînes macromoléculaires (Figure 25). En fonction de la fraction de monomère A et B, le copolymère peut se ségréger de différentes manières, de par la non compatibilité des deux blocs. Sur la Figure 26 sont représentées les différentes morphologies possibles pour un copolymère à dibloc²⁶. En modifiant la concentration, le solvant ou la vitesse de dépôt le copolymère à bloc peut s'assembler de différentes façons²⁷. Les copolymères séquencés peuvent être utilisés comme masques ou pour structurer directement des nanoparticules métalliques.



Figure 25: Exemple de copolymère composé d'un bloc A et d'un bloc B.

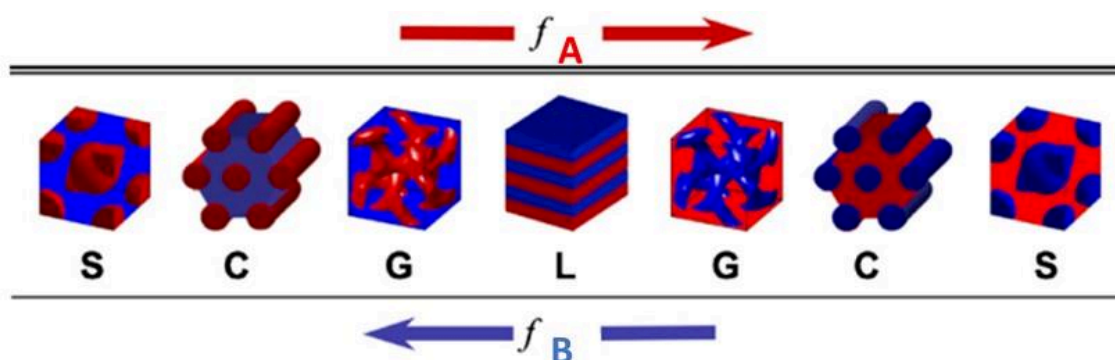


Figure 26: Morphologies possibles pour un copolymère à deux blocs en fonction de la fraction de chaque monomère A et B; (S) sphère, (C) cylindre, (G) gyroid, (L) lamelle²⁶.

Glass *et al*²⁸ ont utilisé un copolymère à bloc afin de texturer une surface avec de l'or. Pour cela ils ont utilisé un assemblage de polystyrène-b-poly(2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) et de HAuCl_4 comme précurseur. Le procédé de base est illustré en Figure 27 a. Dans un premier temps, ils mélangent les précurseurs dans du toluène. Le copolymère forme des micelles composé d'une couronne hydrophobe (PS) et un cœur hydrophile (P2VP). Le précurseur d'or va se retrouver au centre hydrophile de la micelle du copolymère. Ensuite ils ont effectué un dépôt par dip-coating pour obtenir une monocouche des micelles (Figure 27 a). Un traitement plasma d'hydrogène permet de décomposer le polymère et d'obtenir des particules d'or localisées (Figure 27 a). En modifiant le poids moléculaire du copolymère et le solvant, ils ont pu obtenir différentes distances de séparation entre les particules d'or. La même stratégie pourrait être combinée avec la méthode de structuration top-down pour obtenir des motifs nano ou micrométriques plus complexes. En effet, un résultat similaire est obtenu en texturant dans un premier temps le substrat en utilisant la technique de lithographie optique ou EBL (Figure 27 b, c). Une fois la surface texturée, les auteurs déposent les micelles de copolymère à blocs contenant le précurseur d'or. Après une étape de lift-off, un dernier traitement plasma est appliqué afin de dégrader le polymère qui va permettre à l'or de se réduire localement. Une dernière approche consiste à utiliser la monocouche de micelle contenant les précurseurs d'or

comme résine pour l'EBL pour diminuer la solubilité des micelles exposées au faisceau d'électrons. Après le développement, le traitement plasma permet d'obtenir les nanoparticules d'or organisées. Des exemples de texturations sont présentés sur la Figure 28.

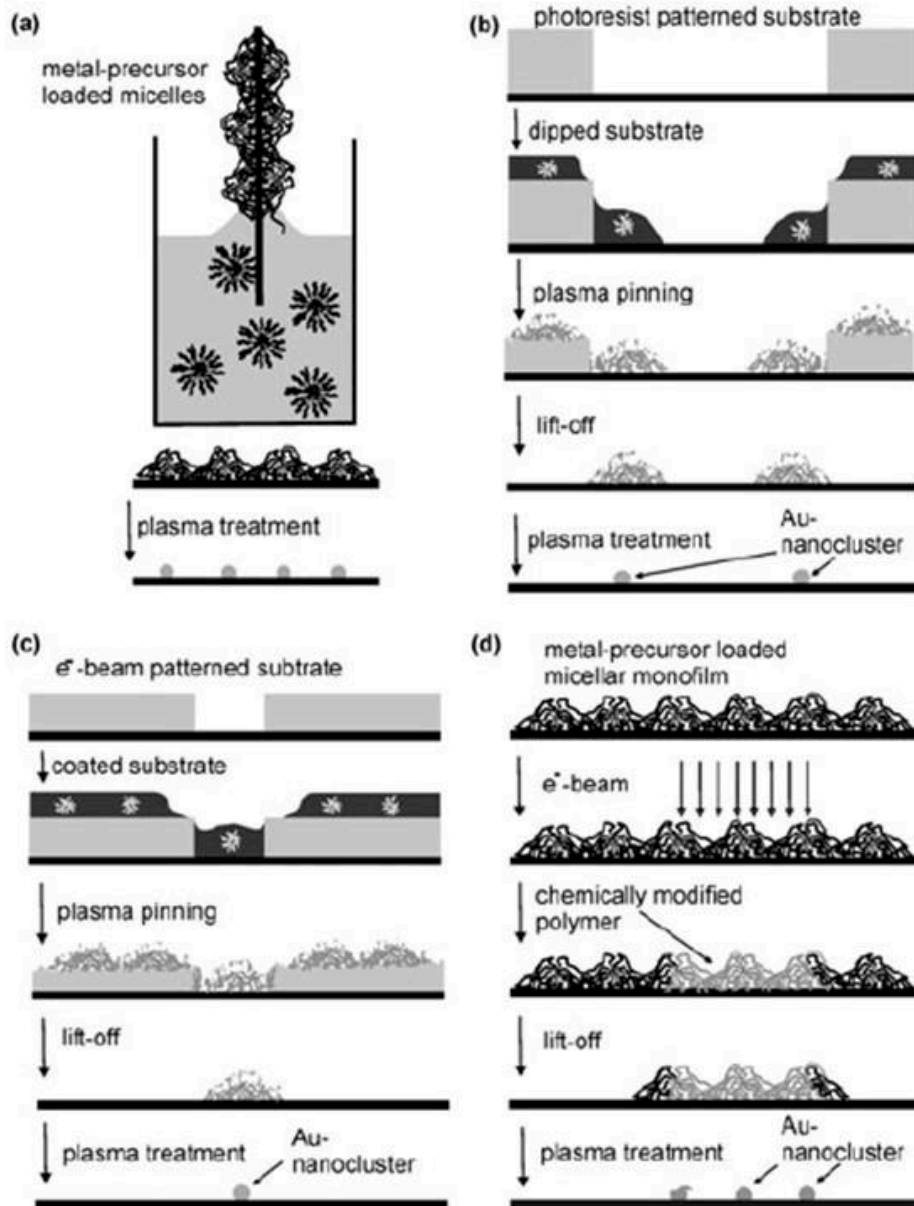


Figure 27: Procédé utilisé pour déposer localement des particules d'or sans modification de la surface (a et D), en modifiant la texturation de la surface de dépôt (b et c)²⁸.

On retrouve d'autres exemples dans la littérature utilisant la même technique comme ceux décrits par Kästle *et al*²⁹ ou encore Chai *et al*³⁰. Ces techniques sont très avantageuses car elles permettent d'avoir une bonne résolution et réduire le nombre d'étapes.

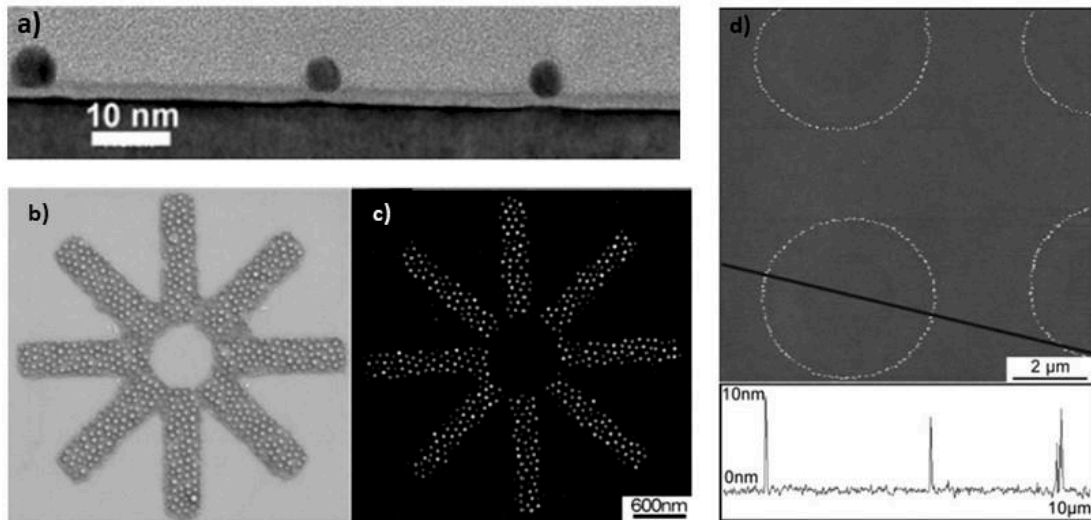


Figure 28: Cliché MEB (a) coupe particule d'or après traitement plasma, cliché MEB dépôt d'or avant (b) et après (c) traitement plasma, cliché MEB dépôt d'or sur une surface texturée par photolithographie après traitement plasma (d)²⁸.

L'approche Bottom-Up est intéressante car elle permet l'assemblage contrôlé de nanoparticules métalliques directement aussi sur un substrat souple. En 2011, Farcau *et al*³¹ ont utilisé cette approche afin de déposer des nanoparticules d'or sur substrat flexible (PET) en une seule étape.

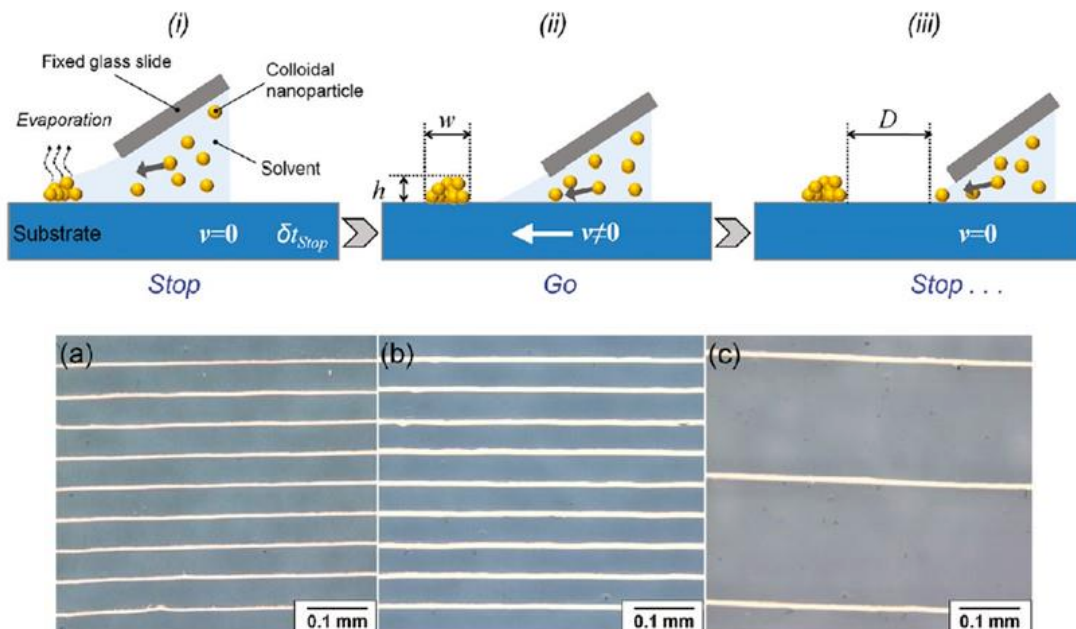


Figure 29: Schéma du principe de dépôt par SG-CSA, (I) le mouvement du ménisque est arrêté, (II) le ménisque est en mouvement à vitesse constante déposant des nanoparticules d'or, (III) le ménisque est arrêté à la distance choisie. (a-c) image microscope optique de nanofil d'or composé de nanoparticule de 14 nm espacé de 0,05 mm (a-b), de 0,2 mm (c)³¹.

La Figure 29 met en avant le principe de dépôt par « Stop and Go convective self-assembly » SG-CSA. Une lame de verre est placée proche du substrat avec un angle de 30°. Une goutte de solution de nanoparticules est déposée à la surface, un ménisque se forme entre le substrat et la lame de verre. Le substrat se déplace avec un mouvement périodique (de 50 nm/s à 1mm/s). Un ordinateur contrôle le mouvement périodique du substrat pour obtenir un dépôt linéaire d'or (Figure 29). Ils ont ainsi réussi à former un fil, entre deux électrodes, composé de largeur de 14 nm, de longueur d'environ 8 μm . Les mesures électrochimiques montrent que leurs matériaux possèdent une résistivité de $21.10^6 \Omega$ même lorsque des contraintes mécaniques sont appliquées suggérant que ces matériaux pourraient être intéressants pour des applications électroniques.

3) Approche Top-Down/Bottom-Up

Nous venons de voir différentes techniques permettant d'obtenir des micro- et nanostructures métalliques. Chaque approche possède ses avantages et ses inconvénients. L'approche Top-down nécessite souvent un équipement coûteux et la résolution devient limitée par la technologie. L'approche Bottom-Up permet d'obtenir une résolution plus importante que dans l'approche Top-Down. Il est intéressant de combiner ces deux approches afin d'obtenir des nanostructures métalliques tout en réduisant le nombre d'étapes et en augmentant la résolution. C'est en combinant ces deux approches que Kraus *et al*³² ont réalisé des nanostructures d'or.

Les auteurs se sont servis d'une solution colloïdale commerciale contenant des nanoparticules d'or de 60 nm et d'une surface texturée en PDMS (Figure 30). Sur les surfaces hydrophobes (comme le PDMS), le déplacement lent du ménisque, permet de créer des structures complexes en utilisant les forces capillaires pour piéger et organiser les particules dans les régions en creux du substrat. Une fois que les particules sont déposées à la surface du PDMS, le motif est transféré sur le substrat souhaité. Les auteurs ont réussi à déposer des particules métalliques de différentes formes (sphérique ou en ligne) sur différents substrats comme par exemple des métaux, polymères, semi-conducteurs ou des oxydes. Cette technique permet de texturer des surfaces en utilisant directement les particules sous forme colloïdale. De plus cette technique est adaptable à de grandes surfaces.

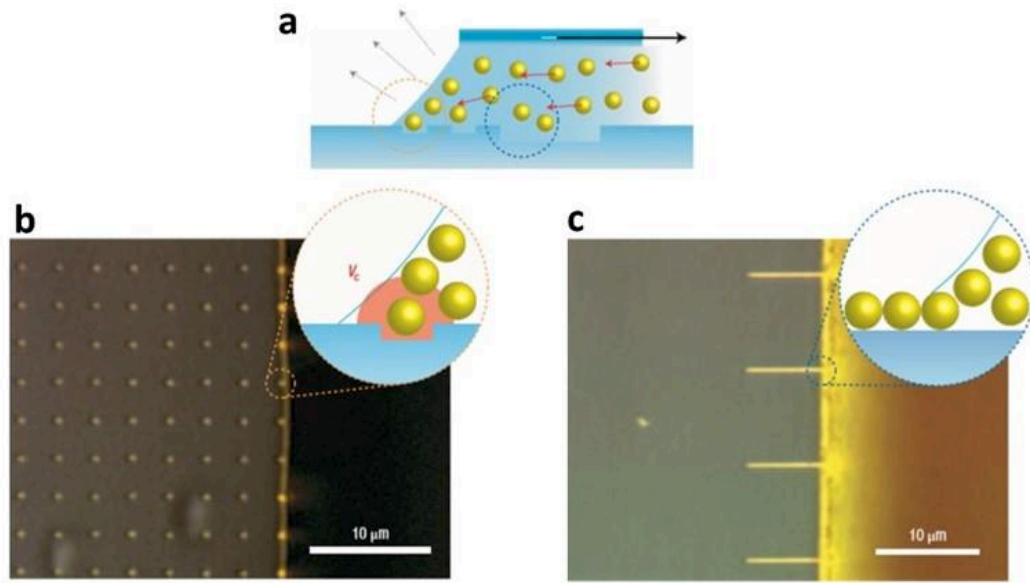


Figure 30: Exemple de texturation possible (b) particules d'or individuels, (c) lignes d'or³².

4) Conclusion

Nous venons de voir dans cette partie un large éventail de techniques qui permettent de texturer de manière directe et indirecte un métal sur des substrats rigide et flexible. Ces techniques nécessitent parfois du matériel coûteux ou des conditions expérimentales particulières ce qui peut être un frein pour développer de nouveaux matériaux. Le tableau suivant nous permet de résumer l'ensemble des techniques que nous venons de voir.

Tableau 1: Tableau récapitulatif des techniques de lithographie avec leurs avantages et leurs inconvénients

Technique	Résolution	Avantages	Inconvénients
Lithographie UV	>500 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Rapide • Peu coûteuse • Large surface 	<ul style="list-style-type: none"> • Résolution limitée par la diffusion
Deep pen lithography	30 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne résolution 	<ul style="list-style-type: none"> • Lente • Difficile à mettre en place
Electron Beam Lithography	10 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Haute résolution 	<ul style="list-style-type: none"> • Lente • Coût élevé

			<ul style="list-style-type: none"> • Peu applicable sur substrat souple
Focus ion beam lithography	~15 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Haute résolution 	<ul style="list-style-type: none"> • Lente • Faible surface d'impression
Lithographie de molding (moule rigide)	500 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Rapide • Possibilité d'imprimer de large surface 	<ul style="list-style-type: none"> • Forte pression • Résolution limitée par le moule • Coût du moule élevé • Moule fragile
Lithographie de molding (PDMS)	100 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Faible pression • Haute résolution • Large surface • Rapide et pas d'équipement 	<ul style="list-style-type: none"> • Couche résiduelle • Plusieurs étapes
Lithographie colloïdale	50 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes surfaces • Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> • Limité par la taille des colloïdes en solution • Pas de texturation directe • défauts
Lithographie par copolymère à bloc	10-500 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes gammes de résolution possible • Réduction du nombre d'étapes 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût du polymère • défauts

À notre avis la technique la plus intéressante est la lithographie de molding. En effet, même si le moule initial a un coût élevé, sa réplique en PDMS permet d'obtenir un nouveau moule qui permet d'imprimer de large surface rapidement sans utiliser d'équipement particulier et sans utiliser de fortes pressions. Les techniques de réplifications/impressions sont déjà des technologies matures et ont été généralisées aux polymères et aux oxydes (sol-gel). Dans les parties suivantes nous allons nous intéresser à la chimie sol gel et à la technique de nano impression appelée nanoimprinting lithography (NIL) et plus particulièrement à la soft NIL utilisée pour texturer des couches sol-gel.

5) Références Bibliographiques

1. Faustini, M., Boissière, C., Nicole, L. & Grosso, D. From chemical solutions to inorganic nanostructured materials: A journey into evaporation-driven processes. *Chemistry of Materials* vol. 26 709–723 (2014).
2. Cattoni, A. *et al.* $\lambda/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography. *Nano Lett.* **11**, 3557–3563 (2011).
3. Barbillon, G., Hamouda, F., Held, S., Gogol, P. & Bartenlian, B. Gold nanoparticles by soft UV nanoimprint lithography coupled to a lift-off process for plasmonic sensing of antibodies. *Microelectron. Eng.* **87**, 1001–1004 (2010).
4. Ouyang, S. *et al.* Photolithographic patterning of PEDOT:PSS with a silver interlayer and its application in organic light emitting diodes. *Org. Electron.* **15**, 1822–1827 (2014).
5. Ren, H. X., Huang, X. J., Kim, J. H., Choi, Y. K. & Gu, N. Pt/Au bimetallic hierarchical structure with micro/nano-array via photolithography and electrochemical synthesis: From design to GOT and GPT biosensors. *Talanta* **78**, 1371–1377 (2009).
6. Hsu, H.-H., Selvaganapathy, P. R. & Soleymani, L. Bottom-Up Top-Down Fabrication of Structurally and Functionally Tunable Hierarchical Palladium Materials. *J. Electrochem. Soc.* **161**, D3078–D3086 (2014).
7. Yang, X., Sun, M., Bian, Y. & He, X. A Room-Temperature High-Conductivity Metal Printing Paradigm with Visible-Light Projection Lithography. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–10 (2019).
8. Horiuchi, S., Fujita, T., Hayakawa, T. & Nakao, Y. Micropatterning of metal nanoparticles via UV photolithography. *Adv. Mater.* **15**, 1449–1452 (2003).
9. Malfatti, L. *et al.* Writing self-assembled mesostructured films with in situ formation of gold nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**, 2132–2137 (2010).
10. Vazquez-Mena, O. *et al.* High-resolution resistless nanopatterning on polymer and flexible substrates for plasmonic biosensing using stencil masks. *ACS Nano* **6**, 5474–5481 (2012).

11. Thomas, P. J., Kulkarni, G. U. & Rao, C. N. R. Dip-pen lithography using aqueous metal nanocrystal dispersions. *J. Mater. Chem.* 625–628 (2004) doi:10.1039/b311248a.
12. Bi, K. *et al.* Direct electron-beam patterning of transferrable plasmonic gold nanoparticles using a H₂AuCl₄/PVP composite resist. *Nanoscale* **11**, 1245–1252 (2019).
13. Mori, T., Mori, T., Tanaka, Y., Suzaki, Y. & Yamaguchi, K. Fabrication of single-crystalline plasmonic nanostructures on transparent and flexible amorphous substrates. *Sci. Rep.* **7**, 1–7 (2017).
14. Porter, L. A. *et al.* Electroless Nanoparticle Film Deposition Compatible with Photolithography, Microcontact Printing, and Dip-Pen Nanolithography Patterning Technologies. *Nano Lett.* **2**, 1369–1372 (2002).
15. Mela, P. *et al.* Low-ion-dose FIB modification of monomicellar layers for the creation of highly ordered metal nanodot arrays. *Small* **3**, 1368–1373 (2007).
16. Lee, M. T., Lee, D., Sherry, A. & Grigoropoulos, C. P. Rapid selective metal patterning on polydimethylsiloxane (PDMS) fabricated by capillarity-assisted laser direct write. *J. Micromechanics Microengineering* **21**, (2011).
17. Jiu, J., Murai, K., Kim, D., Kim, K. & Sugauma, K. Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 333–338 (2009).
18. Kim, D., Jeong, S. & Moon, J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. *Nanotechnology* **17**, 4019–4024 (2006).
19. Sun, Y. & Xia, Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver. *Adv. Mater.* 833–837 (2002).
20. Oh, S. C., Bae, B. J., Yang, K. Y., Kwon, M. H. & Lee, H. Fabrication of aluminum nano-scale structures using direct-embossing with a nickel template. *Met. Mater. Int.* **17**, 771–775 (2011).
21. Ko, S. H. *et al.* Direct nanoimprinting of metal nanoparticles for nanoscale electronics fabrication. *Nano Lett.* **7**, 1869–1877 (2007).
22. Hostetler, M. J. *et al.* Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir* **14**,

- 17–30 (1998).
23. Chen, C. H., Yu, T. H. & Lee, Y. C. Direct metal transfer lithography for fabricating wire-grid polarizer on flexible plastic substrate. *J. Microelectromechanical Syst.* **20**, 916–921 (2011).
 24. Colson, P., Henrist, C. & Cloots, R. Nanosphere lithography: A powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
 25. Choi, D. G. *et al.* Nanopatterned magnetic metal via colloidal lithography with reactive ion etching. *Chem. Mater.* **16**, 4208–4211 (2004).
 26. Lynd, N. A., Meuler, A. J. & Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875–893 (2008).
 27. Knoll, A. *et al.* Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 355011–355014 (2002).
 28. Glass, R., Möller, M. & Spatz, J. P. Block copolymer micelle nanolithography. *Nanotechnology* **14**, 1153–1160 (2003).
 29. Kästle, G. *et al.* Micellar Nanoreactors - Preparation and Characterization of Hexagonally Ordered Arrays of Metallic Nanodots. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 853–861 (2003).
 30. Chai, J. & Buriak, J. M. Using cylindrical domains of block copolymers to self-assemble and align metallic nanowires. *ACS Nano* **2**, 489–501 (2008).
 31. Farcau, C. *et al.* High-sensitivity strain gauge based on a single wire of gold nanoparticles fabricated by stop-and-go convective self-assembly. *ACS Nano* **5**, 7137–7143 (2011).
 32. Kraus, T. *et al.* Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 570–576 (2007).

Chapitre 2 :

Le procédé sol-gel

Chapitre 2 : Le procédé sol-gel

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première introduira les notions de base de la chimie Sol-Gel en introduisant le procédé sol-gel à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation ayant lieu à partir de précurseurs moléculaires métalliques (métaux de transition et métaux nobles). Dans un second temps, nous étudierons le contrôle de la porosité par auto-assemblage de micelles, dont le cas particulier de l'auto-assemblage induit par évaporation. Nous détaillerons par la suite la méthode de dépôt privilégiée au cours de ces travaux, le trempage-retrait ou aussi communément appelé « dip-coating », en précisant les facteurs déterminant l'épaisseur des couches déposées. Enfin, dans la dernière partie, nous montrerons comment la chimie sol-gel/l'auto-assemblage et le contrôle de l'épaisseur permettent d'obtenir des couches d'oxydes pouvant être utilisées en nanolithographie. La seconde partie sera consacrée à la texturation de couche sol-gel par nanoimpression. Nous discuterons des différentes techniques pour texturer des couches sol-gel.

Partie A

1) La chimie Sol-Gel

La chimie « sol-gel » est une méthode de chimie douce. Le terme « sol-gel » vient de la contraction des mots « solution » et « gélification ». Selon IUPAC (International Union of pure and Applied Chemistry), c'est « *un processus* » de synthèse chimique « *par lequel un réseau est formé à partir d'une solution, par un changement progressif de précurseur(s) liquide(s) en un sol, un gel et, dans la plupart des cas, un réseau sec* ». Plus communément ce processus est appelé « chimie sol-gel », qui peut se rapprocher de la chimie des polymères et qui permet la préparation de matériaux inorganiques ou hybrides organique/inorganiques, vitreux ou cristallins à basse température. Ce procédé est basé sur une réaction de polymérisation inorganique contrôlée. Ce procédé utilise un précurseur inorganique dans l'eau et/ou dans un solvant organique (souvent des alcools). Le précurseur inorganique peut être par exemple un alcoxyde ($M(OR)_n$ où M est un métal (Si, Zr, Ti, Al, ...) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}) ou des sels métalliques (chlorure, nitrure, acétate). L'ajout d'un catalyseur permet de

faire varier le pH et contrôler la cinétique de la réaction. La polymérisation du réseau inorganique dépend du milieu dans lequel elle s'effectue. On distingue ainsi la voie aqueuse, la voie hydro-alcoolique et la voie organique (généralement avec des alcools). Dans ce manuscrit, nous ne considérerons que la chimie sol-gel hydrolytique (impliquant de l'eau, qu'elle soit introduite dès le départ ou bien qu'elle soit générée au sein de la solution). La condensation de réseaux sol-gel par voie hydrolytique implique une réactivité en deux étapes. On observe premièrement une étape d'hydrolyse du précurseur inorganique qui permet la formation de groupements hydroxyles liés au centre métallique (liaisons M(OH)). L'étape de condensation voit dans un deuxième temps ces groupes hydroxyles former des liaisons avec un autre site métallique (liaisons M-O-M).

- La réaction d'hydrolyse : $M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + ROH$
- La réaction de condensation : $M(OR)_n + M(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow (RO)_{n-1}-M-O-M(OR)_{n-1} + R-OH$

En fonction du pH, trois domaines peuvent être définis correspondant à la prédominance des ligands aquo (M-OH₂), hydroxo (M-OH) et oxo (M=O) (Figure 31)^{1,2}.

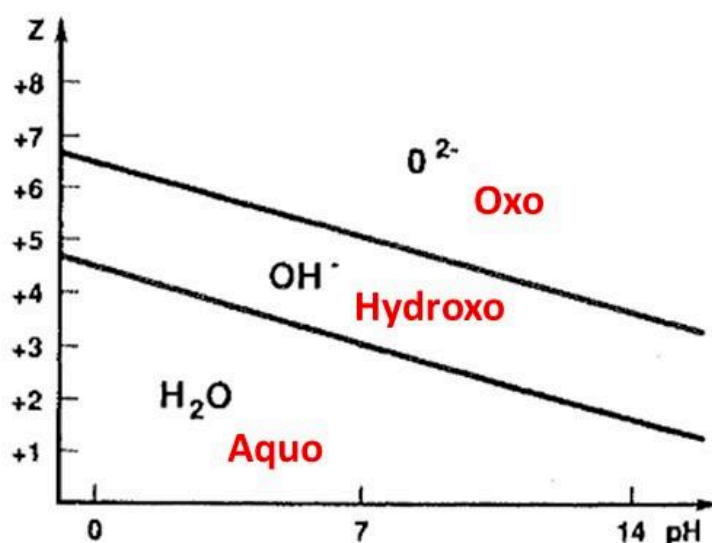
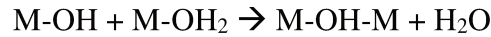
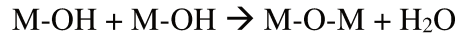


Figure 31: Diagramme charge-pH, zone de prédominance des espèces aquo, hydroxo, oxo en fonction de la charge du centre métallique¹.

En solution hydro-alcoolique ou alcoolique, deux mécanismes sont à l'origine de la condensation des précurseurs hydrolysés à travers des ponts intermétalliques. Lorsque deux sites hydroxylés M-OH et M-OH₂ forment une liaison M-OH-M avec régénération d'une molécule d'eau, on parle de réaction d'olation.



En revanche, lorsque deux groupements hydroxyle M-OH réagissent, la réaction est dite d'oxolation.



Le pH a une influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensations qui dépend du métal que l'on utilise. Dès que le pH s'éloigne de 7 on favorise l'hydrolyse et on défavorise la condensation. Par exemple, dans le cas des alcoxydes de silicium, la cinétique d'hydrolyse est minimale autour d'un pH=7 et celle de condensation est minimale à pH=2 (point isoélectrique)³. À un pH acide, cela entraîne la formation de longues chaînes de silice qui vont entraîner la croissance d'un réseau inorganique, piéger le solvant et finir par former un « gel ». Pour un pH basique, cela favorise la nucléation ce qui conduit à une solution colloïdale¹ (Figure 32).

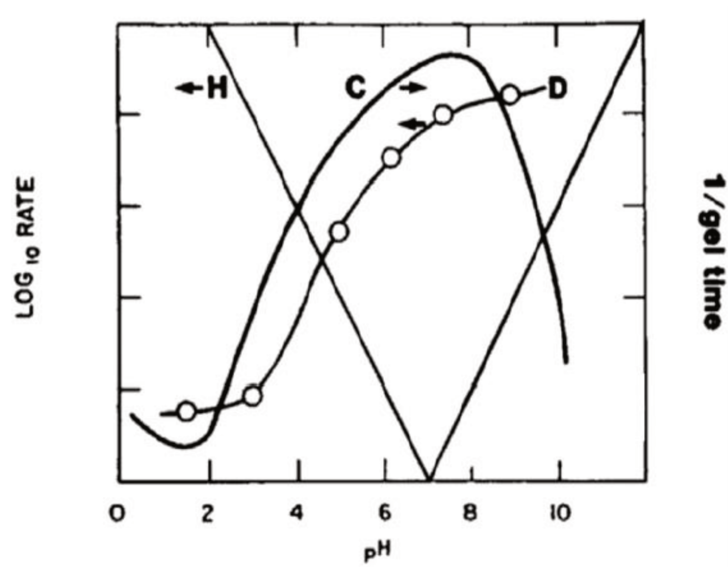


Figure 32: Cinétique de la réaction d'hydrolyse (H), de la condensation (C), et de la dissolution (D) en fonction du pH du tetraethoxysilane (TEOS)¹.

À l'opposé des alcoxydes de silicium, les précurseurs des d'oxydes de métaux de transitions sont généralement très réactifs en raison de leur coordinence élevée et de leur caractère très électrophile. Dans le cas du TiO₂, le tétrachlorure de titane, TiCl₄, est employé au laboratoire pour former un réseau d'oxyde de titane par voie sol-gel. L'évolution de ce sel métallique en solution hydro-alcoolique a été décrite en fonction du taux d'hydrolyse et du pH. En présence d'eau le TiCl₄ forme des intermédiaires réactionnels complexes de formule générale : TiO_xOH_y (OH₂)_z(Cl)_u(EtOH)_w.

L'hydrolyse de TiCl_4 a pour effet d'acidifier la solution par libération de paires H^+/Cl^- . L'environnement du centre métallique est le résultat d'un équilibre chimique entre les différents ligands pouvant être libérés (z, u, w) et le taux de condensation des ligands oxo et hydroxo (x, y). La condensation varie fortement en fonction du pH et du taux d'eau. Ainsi en condition très acides, la cinétique de condensation est fortement abaissée en la présence de petits clusters Ti-oxo chargés positivement et stables en solution. L'ajout d'agent chélatant est une autre manière de retarder la condensation, comme l'ont montré de nombreuses études en présence d'acétylacétone (acac)⁴.

En utilisant des concepts similaires et en adaptant les conditions chimiques, la plupart des métaux du tableau périodique peuvent être transformés en oxydes par la chimie sol-gel.

2) Chimie sol-gel des métaux nobles

Un cas spécifique existe, le groupe des métaux nobles, et en particulier le groupe du platine. Au cours de cette thèse nous allons nous intéresser aux métaux nobles (Ir, Ru, Rh). Bien que moins explorés, quelques exemples de synthèse sol-gel d'oxyde de métaux nobles ont été publiés⁵⁻⁹. Deux exemples sont présentés ci-après pour des applications liées à l'électrocatalyse et à l'optique.

En 2011, Ortel *et al*⁵ ont réalisé des films mésoporeux à base d'oxyde d'iridium pour l'électrocatalyse de la réaction d'oxydation de l'eau. Pour cela, ils ont utilisé un copolymère à blocs, le PEO-PB-PEO, qui va jouer le rôle d'agent structurant (le mécanisme de formation de la porosité sera détaillé dans la section suivante). Dans cet exemple, les auteurs dissolvent de l'acétate d'iridium et le copolymère dans de l'éthanol et ils déposent par dip-coating, un film qui sera par la suite calciné (de 300 à 800 °C) sous air. L'étape du traitement thermique est cruciale : la cristallisation de l'oxyde d'iridium a lieu à une température supérieure à 400 °C. Cependant, Les résultats montrent que l'organisation de la porosité disparaît et les cristaux croissent de plus en plus avec l'augmentation de la température (Figure 33). Ils se sont ensuite servis de leurs matériaux comme électrodes pour la réaction d'évolution de l'oxygène (oxygen evolution reaction, OER). Sur la Figure 34 sont représentées les voltamétries cycliques pour les matériaux IrO_2 poreux et dense. Les auteurs ont comparé la densité de courant obtenue normalisée par la surface de matériaux. Ainsi ils ont pu mettre en évidence que le matériau

poreux possède l'avantage d'avoir un potentiel plus bas pour la réaction d'évolution de l'oxygène (ils consomment donc moins d'énergie pour produire de l'hydrogène).

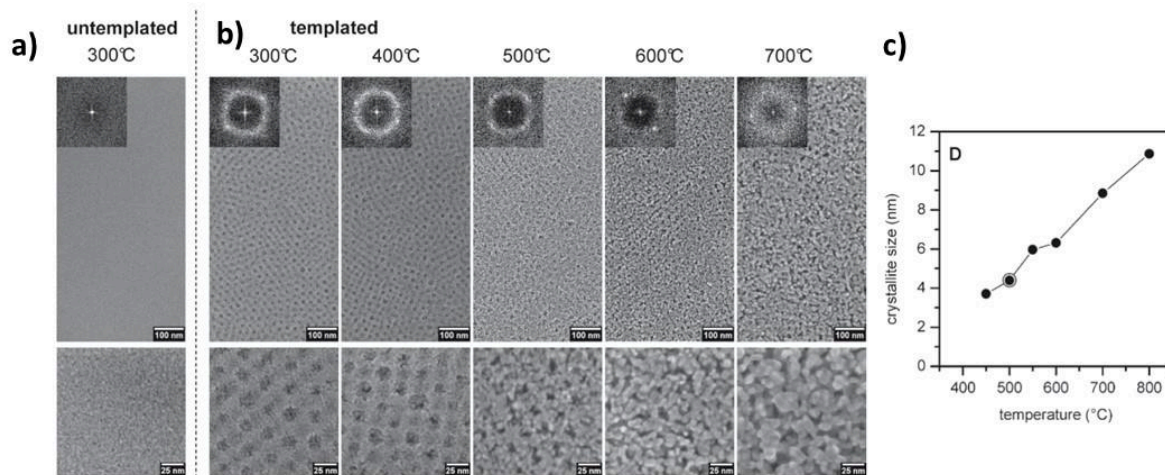


Figure 33: Image MEB pour un film d'oxyde d'iridium calciné sous air à 300 °C sans agent texturant (a), avec agent structurant calciné à 300, 400, 500, 600 et 700 °C (b), évolution de la taille des cristallites en fonction de la température⁵.

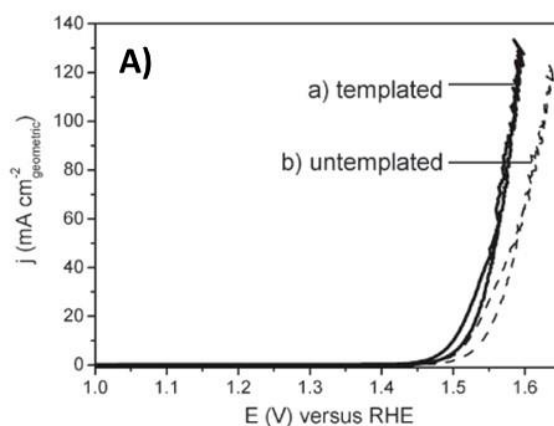


Figure 34: Voltamétrie cyclique des films poreux et dense d'IrO₂. Les valeurs de courant sont normalisées par la surface géométrique des catalyseurs⁵.

À travers cet exemple, nous pouvons voir l'intérêt de d'utiliser la voie sol-gel pour réaliser des électrodes d'oxyde d'iridium poreuses. L'emploi d'un agent porogène tel qu'un copolymère PEO-PB-PEO permet d'augmenter la surface catalytique ce qui permet d'avoir un matériau plus performant qu'un matériau dense.

Alors que les exemples d'oxydes de métaux nobles obtenus par la voie sol-gel sont principalement axés sur les applications, la chimie se déroulant réellement lors du traitement thermique reste relativement inexplorée. En particulier, dans ces conditions, il n'est pas évident

de savoir si la formation de l'oxyde est le résultat des réactions d'hydrolyse/condensation ou non.

J'ai contribué à répondre à cette question lors de mon projet de stage de master 2. En effet, au LCMCP, nous travaillons depuis 4 ans sur la fabrication de matériaux à base d'iridium mis en forme par aérosol pour l'OER. Une étude EXAFS *in situ* a été réalisée pour comprendre le mécanisme de formation de l'oxyde IrO_2 à partir de précurseurs IrCl_3 . L'ordre local autour des atomes d'iridium peut être étudié en analysant les spectre EXAFS à différentes étapes de la formation des matériaux^{10,11}.

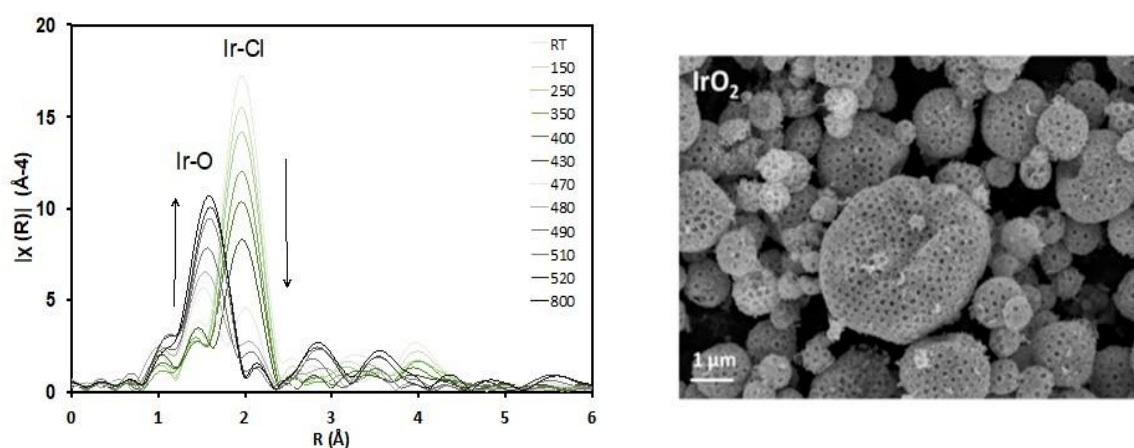


Figure 35: Transformée de Fourier résolue en température des spectres EXAFS de la L3 de l'Iridium pur après calcination (gauche) ; image MEB sphère d' IrO_2 (droite)¹¹.

La Figure 35 montre la transformée de Fourier (FT) résolue en température du spectre EXAFS du seuil L_3 de l'iridium pendant la calcination, le matériau de départ est obtenu après séchage après d'aérosol. Tout d'abord, avant le traitement thermique, aucune liaison Ir-O n'est détectée, ce qui suggère qu'aucune hydrolyse n'a eu lieu dans la solution. Entre 400 et 450 °C, le pic caractéristique de la distance Ir-Cl à $R'=1,99 \text{ \AA}$ disparaît en même temps que l'apparition d'un pic caractéristique des distances oxygène/iridium Ir-O à $R'=1,65 \text{ \AA}$. Lorsque la température augmente, les pics caractéristiques de la distance Ir-Ir au sein d'une structure IrO_2 rutile apparaissent à $R'=2,97 \text{ \AA}$ et $3,55 \text{ \AA}$ et augmentent avec la température de calcination en raison de la cristallisation du matériau. Cette étude indique donc que l'oxyde d'iridium peut être obtenu à partir du chlorure d'iridium (IrCl_3) et peut être mis en forme comme un matériau sol-gel. Mais d'un point de vue chimique, cet exemple n'est pas un exemple classique de chimie sol-gel car nous n'avons pas les réactions d'hydrolyse et de condensation qui ont lieu en solution.

Un autre exemple de chimie sol-gel de métaux nobles concerne l'utilisation de revêtements à base d'oxyde de ruthénium RuO_2 pour les systèmes d'énergie solaire concentrée (CSP), qui transforment le rayonnement solaire en énergie thermique ou électrique. Les principaux critères pour réaliser des CSP sont : les efficacités de conversion solaire-thermique et thermique-électrique, qui nécessitent des systèmes d'absorption robustes, capables de résister à des températures de fonctionnement élevées pendant des années. L'oxyde de ruthénium est un bon candidat pour cette application. Des couches de RuO_2 pur peuvent être obtenues par dépôt liquide de solution à partir du chlorure de ruthénium RuCl_3 . Cependant, l'étape de cristallisation est difficile car les cristaux de RuO_2 croissent rapidement et conduisent à des films qui diffusent fortement la lumière. Il en résulte des revêtements peu homogènes et de faible qualité optique. En 2015, Paquez *et al*⁶ ont rapporté la préparation de tels revêtements performants composés d'un composite constitué de nanocristaux de RuO_2 dans un matrice de SiO_2 .

Les différentes étapes du processus sont présentées sur la Figure 36. Le dépôt liquide d'une solution de précurseurs moléculaires de ruthénium et de silice est utilisé pour former la couche absorbante. Une multicouche de qualité optique est obtenue en préparant un film nanocomposite RuO_2 (PERCOLE)/ SiO_2 , recouvert d'une couche de silice antireflet qui empêche la formation de cristaux RuO_2 à la surface de l'empilement optique d'absorption. Le dispositif reste très stable dans l'air à 873 K (environ 600 °C) pendant plus de 1000 heures tout en possédant une sélectivité solaire élevée ($\alpha > 0,94$ et ε (873 K) $< 0,28$), ce qui en fait une des avancées les plus prometteuses pour les technologies CSP.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons l'ajout d'agent structurant au sein de solutions de précurseurs sol-gel en vue de l'élaboration de couches minces à mésoporosité contrôlée.

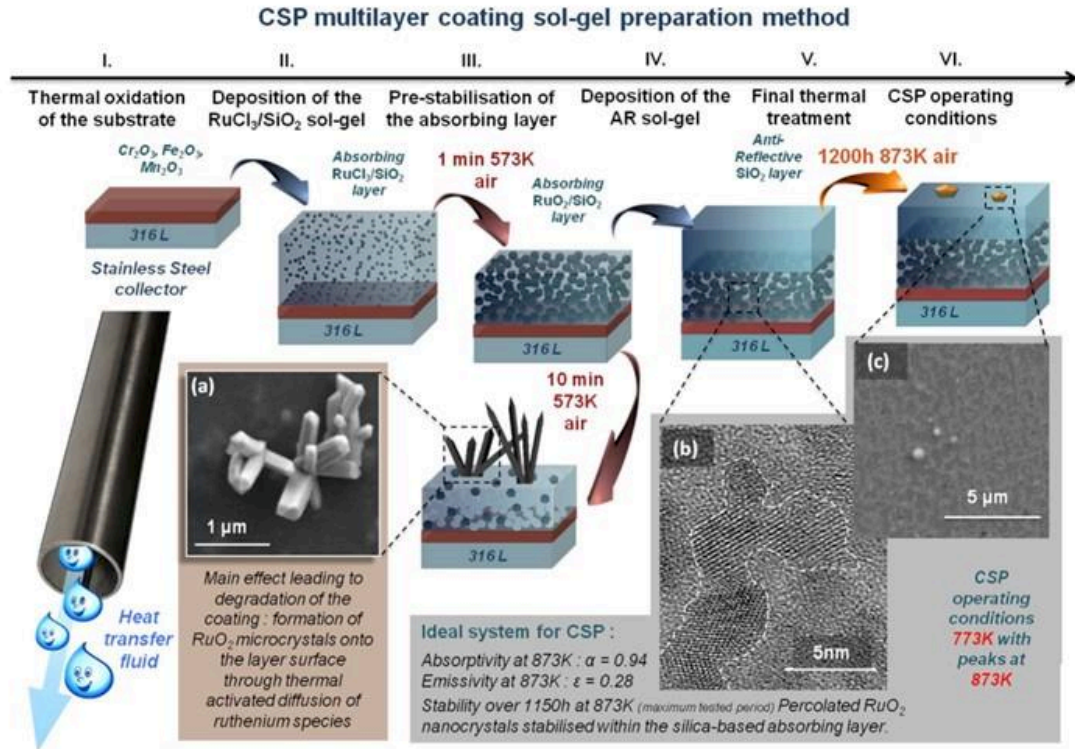


Figure 36: Procédé de fabrication CSP multi couche sur inox par procédé sol-gel, (I) oxydation thermique du support, (II) dépôt de la couche hybride RuO_2/SiO_2 , (III) stabilisation de la couche absorbante, (IV) dépôt de la couche antireflet de silice, (V) traitement final⁶.

3) Agent structurant

Dans la synthèse inorganique par chimie douce, un agent structurant peut être utilisé pour produire des matériaux poreux. Les molécules tensioactives font partie de la catégorie la plus représentative de ces agents structurants. Ces molécules amphiphiles sont souvent constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (souvent une chaîne aliphatique).

Les molécules amphiphiles (de même que les copolymères à blocs amphiphiles) ont tendance à s'auto-assembler pour former des micelles lorsque leur concentration dans un solvant polaire est supérieure à la concentration micellaire critique (cmc) ($[c] > [cmc]$). Dans un solvant polaire, la partie hydrophobe forme le noyau de la micelle, la partie hydrophile est dirigée vers l'extérieur, dans un solvant apolaire on observe le phénomène inverse. Lorsque la concentration est beaucoup plus importante ($[c] \gg [cmc]$) ou lorsque la longueur des blocs varie, les micelles

peuvent former des structures plus complexes et s'organiser entre elles sous forme de mésophases¹². Des exemples¹² sont présentés sur la Figure 37.

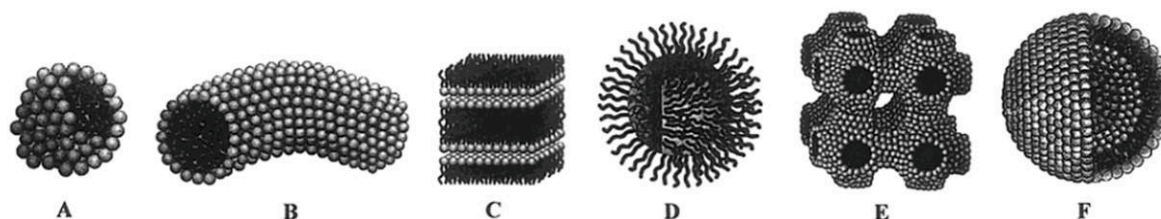


Figure 37: exemples de structures micellaires, (a) sphère, (b) cylindre, (c) Bicouche plane, (d) micelle inverse, (f) liposomes¹².

Il existe deux grandes familles de molécules structurantes utilisées pour produire de la porosité au sein de structures inorganiques produites par sol-gel^{13,14}. Les tensioactifs ioniques et les tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs ioniques sont très utilisés mais leur petite taille ne permet pas de produire facilement des pores de taille supérieure à 4 nanomètres.

La synthèse de matériaux poreux à partir de systèmes non-ioniques a été reportée dans la littérature pour la première fois par Pinnavaia *et al*¹⁵ en 1995. Ce type de synthèse a très rapidement été étendu à de nombreuses familles de copolymères à blocs qui sont des macromolécules composées d'au moins deux blocs ayant des fonctions chimiques différentes. Les plus connues sont des tri-blocs amphiphiles, le Pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆), le P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) ou encore un copolymère à deux blocs comme le Brij 58 (C₁₆H₃₃(EO)₂₀), ou bien les familles des « Tweens » ou bien des « Tergitols ». Tous ces copolymères ont été largement utilisés dans la littérature pour obtenir des matériaux mésoporeux^{16,17}.

D'autres copolymères à blocs ont été de plus en plus utilisés, comme par exemple : le poly(éthylène-co-butylène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (également appelé "KLE"), le poly(isobutylène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PIB-b-PEO), le poly(styrène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PS-b-PEO) et le poly(butadiène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO). Avec ces familles, la partie hydrophobe est plus stable thermiquement et chimiquement que les blocs PPO utilisés pour les Pluronic. La partie hydrophile poly-oxyde d'éthylène (PEO) permet de stabiliser les précurseurs inorganiques par de fortes liaisons de coordination de chélation entre les doublets électroniques libres des oxygènes et les orbitales « d » vacantes des cations métalliques.

Au cours de cette thèse, les copolymères utilisés seront : le Pluronic F127 et le poly(butadiène)-b-poly(oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO).

4) Dépôt liquide chimique par dip coating.

Les films minces sol-gel peuvent être déposés sur des substrats par le procédé de dépôt chimique liquide (Chemical Liquid Deposition (CLD)). Il existe de nombreuses techniques de dépôts de solutions liquides. Dans cette partie nous allons nous intéresser à la méthode de dépôt par trempage retrait, appelé « dip-coating ». Cette technique de dépôt est simple et nous permet de contrôler l'épaisseur du matériau déposé en utilisant quelques paramètres. Nous avons aussi réalisé des dépôts par dépôt à la tournette, appelé « spin-coating » au cours de cette thèse. C'est une technique qui permet, elle aussi, de réaliser des dépôts contrôlés.

Pour réaliser un dépôt contrôlé par dip-coating, il faut dans un premier temps immerger un substrat, sur lequel on veut réaliser le dépôt (par exemple sur un wafer de silicium), dans la solution contenant les précurseurs métalliques. Le substrat est alors retiré à vitesse constante, provoquant ainsi le dépôt de la solution à la surface du substrat. L'évaporation du solvant conduit alors au dépôt d'un film de matériaux sol-gels.

Contrôler l'épaisseur du film final implique de maîtriser l'épaisseur du film de solution formé à la surface du substrat. La dynamique des fluides associée à la formation de la couche liquide est cependant complexe.

Un premier modèle permettant de prédire l'épaisseur du film déposé a été proposé par Landau et Levich¹⁹ en 1942. Ce modèle prend en compte l'équilibre entre l'adhésion du liquide au substrat et la trainée de celui-ci induite par la gravité pour un fluide Newtonien et non volatil. Le modèle est décrit par la formule suivante :

$$h = \frac{-0,94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Avec η la viscosité de la solution, U la vitesse de retrait, γ_{LV} la tension de surface liquide-vapeur, ρ la densité du liquide et g la constante de gravité.

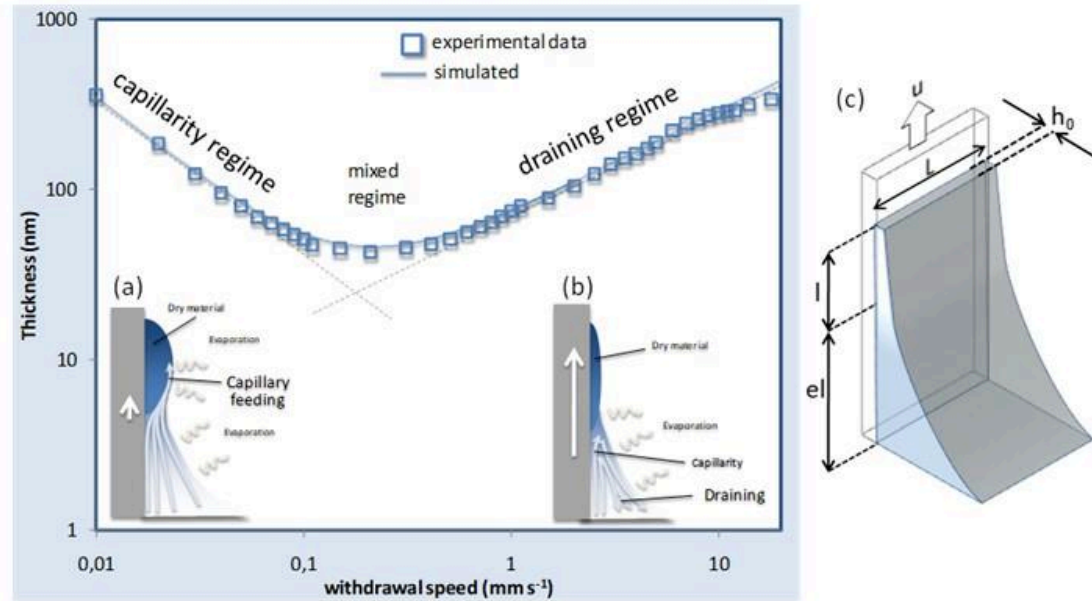


Figure 38: Exemple de variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait pour un film sol-gel déposé par dip coating⁴, (a) schéma du ménisque pour le régime capillaire, (b) schéma du ménisque dans le régime de drainage¹⁸.

Le contrôle de l'épaisseur du film h se fait donc par le contrôle de la vitesse de retrait. Une mesure expérimentale de la dépendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait pour un revêtement de silice sol-gel, est représentée la Figure 38. On constate que le graphique présente deux régimes. Lorsque la vitesse de retrait est faible (typiquement $U < 0,1 \text{ mm.s}^{-1}$) nous sommes dans le régime capillaire : plus la vitesse augmente plus l'épaisseur du film va diminuer. Pour des vitesses plus élevées (régime de drainage, $U > 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$), plus la vitesse augmente plus l'épaisseur augmente et tend vers une valeur maximale¹⁸. Entre ces deux régimes on se trouve dans le régime mixte, où il existe une vitesse qui permet d'obtenir une épaisseur minimale. Le même comportement a été observé pour des solutions colloïdales²⁰ et des solutions contenant des polymères¹⁹

Dans le cas de faible vitesse de retrait ($U < 0,1 \text{ mm}^{-1}$), on se trouve dans le régime dit « régime capillaire ». L'évaporation du solvant a lieu au niveau du ménisque de solution, qui est alimenté en continu par la solution par capillarité/convection le dépôt de matière se fait au point triple (liquide/air/substrat). Dans ce cas, l'épaisseur h_0 du film obtenu est directement liée au taux d'évaporation E de la solution et peut être décrite par l'expression suivante :

$$h_0 = k_i \frac{E}{L} U^{-1}$$

Avec k_i une constante calculée à partir des paramètres connus relatifs aux espèces inorganiques présentes dans la solution initiale et L la largeur du film (Figure 38-c).

$$k_i = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i}$$

Avec c_i la concentration, M_i la masse molaire, α_i le rapport volumique et la densité ρ_i des espèces inorganiques.

Pour des vitesses plus élevées ($U > 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$), on se trouve dans le régime dit de drainage. La quantité de solvant évaporé au niveau du ménisque devient négligeable et la formation du film suit le modèle de Landau et Levich¹⁹ qu'on peut simplifier comme suit :

$$h_0 = k_i D u^{2/3}$$

$$D = \frac{0.94 \eta^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

En combinant les deux contributions, on obtient cette équation :

$$h_0 = k_i \left(\frac{E}{Lu} + Du^{2/3} \right)$$

Cette simple équation semi-empirique permet de prédire l'épaisseur finale du film à partir d'un système chimique donné. Ceci sera crucial pour la formation de films à morphologie contrôlée et pour la coupler avec la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation.

5) Dépôt par auto-assemblage induit par évaporation

Le concept de dépôt par auto-assemblage induit par évaporation (Evaporation Induced Self Assembly - EISA) a été introduit par Ogawa *et al*²¹ et rationalisé par Brinker *et al*²². Dans cette approche, les précurseurs inorganiques et l'agent structurant sont mélangés dans la même solution. Les conditions de stœchiométries des précurseurs, du pH, du temps de vieillissement

et de solvant sont ajustées afin d'obtenir une formulation homogène et stable (plusieurs jours idéalement). Après dépôt de la solution, l'évaporation rapide des espèces volatiles (éthanol, H₂O) déclenche le processus d'auto-assemblage en concentrant progressivement le système en précurseurs inorganiques et en agents amphiphiles. Quand la concentration atteint la concentration micellaire critique (CMC), les micelles commencent alors à se former entourées par les précurseurs inorganiques. Grosso *et al*²³ ont étudié le mécanisme de l'EISA pour les agents structurants CTAB et F127. L'ensemble des étapes est schématisé sur la Figure 39. Ils divisent le procédé en quatre étapes : la première étape correspond à l'évaporation rapide des solvants, la seconde comprend la formation des micelles ($c \geq c_{mc}$). La troisième étape appelée aussi Tunable Steady State (TSS), correspond au moment où l'évaporation est terminée et que le gel est encore flexible et est en équilibre avec l'atmosphère. Lors de la dernière étape, le réseau inorganique se consolide par condensation. Une dernière étape de calcination permet de consolider tout le système et permet de former la porosité en enlevant la partie organique contenue dans le film. L'auto-assemblage induit par évaporation a été étudié pour différents systèmes notamment SiO₂/CTAB^{23,24}, SiO₂/Pluronic²⁵, TiO₂/Pluronic²⁶.

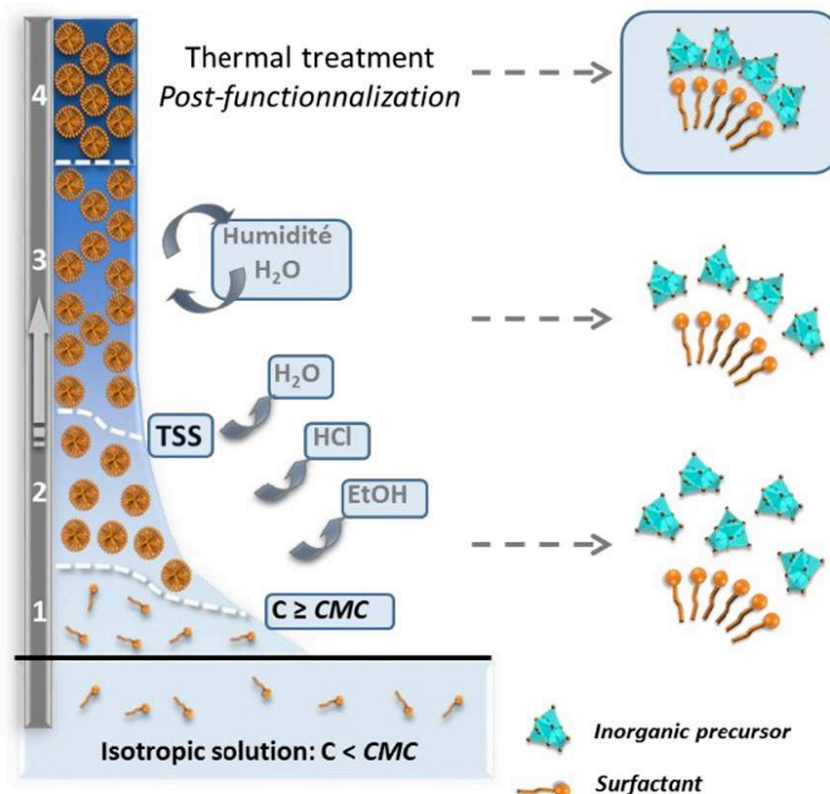


Figure 39: Schéma représentant les quatre étapes du procédé d'auto-assemblage induit par évaporation lors d'un dépôt par dip-coating²⁷.

Dans le cas mentionné ci-dessus, la micellisation se produit pendant l'évaporation. Cependant, selon la nature du copolymère à blocs (contraste chimique entre la partie hydrophobe et hydrophile) et la longueur de chaîne du copolymère à blocs, notamment en modifiant la longueur de chaîne hydrophobe il est possible de réduire la CMC de façon à former des micelles directement en solution. Dans ce cas, le mécanisme d'auto-assemblage peut s'appeler empilement micellaire induit par évaporation (Evaporation induced micellar Packing) (EIMP). Cette méthode a été utilisée pour préparer des films mésoporeux mais elle sera détaillée pour le cas des monocouches de micelles dans la partie suivante.

6) Monocouches d'oxyde nanotexturée

En jouant sur la vitesse de dépôt et en contrôlant le rapport molaire entre les précurseurs inorganiques et le copolymère ainsi que la dilution, il devient possible de déposer des monocouches de micelles et d'obtenir des surfaces nanotexturées. Cette approche permet la formation de couches d'oxydes nanostructurées qui peuvent être utilisées comme outil de nanolithographie. Un schéma du procédé de fabrication d'une monocouche est représenté dans la Figure 40²⁸.

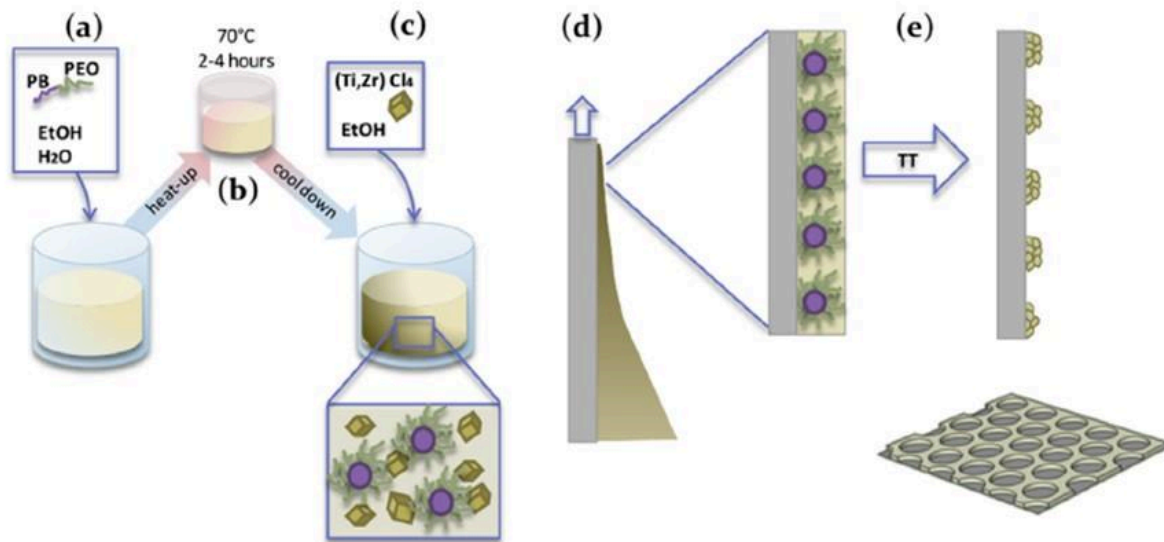


Figure 40: Schéma procédé de fabrication de monocouche par voie sol-gel, (a-b) solubilisation de l'agent structurant, (c) ajout du précurseur inorganique, (d) dépôt par dip coating, (e) traitement thermique²⁸

Dans un premier temps les auteurs²⁸ ont solubilisé le copolymère (PB-PEO) pour former des micelles. Puis ils ont ajouté leurs précurseurs inorganiques (TiCl_4 ou ZrCl_4) (Figure 40-c). Une fois que tous les éléments sont bien solubilisés, la solution peut être déposée par dip-coating (Figure 40-d). Dans ce cas, le mécanisme d'auto-assemblage peut s'appeler empilement micellaire induit par évaporation (Evaporation Induced micellar Packing) (EIMP). Lors du dépôt, les micelles vont s'auto-organiser en un réseau dense entouré des précurseurs inorganiques. Une fois que la couche est déposée il suffit d'éliminer le copolymère en appliquant un traitement thermique (Figure 40-e). Un exemple de couche de TiO_2 nanoporeuse est présenté en Figure 41 La couche est composée de nanocristaux de TiO_2 et présente des perforations qui donnent un accès direct au substrat.

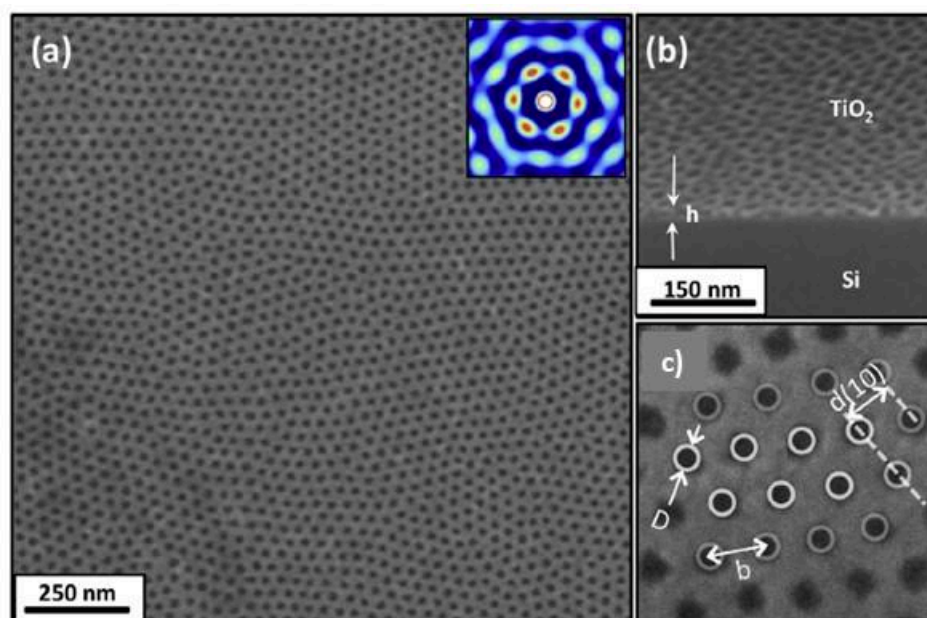


Figure 41: (a) Cliché MEB monocouche de titane, (b) Cliché MEB vu à 70° , (c) paramètre de la structure²⁸.

Les auteurs ont modifié la taille des pores en jouant sur le nombre d'unité butadiène présent dans le copolymère. Sur la Figure 42 sont représentées les différentes tailles de pores obtenues. Le paramètre D représente le diamètre de chaque pore et le paramètre b représente la distance entre les centres des pores.

Plus la chaîne PB est longue, plus les micelles formées en solution seront grosses, ce qui engendre des pores plus gros (Figure 42-a). À l'inverse, plus la chaîne est courte, plus la micelle sera petite et plus la porosité sera petite (Figure 42-d). Enfin, les auteurs ont étudié l'influence

du rapport molaire entre les précurseurs inorganiques et le nombre de fonctions oxyde d'éthylène introduits en solution (Figure 43): ratio $m = [\text{Inorganique}]/[\text{EO}]$.

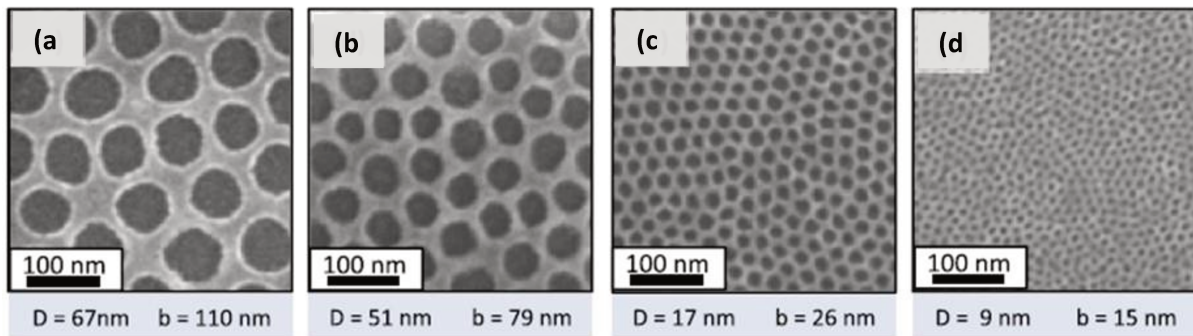


Figure 42: Clichés MEB monocouches de ZrO_2 obtenues avec différentes longueurs de chaînes de copolymères PB-PEO²⁸.

Enfin, les auteurs ont étudié l'influence du rapport molaire entre les précurseurs inorganiques et le nombre de fonctions oxyde d'éthylène introduits en solution (Figure 43): ratio $m = [\text{Inorganique}]/[\text{EO}]$. Lorsque le rapport m est supérieur à 1, il y a un excès de cations qui va se retrouver à la périphérie des micelles de copolymères. Cela se traduit par une augmentation de l'épaisseur des murs entre chaque pore. Pour un rapport $m=10$ l'épaisseur du mur est de 30 nm, alors que pour un ratio $m=1,8$ l'épaisseur est de 12 nm.

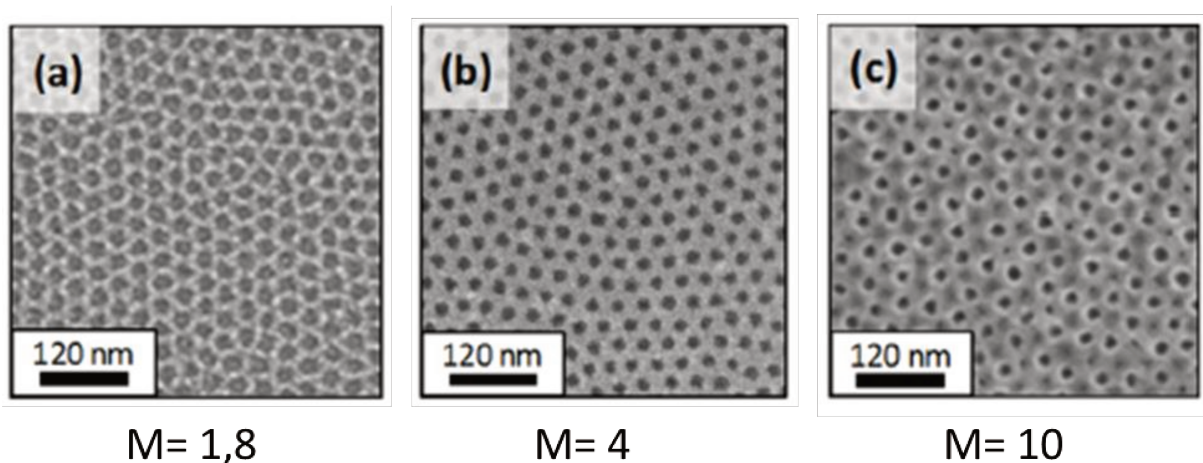


Figure 43: Clichés MEB monocouche TiO_2 obtenue en modifiant le rapport $m = [\text{Ti}^{4+}]/[\text{EO}]$ ²⁸.

Enfin le dernier paramètre à contrôler est la température de calcination. En effet, il faut ajuster la température de calcination pour décomposer le polymère, condenser le réseau inorganique et éventuellement cristalliser les oxydes. De nombreux systèmes sol-gel ont été étudiés comme SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 ²⁹⁻³¹.

Ces systèmes ont été utilisés dans de nombreuses applications, notamment les dispositifs de stockage de données³², la photoluminescence³³, les revêtements autonettoyants³⁴, le mouillage contrôlé²⁸ ou comme masque pour la gravure à sec³⁵.

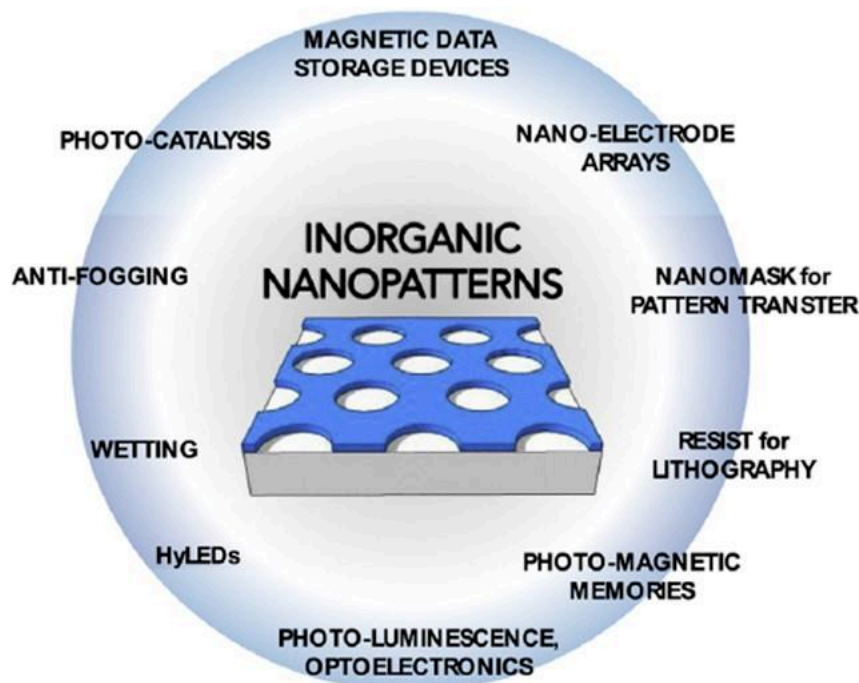


Figure 44: Exemples des différents domaines d'applications des systèmes sol-gel TiO_2 , ZrO_2 et $CaTiO_3$ ²⁸.

7) Conclusion

Nous venons d'introduire, à travers ce chapitre, différents aspects chimiques et de procédés utilisés au cours de cette thèse. Nous avons dans un premier temps décrit le concept de la chimie sol-gel ainsi que l'intérêt d'utiliser un agent structurant pour ajouter de la porosité au sein de nos matériaux. Nous avons aussi décrit le phénomène d'auto-assemblage induit par évaporation en utilisant des solutions contenant des précurseurs inorganiques et organiques. Enfin, nous nous sommes intéressés aux dépôts de couches et de monocouches (films minces) mésoporeuses. Dans la partie B de ce chapitre, nous nous intéresserons aux techniques de lithographie par nanoimpression appliquées aux couches sol-gel.

Partie B : Nano-impression directe de couches sol-gel

Cette seconde partie de chapitre est dédiée à la technique de nanoimpression appelée : Nanoimprint Lithography (NIL). Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet de texturer des surfaces par des motifs allant de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. On peut rassembler toutes les techniques de nanoimpressions en trois grandes familles : Thermal NIL, UV NIL et la Soft NIL. Dans un premier temps nous discuterons de l'intérêt de la texturation de couches sol-gel. Puis nous développerons, à travers différents exemples, les techniques UV NIL, Thermal NIL et Soft NIL.

1) Généralités

La lithographie par nanoimpression (NIL) est une méthode de fabrication de motifs à l'échelle nanométrique. Il s'agit d'un procédé de nanolithographie simple, à faible coût, à haut débit et à haute résolution. Elle crée des motifs par déformation mécanique d'une résine d'impression et par des processus ultérieurs.

En 1995, Chou *et al*³⁶ proposent le terme NIL et texturent une couche de PMMA à l'échelle de 25 nm. Pour cela, ils ont pressé à l'aide d'un moule rigide une couche de PMMA puis chauffé l'ensemble au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Ainsi celui-ci s'est comporté comme un liquide visqueux et est devenu « imprimable ». Une pression de 131 bar est exercée sur le moule, tout en maintenant cette pression le moule est refroidit et passe en dessous de la T_g du PMMA (105 °C). Celui-ci redevient rigide et conserve la texturation imposée. Cette technique prendra le nom de « thermal nanoimprint lithography (thermal NIL) ».

La résine pour la lithographie par nano-impression n'est pas nécessairement un polymère, mais elle peut être un film de précurseurs sol-gel.

Pourquoi la NIL appliquée au sol-gel est-elle intéressante ? Habituellement, pour texturer une couche d'oxyde par exemple, il faut passer par plusieurs étapes. Un procédé dit « classique » est schématisé à travers la Figure 45. Tout commence par une étape de dépôt du matériau suivi d'une étape de calcination pour obtenir le matériau souhaité (oxyde par exemple). Par la suite

il faut déposer une couche sacrificielle (souvent une résine de polymère comme le PMMA qui est facile à texturer). Une fois que la couche est déposée, on met en forme la couche sacrificielle par une étape d'impression (étape 4). Cela peut être fait par impression ou sous rayonnement UV par exemple. Après l'impression, la couche résiduelle doit être enlevée. (Étape 5). Cette étape est très délicate, il faut parvenir à bien conserver la texturation imposée et enlever tout le surplus. Une fois que la texturation est faite, il faut graver le matériau souhaité. Une fois gravé, il faut enlever la couche sacrificielle afin d'obtenir le matériau final. Ce procédé de fabrication est long et parfois nécessite des équipements particuliers.

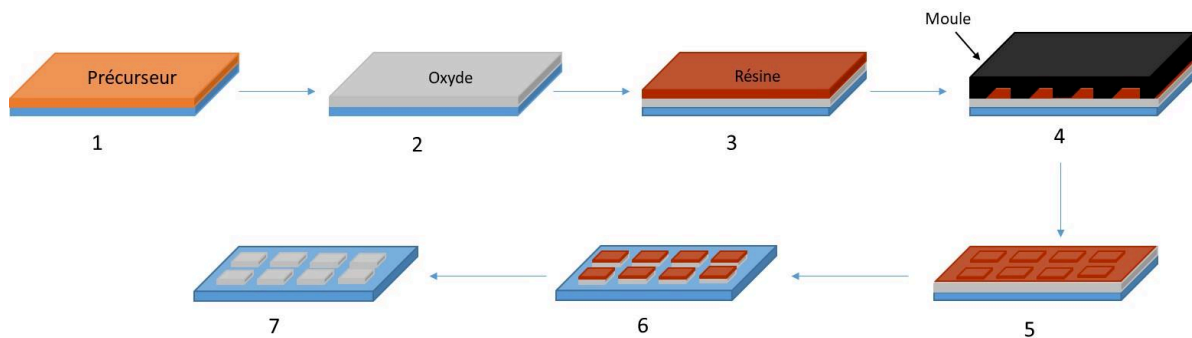


Figure 45: Schéma représentant les grandes étapes pour la texturation de surface, (1) dépôt de la couche à texturer, (2) calcination du matériau, (3) dépôt couche sacrificielle, (4) étape d'impression, (5) étape de développement, (6) étape de gravure, (7) dissolution de la résine et obtention du matériau texturé désiré.

Sur la Figure 46 est représentée la texturation directe d'une couche sol-gel. Dans un premier temps la couche de précurseurs sol-gel est déposée. La seconde étape correspond la texturation de cette couche par nanoimpression que contrairement à l'approche « classique » intervient beaucoup plus tôt. Après avoir texturé la couche sol-gel (et enlever la couche résiduelle), une étape de calcination est souvent nécessaire pour obtenir le matériau désiré.

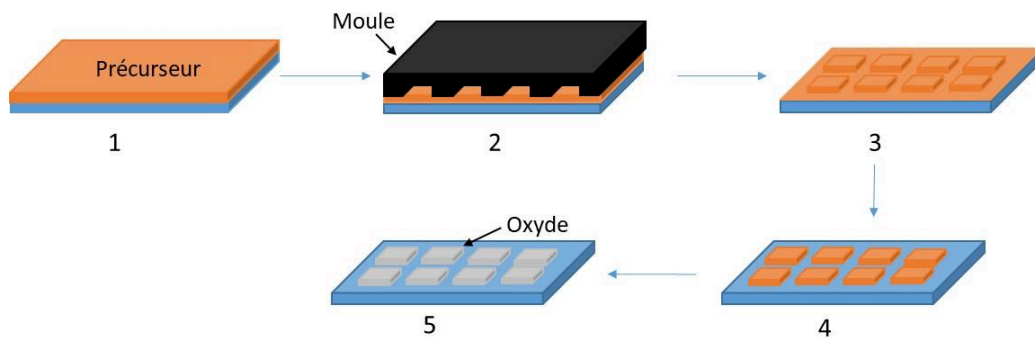


Figure 46: Schéma représentant la texturation d'une couche sol-gel, (1) dépôt de la couche sol-gel, (2) texturation, (3) enlèvement de la couche résiduelle, (4) calcination et (5) obtention du matériau désiré.

L'intérêt d'utiliser une approche sol-gel est donc de réduire le nombre d'étapes mais aussi de permettre d'utiliser des techniques ne nécessitant pas d'équipement particulier ou du moins pas d'équipement coûteux. La nanoimpression permet aussi la texturation de larges surfaces et est applicable sur différents substrats (rigide ou flexible). De plus c'est une technique qui est industrialisable³⁸. On retrouve la nanoimpression dans de nombreux domaines d'applications : électronique^{39,40}, biologique⁴¹, optique^{37,42,43}, photovoltaïque^{44,45,46}, photonique^{47,48}, photocatalytique⁴⁹, et bien d'autres encore.

Curieusement, dans la littérature, la première impression de couche sol-gel a été démontré en 1983 par Lukosz *et al*³⁷. (Bien avant l'article de Chou). En se servant d'un moule rigide et en appliquant une force entre 100 et 150 N, ils ont réussi à texturer un film basé sur des précurseurs sol-gel de Si et Ti (Figure 47). L'impression se déroule à température ambiante. Après l'impression, les auteurs calcinent le matériau pour obtenir l'oxyde métallique. Ce premier exemple montre la simplicité de cette technique pour obtenir une couche d'oxyde métallique texturée.

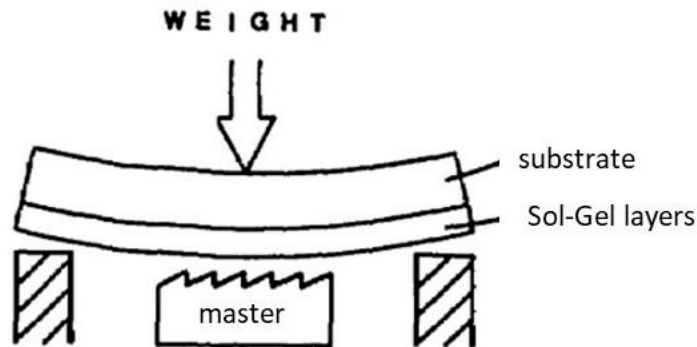


Figure 47: Premier exemple d'impression de couche sol-gel par Lukosz et al³⁷

Le procédé général de lithographie par nanoimpression peut être décliné en différentes méthodes. Nous allons maintenant nous intéresser à la texturation de couches sol-gel utilisant différentes techniques de texturation (UV NIL, Thermal NIL et Soft NIL).

2) UV NIL

Le procédé UV NIL utilise une radiation UV pour faire réticuler une couche sensible. Le procédé général UV NIL est schématisé sur la Figure 48.

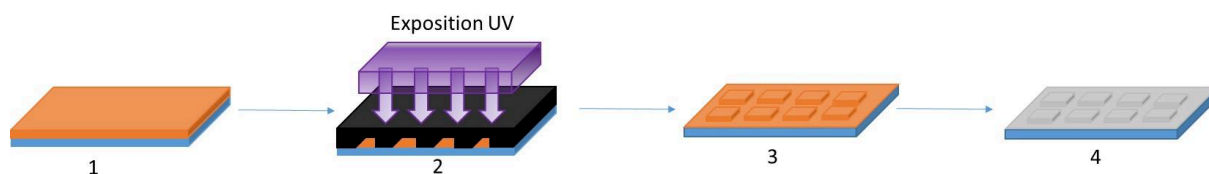


Figure 48: Schéma général procédé UV NIL, (1) dépôt de la couche photosensible, (2) exposition aux UV, (3) développement de la résine photosensible, (4) matériau final après une étape de traitement (thermique, chimique,...).

Dans un premier temps la résine photosensible (liquide) est déposée sur un substrat. Un moule (souvent en quartz) est appliqué sur la résine (souvent un polymère) et l'ensemble est placé sous un rayonnement UV. Le rayonnement UV va provoquer une modification au sein de la résine, celle-ci va se rigidifier ou polymériser. Une fois l'exposition terminée, on démoule, une étape supplémentaire peut avoir lieu pour enlever la couche résiduelle laissée par l'impression. Une dernière étape (traitement chimique, thermique...) peut être nécessaire pour obtenir le matériau final. On peut diviser la nanoimpression assistée par UV en deux catégories. La première utilisant des moules rigides sera appelée « Hard Stamp UV NIL » et la seconde utilisant des moules souples « Soft stamp UV NIL ».

L'utilisation de moules rigides présente de nombreux avantages. Ils permettent notamment d'obtenir de très bonne résolution proche de la résolution obtenue par la lithographie EBL (Electron Beam Lithography). Mais ils présentent le défaut d'être fragile, leur coût est élevé et ils ne s'adaptent pas aux substrats non plan.

Choi *et al*⁵⁰ ont utilisé un moule en quartz pour texturer une résine sol-gel hybride. Les auteurs ont utilisé un matériau hybride organique-inorganique composé de 3-(triméthoxysilyl) - propyl méthacrylate (MPTMS) qui joue le rôle d'organo-alcoxysilane, de diphenylsilanediol (DPSD) qui contient deux groupes hydroxyles qui serviront lors de la réaction d'hydrolyse, d'un agent fluoré (heptadecafluorodécyl) triméthoxysilane (PFAS) et d'un photoamorceur Irgacure 369.

Sur la Figure 49 (a) est représentée l'approche UV NIL utilisée par les auteurs. La résine hybride est déposée par spin-coating, elle est ensuite exposée aux rayons UV (365 nm) avec une dose

de $14,4 \text{ mW/cm}^2$. L'exposition aux rayons UV va faire réagir le photoamorceur présent dans la résine hybride et va se durcir. L'ensemble est ensuite chauffé à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Ils obtiennent ainsi le moule négatif du moule en quartz.

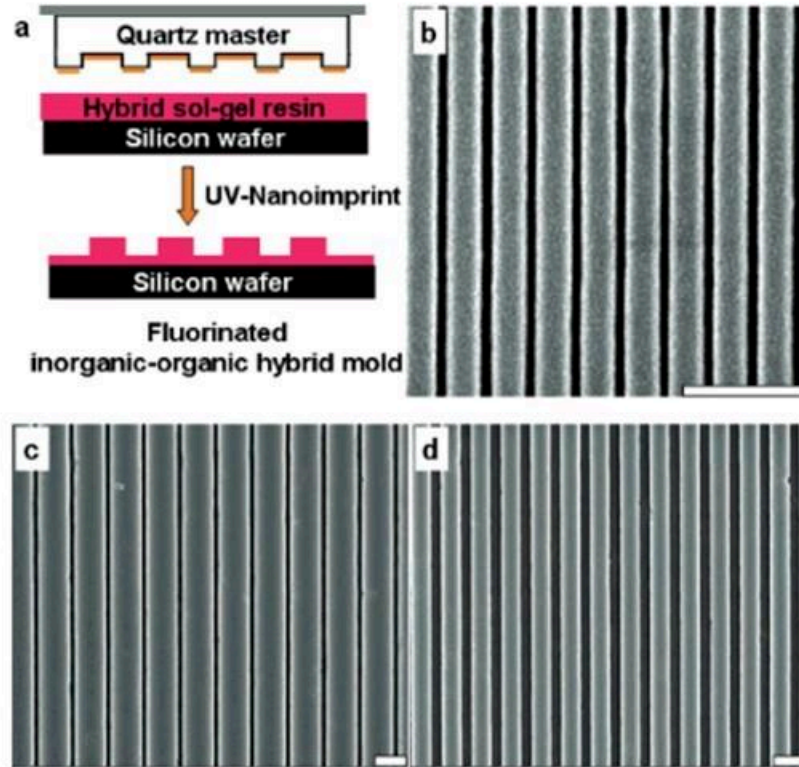


Figure 49: (a) Schéma du procédé expérimental utilisé, (b-d) Clichés MEB de la résine obtenus après impression, (b) structure de 140 nm espacé de 40 nm, (c) structure de $1 \mu\text{m}$ espacé de 170 nm, (d) structure de 600 nm espacé de 350 nm⁵⁰.

Ils ont obtenu des structures de 140 nm, 600 nm et $1 \mu\text{m}$ (Figure 49 (b-d)). L'utilisation d'un moule en quartz oblige les auteurs à protéger la surface de celui-ci afin de ne pas le contaminer et de pouvoir le réutiliser par la suite. Cela rajoute donc des étapes supplémentaires à ce procédé. Comme application, cette résine hybride texturée peut être utilisée, à son tour, comme moule pour de la nanoimpression assistée par UV sur un monomère (Figure 50). Les auteurs ont par conséquent obtenu des texturations allant de 40 nm à 350 nm (Figure 50(b-d)). À travers cet exemple, les auteurs montrent la possibilité de texturer dans un premier temps une résine hybride par UV NIL et de réutiliser celle-ci comme nouveau moule. Les auteurs montrent qu'il est possible entre deux impressions de conserver la résolution initiale du moule en quartz.

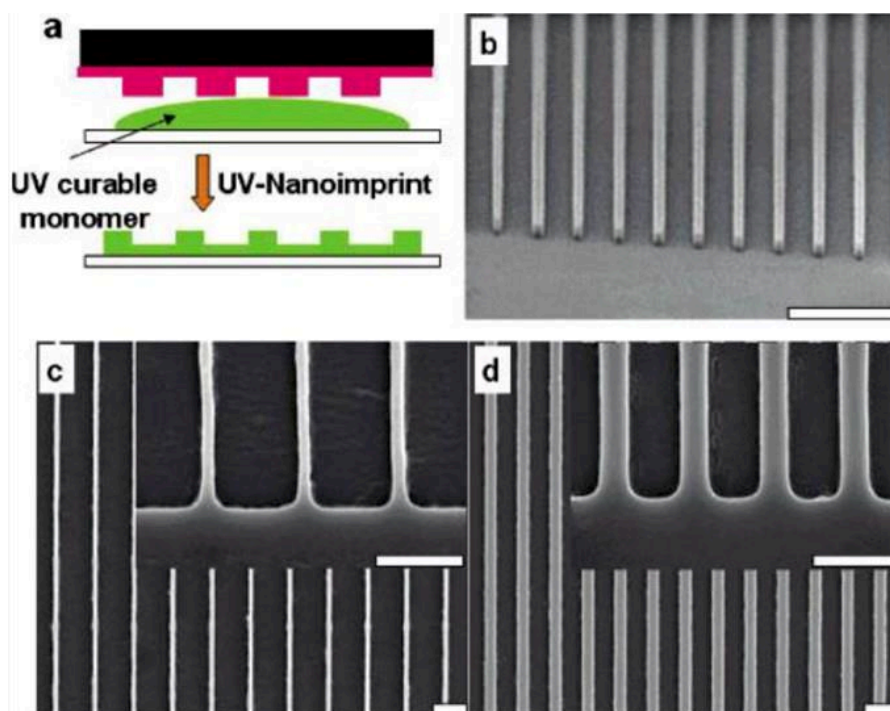


Figure 50: (a) Schéma du procédé expérimental NIL avec le moule fait à partir de la résine hybride, (b-d) Clichés MEB des nanostructures obtenues avec une résolution de 40 nm espacé de 140 nm (b), 170 nm espacé de 1 μ m (c) et 350 nm espacé de 600 nm (d)⁵⁰.

Une alternative à l'approche "hard stamp" est d'utiliser des moules souples qui, en plus d'avoir une bonne résistance et d'un coût de fabrication plus faible, peuvent être applicables sur des substrats flexibles.

En 2004, Kim *et al*⁵¹ ont utilisé un moule en PDMS pour imprimer une couche hybride par nanoimpression UV (Figure 51) qui consiste à imprimer la couche hybride sol-gel (constitué d'organo-alcoxysilane, appelé HYBRIMER) à l'aide d'un moule en PDMS et à l'exposer aux rayons UV.

Les auteurs déposent dans un premier temps la couche hybride sur leur substrat. Ils appliquent ensuite le moule en PDMS en exerçant une faible pression. Le PDMS présente les avantages de ne pas coûter cher et de posséder une faible réactivité avec les matériaux organiques. De plus il permet de couvrir de larges surfaces. Le moule doit être au contact avec le substrat. Des bulles peuvent être piégées lorsque le moule est appliqué. Il faut placer le moule sous forme convexe sur la couche hybride afin de limiter la formation de bulles. L'ensemble est exposé aux rayons UV, la couche hybride va alors se durcir par polymérisation et elle va prendre la forme du moule qui lui est imposée.

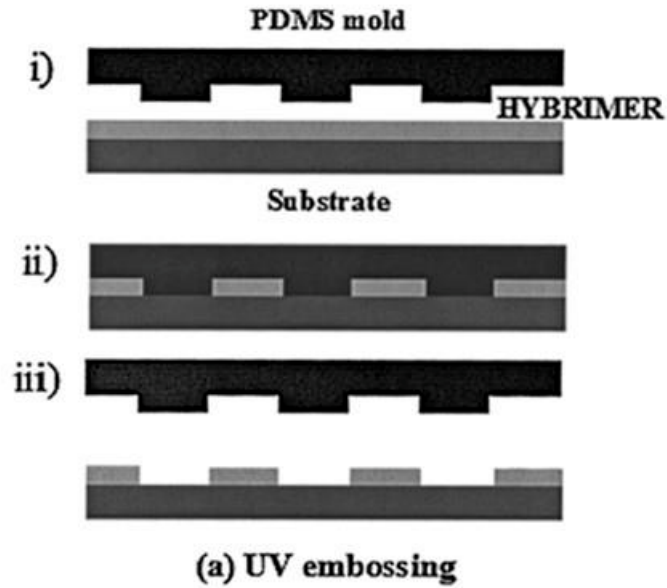


Figure 51: Schéma du procédé utilisé d'impression d'une couche sol-gel hybride par UV NIL⁵¹.

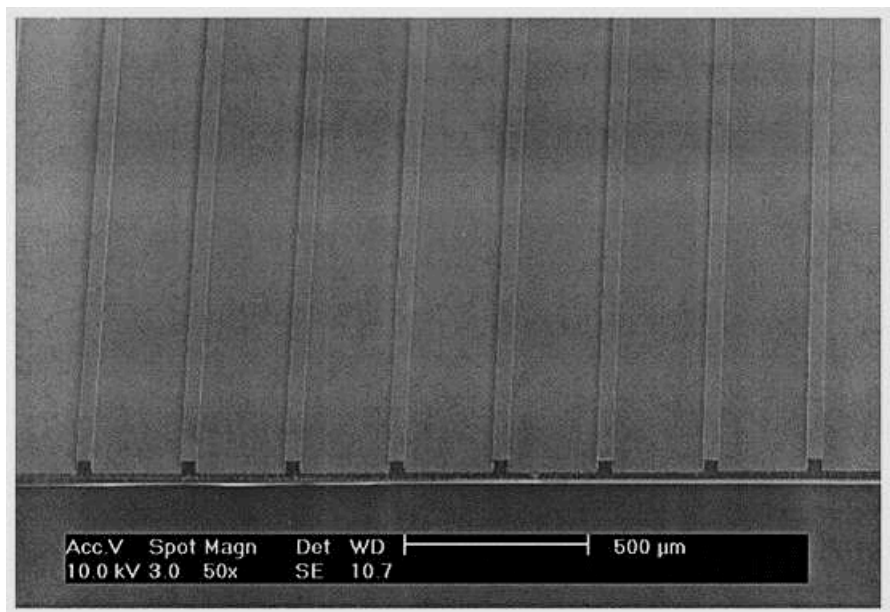


Figure 52: Cliché MEB d'une couche hybride imprimée par UV NIL⁵¹.

Le moule est ensuite enlevé et la couche hybride est stabilisée en deux fois, d'abord à 80 °C puis à 150 °C afin d'enlever toutes traces de solvant. Ce procédé relativement simple a permis aux auteurs d'obtenir, des structures de 40 μm et espacé de 250 μm environ (Figure 52).

Cette technique semble très intéressante pour texturer des couches sol-gel à l'aide de rayons UV. Néanmoins la couche sol-gel doit pouvoir réagir aux rayons UV, un photoamorceur doit être présent et doit pouvoir être miscible avec les précurseurs sol-gel sans impacter les propriétés finales du matériau.

3) Thermal NIL

L'utilisation de la technique d'embossage à chaud a été utilisée pour la première fois par Chou³⁶ pour texturer des couches de PMMA. Depuis, cette technique a été largement utilisée pour texturer des polymères. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la texturation de couches sol-gel. Pour la technique d'embossage à chaud, on applique un moule directement sur le matériau à texturer : sous l'effet de la chaleur celui-ci va condenser et prendre la forme du moule.

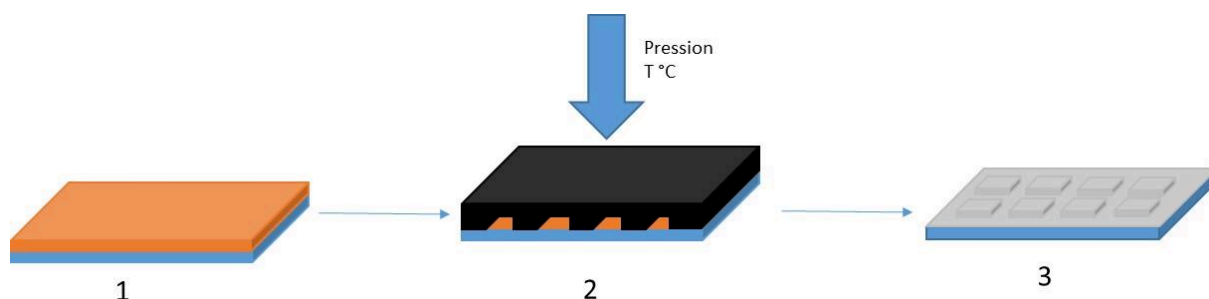


Figure 53: Schéma procédé thermal NIL, (1) dépôt de la couche à imprimer, (2) application du moule et application du traitement thermique + pression, (3) démoulage et obtention du matériau texturé.

En 2009, Rao *et al*⁵² ont utilisé la technique d'embossage à chaud pour texturer des couches d'oxyde de zinc et d'oxyde aluminium-zinc.

Dans un premier temps, ils préparent la solution sol gel. Celle-ci est composée des précurseurs inorganiques (acétate de zinc) dans de l'isopropanol à température ambiante. Puis ils ajoutent de la monoéthanolamine (MEA) pour stabiliser la solution. L'ensemble est chauffé à 50 °C pendant une heure. Une fois qu'ils obtiennent une solution transparente et homogène, la solution est prête à être utilisée. Ils peuvent ajouter à ce moment-là le nitrate d'aluminium pour doper leur solution. Les auteurs utilisent un moule en PUA (acrylate de polyuréthane). Ils appliquent une force de 100 N sur une surface de 2x2 mm (250 bar) et chauffent l'ensemble à 150 °C pendant 30 minutes. Le démoulage se fait à 80 °C avec cette méthode d'embossage. Dans les deux cas, les échantillons sont recuits à 550 °C pendant une heure. Sur la Figure 55, nous pouvons voir les résultats obtenus de l'embossage d'une couche sol-gel de ZnO.

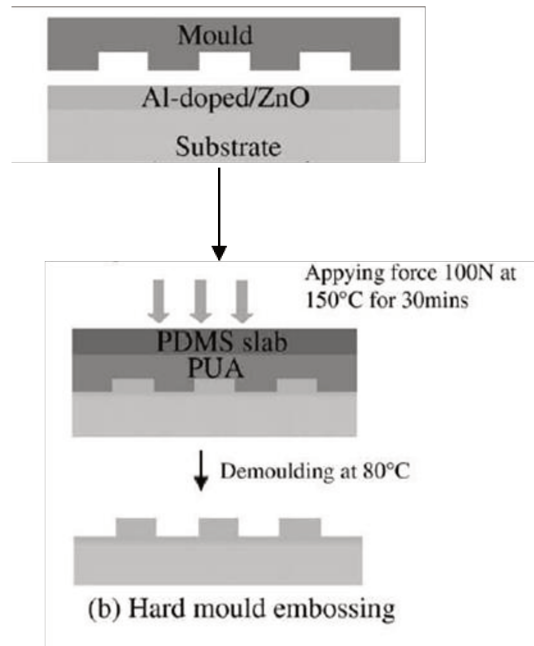


Figure 54: Schéma du procédé Thermal NIL à l'aide d'un moule "dur" en PUA, pression forte et température élevée⁵².

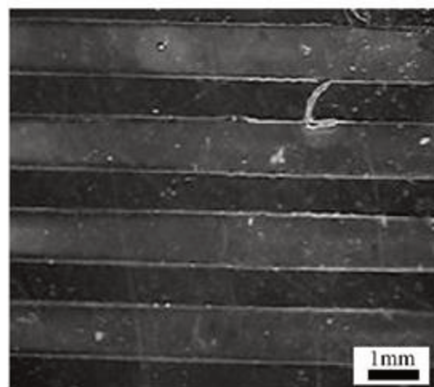


Figure 55: Cliché MEB de l'embossage "hard"⁵².

Le but de leurs expériences était de fabriquer des électrodes d'oxyde conducteur transparentes. Leurs études ont montré qu'il était possible de texturer des couches de ZnO ou de Al-ZnO en combinant une approche sol-gel et l'embossage thermique. Les électrodes ont été soumises à plusieurs cycles (une centaine de cycles) thermiques (de -40 °C à 65 °C). En plus de montrer leurs bonnes résistances, les motifs ont bien été conservés au cours des expériences. La technique « thermal NIL » est particulièrement intéressante pour texturer et conserver le motif sur des couches sol-gel comme nous le montre cet exemple. De plus cette technique permet l'impression de large surface (2x2 mm).

Il existe d'autres techniques comme le laser assisted NIL⁵³ et la polymérisation thermique⁵⁴ mais celles-ci n'ont pas encore été utilisées pour texturer des couches sol-gel. Nous allons maintenant nous intéresser à la technique soft NIL qui permet d'utiliser des moules souples et des conditions expérimentales moins contraignantes, c'est la technique qui a été choisie dans cette thèse.

4) Soft NIL

Dans la catégorie « Soft lithography » il existe de nombreuses sous catégories comme : nanoimpression⁵⁵, micro-transfert printing⁵⁶, nano-transfert printing⁵⁷, capillary force lithography⁵⁸, etc. La soft NIL emploie des moules souples en PDMS qu'on applique sur le matériau que l'on souhaite texturer. Cette technique nécessite que la couche à imprimer soit suffisamment molle pour être imprimée. Un schéma du procédé est présenté sur la Figure 56.

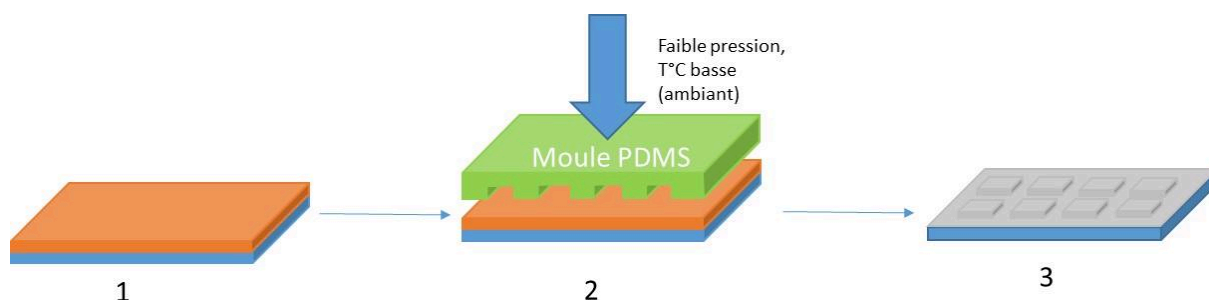


Figure 56: Schéma procédé général Soft NIL, (1) dépôt de la couche à texturer, (2) impression de la couche à l'aide d'un moule en PDMS (faible pression, température ambiante), (3) étape de calcination pour obtenir le matériau final.

La première étape consiste à déposer la couche à imprimer. Lors de l'étape d'impression, un moule en PDMS est souvent utilisé pour texturer la couche. Une faible pression est utilisée, une fois l'impression terminée une étape de calcination est souvent nécessaire pour obtenir le matériau final. Un exemple de matériau obtenu par cette technique est présenté sur la Figure 57. Dans cet exemple⁵⁵, les auteurs ont utilisé un moule en PDMS pour imprimer une couche xérogel d'oxyde de titane. Afin de reproduire la caractéristique du tampon en PDMS souple sur la couche de précurseur sol-gel, la rhéologie du revêtement et le procédé sont très importants. Un procédé amélioré appelé « degassing assisted lithography » initialement développé pour une application biologique⁵⁹ a été adapté à la nanofabrication de films sol-gel.

Ceci a été démontré dans un travail précédent de l'équipe MHP au LCMCP (en collaboration avec C2N) qui est schématisé dans la Figure 58.

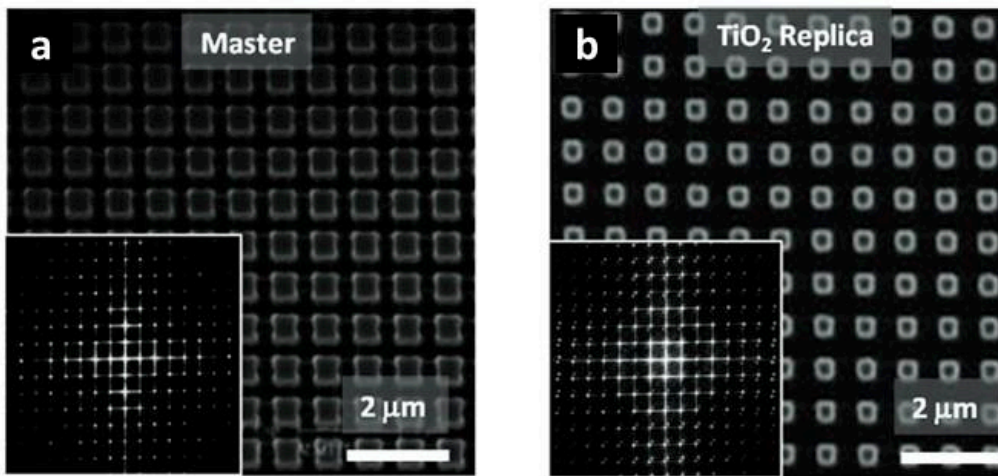


Figure 57: Clichés MEB du moule en PDMS et une couche de TiO_2 texturé par soft NIL⁵⁵.

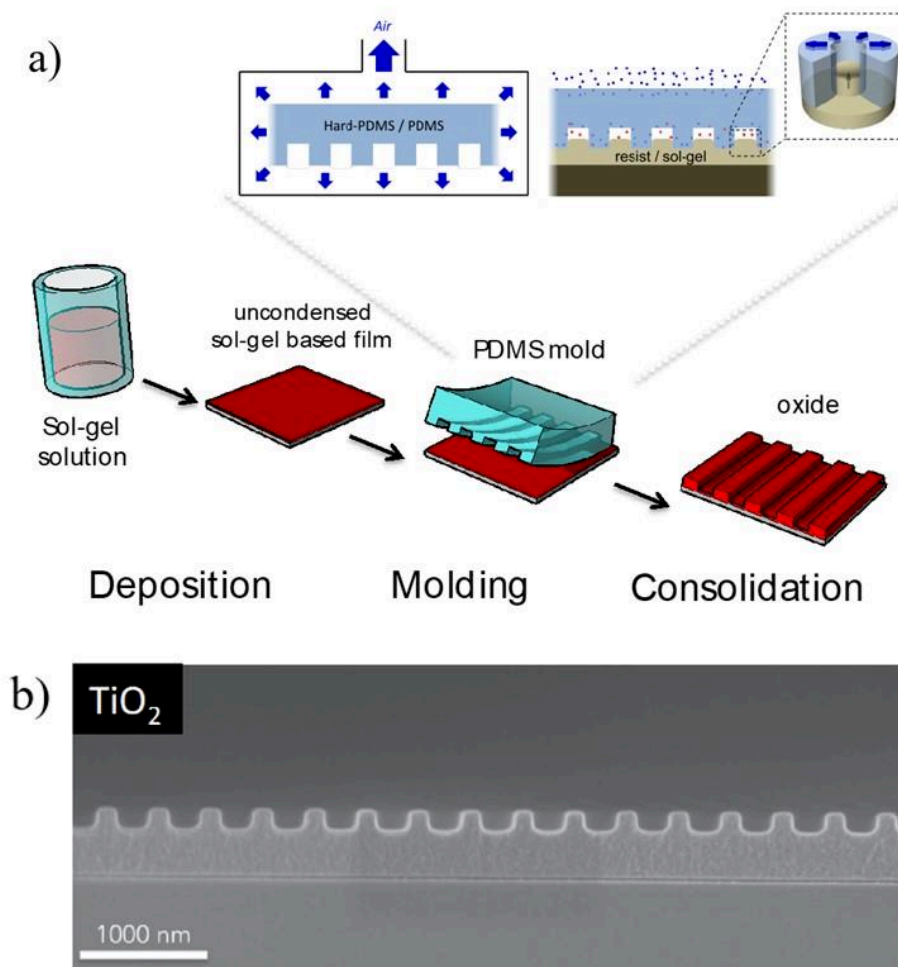


Figure 58: (a) schéma du procédé degassing assisted lithography, (b) cliché MEB d'une couche de TiO_2 imprimée par ce procédé⁶⁰.

En pratique, le moule en PDMS est avant tout placé sous vide (afin d'éliminer l'air contenu dans les micropores du moule en PDMS). Il est par la suite déposé sur la couche sol-gel à base de précurseurs de Ti à imprimer. Le moule faisant dépression, la couche est « aspirée » dans les canaux du PDMS, ce qui va permettre d'obtenir une très bonne qualité de réplcation sans piéger de bulle de gaz. Il n'y a pas besoin d'exercer de pression supplémentaire. Cette technique utilise un moule souple en PDMS et ne requiert pas d'équipement particulier. Elle permet d'imprimer une large zone, applicable sur différents substrats (flexible ou rigide). Cette technique sera utilisée au cours de cette thèse.

Une autre façon d'améliorer le processus de réplcation est de contrôler l'humidité pendant l'étape d'impression. En effet, la vapeur d'eau peut être absorbée par la couche sol-gel non condensée, ce qui augmente la mobilité et réduit la viscosité de la couche. En 2017, Bottein *et al*⁶¹ ont utilisé cette stratégie pour texturer des couches d'oxydes métallique (TiO_2 , Al_2O_3 , Y-ZrO_2) à partir de solutions sol-gel. Le procédé expérimental utilisé est représenté sur la Figure 59.

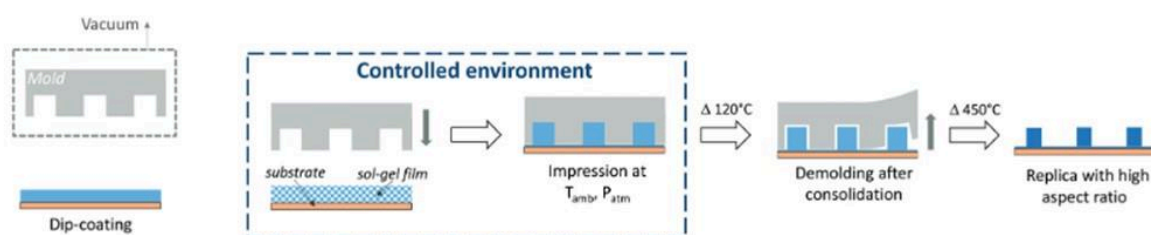


Figure 59: Procédé expérimental « d'impression assistée par l'humidité » le moule en PDMS est placé sous vide, puis il est placé sur la couche à humidité contrôlée. Après un traitement thermique à $120\text{ }^\circ\text{C}$ le moule est enlevé, puis la couche texturée est calcinée à $450\text{ }^\circ\text{C}$ ⁶¹.

Les auteurs ont étudié l'effet de l'humidité sur la qualité de la réplcation. Ils ont constaté qu'une humidité relative de 50-70 % était bénéfique pour obtenir des nanostructures de haute qualité. De plus, le gonflement dû à l'humidité a été exploité pour sonder le temps de gélification des xérogels et pour déterminer la fenêtre d'impression optimale c'est-à-dire le moment où les conditions sont les meilleures pour imprimer la couche sol-gel. Afin de déterminer les conditions optimales d'impression de la couche sol-gel, les auteurs ont réalisé des expériences de gonflement sur le xérogel TiO_2 en reprenant une technique développée pour déterminer le temps de gélification d'un film mince sol-gel⁶². Pour cela ils ont réalisé des cycles où l'humidité relative variait entre 20 % et 80 % (Figure 60-a et b) et ils ont suivi par ellipsométrie *in situ* l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction avec le temps. La couche sol-gel non condensée se comporte comme une éponge : quand l'humidité relative est élevée la couche va

gonfler, elle absorbe l'eau environnante, son indice optique diminue. Au contraire lorsque, l'air est sec, la couche va se contracter et l'indice optique va augmenter. Lorsque la couche est condensée, cette tendance s'inverse. Ils ont pu déterminer le temps de gélification des matériaux c'est-à-dire le moment où le matériau ne peut plus être imprimé (*i.e.* la structure est figée). Ce temps de gélification dépend aussi de la température (Figure 60-c). Plus la température est élevée (environ 35 °C) plus le temps de gélification est court, c'est-à-dire que la fenêtre d'impression de la couche est petite. Pour des températures plus basses (environ 20 °C) le temps de gélification est long. Cette technique est très dépendante de l'environnement. À partir de ces résultats les auteurs ont pu déterminer les conditions optimales pour texturer plusieurs matériaux sol-gel par la méthode de soft NIL.

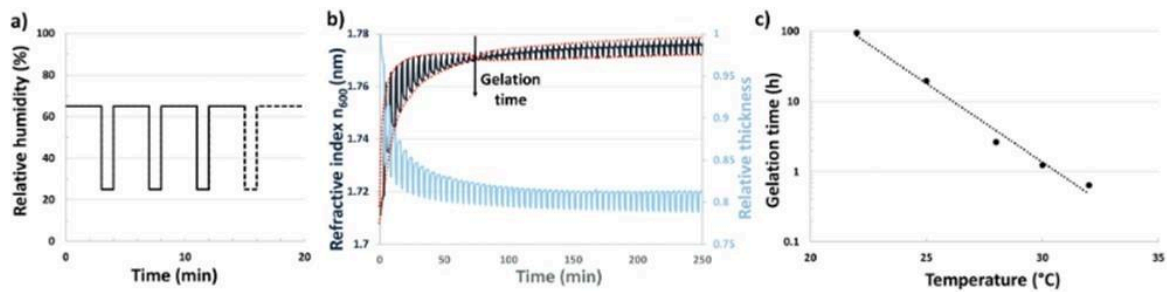


Figure 60: (a) cycle d'humidité relative, (b) détermination du temps de gélification du TiO_2 en fonction de l'humidité relative à 30 °C, (c) temps de gélification TiO_2 en fonction de la température⁶¹.

5) Conclusion

Nous avons pu voir à travers ces exemples un large panel de techniques qui permettent de texturer une couche sol-gel ou des couches hybrides. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients qui sont rassemblés dans le Tableau 2. Les matériaux obtenus dans ces exemples sont des oxydes métalliques.

Tableau 2: tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des techniques UV NIL, Thermal NIL et Soft NIL appliqués aux couches sol-gel.

Technique	Avantages	Inconvénients
UV NIL	<ul style="list-style-type: none"> • Large surface • Rapide • T ambiante 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite une résine photosensible (peu de résine sol-gel) • Couche résiduelle • Moule transparent aux UV
Thermal NIL	<ul style="list-style-type: none"> • Large Surface • Haute résolution (<10 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Moule rigide fragile • Couche résiduelle • Nécessité d'ajouter des polymères avec des précurseurs sol-gel
Soft NIL Degassing assisted lithography	<ul style="list-style-type: none"> • Haute résolution (<200 nm) • Moules réutilisables • Large surface • Rapide et pas d'équipement 	<ul style="list-style-type: none"> • Couche résiduelle • Nécessité de contrôler la réactivité de la couche

D'un point de vue chimique, nous avons passé en revue les différents exemples de la littérature concernant les oxydes et hybrides dérivés du sol-gel. Sur la Figure 61 est représentée une table périodique des éléments de base des couches sol-gel qui ont été texturé par nanoimpression. Les éléments les plus utilisés sont le titane et le silicium (TiO_2 et SiO_2) principalement pour des applications en optique et en photonique. On peut remarquer aussi que d'autres oxydes de métaux de transition ont été texturés par NIL. En revanche, les métaux nobles n'ont pas été explorés. Au cours de ce manuscrit nous allons nous intéresser à la texturation de couches sol-gel contenant des métaux nobles (Ir, Ru, Rh). Nous allons nous servir de la technique « degassing assisted patterning » car elle ne requiert pas d'équipement particulier pour être réalisée.

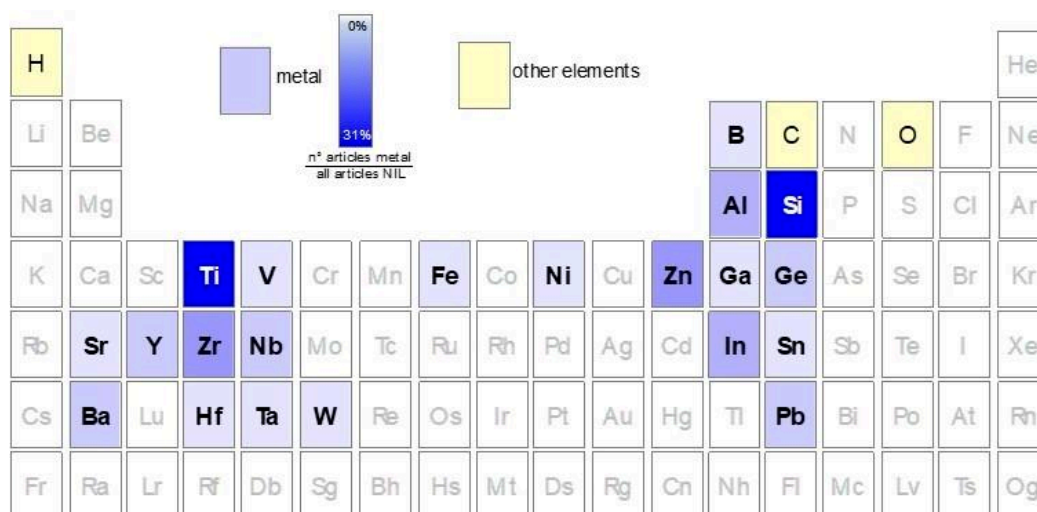


Figure 61: Tableau périodique représentant la composition des oxydes métalliques obtenus par nanoimpression. L'échelle de couleur bleue indique l'abondance des éléments utilisés.

6) Références bibliographiques

1. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. The physics and chemistry of sol-gel processing.
2. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
3. Guglielmi, M. Sol-gel science. *Materials Chemistry and Physics* vol. 26 211–212 (1990).
4. Sanchez, C. & Livage, J. chemical modification of alkoxide precursors. **100**, 65–76 (1988).
5. Ortel, E., Reier, T., Strasser, P. & Kraehnert, R. Mesoporous IrO₂ films templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: Self-assembly, crystallization behavior, and electrocatalytic performance. *Chem. Mater.* **23**, 3201–3209 (2011).
6. Paquez, X., Amiard, G., De Combarieu, G., Boissière, C. & Grosso, D. Resistant RuO₂/SiO₂ absorbing sol-gel coatings for solar energy conversion at high temperature. *Chem. Mater.* **27**, 2711–2717 (2015).
7. Malins, C. *et al.* Sol-gel immobilised ruthenium(II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **67**, 89–95 (2000).
8. Osaka, A., Takatsuna, T. & Miura, Y. Iridium oxide films via sol-gel processing. *J. Non.*

- Cryst. Solids* **178**, 313–319 (1994).
9. Nishio, K., Watanabe, Y. & Tsuchiya, T. Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process. *Thin Solid Films* **350**, 96–100 (1999).
 10. Faustini, M. *et al.* Hierarchically Structured Ultraporous Iridium-Based Materials: A Novel Catalyst Architecture for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–11 (2019).
 11. Elmaalouf, M. *et al.* The origin of the high electrochemical activity of pseudo-amorphous iridium oxides. *Nat. Commun.* **12**, (2021).
 12. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
 13. Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
 14. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* vol. 63 988–992 (1990).
 15. Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves Author (s): Peter T. Tanev and Thomas J. Pinnavaia Published by: American Association for the Advancement of Science Stable URL: <http://www.jstor.org/stable/2886150>. **267**, 865–867 (2010).
 16. Templin, M. *et al.* Organically Modified Aluminosilicate Mesostructures from Block Copolymer Phases Published by: American Association for the Advancement of Science Stable URL: <http://www.jstor.com/stable/2894986> American Association for the Advancement of Science is coll. **278**, 1795–1798 (1997).
 17. Sathyaseelan, B., Killivalavan, G., Rameshkumar, G., Senthilkumar, G. & Kamaraj, K. Block copolymer templating syntheses of mesoporous ZrO₂ with large ordering lengths and semicrystalline framework. *AIP Conf. Proc.* **1536**, 687–688 (2013).
 18. Faustini, M. Nanopatterning through bottom-up approach: an alternative way for data storage devices. (2011).

19. Levich, B. & Landau, L. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS* **17**, 42 (1942).
20. Demessence, A. *et al.* Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness. *J. Mater. Chem.* **20**, 7676–7681 (2010).
21. Ogawa, M. Preparation of layered silica-dialkyldimethylammonium bromide nanocomposites. *Langmuir* **13**, 1853–1855 (1997).
22. Brinker, C. J. Evaporation-induced self-assembly: Functional nanostructures made easy. *MRS Bull.* **29**, 631–640 (2004).
23. Grosso, D. *et al.* Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309–322 (2004).
24. Cagnol, F. *et al.* Humidity-controlled mesostructuring in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *J. Mater. Chem.* **13**, 61–66 (2003).
25. Innocenzi, P. *et al.* Time-resolved simultaneous detection of structural and chemical changes during self-assembly of mesostructured films. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5345–5350 (2007).
26. Crepaldi, E. L. *et al.* Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9770–9786 (2003).
27. Bottein, T. Thèse de doctorat d ' Aix Marseille Université Synergetic combination of top-down and bottom-up lithography processes for large scale nanostructures applied to photonics. (2018).
28. Faustini, M. & Grosso, D. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *Comptes Rendus Chim.* **19**, 248–265 (2016).
29. Brezesinski, T. *et al.* Generation of self-assembled 3D mesostructured SnO₂ thin films with highly crystalline frameworks. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1433–1440 (2006).
30. Faustini, M., Grosso, D., Boissière, C., Backov, R. & Sanchez, C. 'integrative sol-gel chemistry': A nanofoundry for materials science. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70**, 216–226

- (2014).
31. Kueimmel, M. *et al.* A chemical solution deposition route to nanopatterned inorganic material surfaces. *Chem. Mater.* **19**, 3717–3725 (2007).
 32. Chon, J. W. M., Bullen, C., Zijlstra, P. & Gu, M. Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 875–880 (2007).
 33. Martínez-Ferrero, E. *et al.* Tailored 3D interface for efficiency improvement in encapsulation-free hybrid light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3248–3251 (2011).
 34. Allain, E. *et al.* Transparent mesoporous nanocomposite films for self-cleaning applications. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 549–554 (2007).
 35. Faustini, M. *et al.* Self-assembled titanium calcium oxide nanopatterns as versatile reactive nanomasks for dry etching lithographic transfer with high selectivity. *Nanoscale* **5**, 984–990 (2013).
 36. Chou, S. Y., Krauss, P. R. & Renstrom, P. J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3114 (1995).
 37. Lukosz, W. & Tiefenthaler, K. *Embossing technique for fabricating integrated optical components in hard inorganic waveguiding materials.* *OPTICS LETTERS* vol. 8 (1983).
 38. Burghoorn, M. *et al.* Single layer broadband anti-reflective coatings for plastic substrates produced by full wafer and roll-to-roll step-and-flash nano-imprint lithography. *Materials (Basel)*. **6**, 3710–3726 (2013).
 39. Yang, K.-Y., Yoon, K.-M., Lim, S. & Lee, H. Direct indium tin oxide patterning using thermal nanoimprint lithography for highly efficient optoelectronic devices. in *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* vol. 27 2786 (2009).
 40. McAlpine, M. C., Friedman, R. S. & Lieber, C. M. Nanoimprint lithography for hybrid plastic electronics. *Nano Lett.* **3**, 443–445 (2003).
 41. Mikkelsen, M. B. *et al.* All-silica nanofluidic devices for DNA-analysis fabricated by imprint of sol-gel silica with silicon stamp. *Lab Chip* **12**, 262–267 (2012).

42. Roncone, R. L., Weller-Brophy, L. A., Weisenbach, L. & Zelinski, B. J. J. *Embossed gratings in sol-gel waveguides: pre-emboss heat treatment effects*. *Journal of Non-Crystalline Solids* vol. 128 (1991).
43. Schmidt, H. K., Krug, H., Zeitz, B. & Geiter, E. *Inorganic-organic nanocomposites for optical coatings*. <http://spiedl.org/terms>.
44. Heijna, M. C. R. *et al.* Embossing of light trapping patterns in sol-gel coatings for thin film silicon solar cells. in *Nanoscale Photonic and Cell Technologies for Photovoltaics* vol. 7047 704706 (SPIE, 2008).
45. Zhong, P., Que, W. & Hu, X. Direct imprinting of ordered and dense TiO₂ nanopore arrays by using a soft template for photovoltaic applications. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9872–9878 (2011).
46. Ma, P. *et al.* Fast fabrication of TiO₂ hard stamps for nanoimprint lithography. *Mater. Res. Bull.* **90**, 253–259 (2017).
47. Rasic, G. & Schwartz, J. Nanoimprint lithographic surface patterning of sol-gel fabricated nickel ferrite (NiFe₂O₄). *MRS Commun.* **3**, 207–211 (2013).
48. Kim, W. S., Yoon, K. B. & Bae, B. S. Nanopatterning of photonic crystals with a photocurable silica-titania organic-inorganic hybrid material by a UV-based nanoimprint technique. *J. Mater. Chem.* **15**, 4535–4539 (2005).
49. Bera, S. *et al.* Zinc-indium-oxide sol-gel thin film: Surface patterning, morphology and photocatalytic activity. *Surf. Eng.* **31**, 492–501 (2015).
50. Choi, D. G. *et al.* Fluorinated organic-inorganic hybrid mold as a new stamp for nanoimprint and soft lithography. *Langmuir* vol. 21 9390–9392 (2005).
51. Kim, W. S., Lee, J. H., Shin, S. Y., Bae, B. S. & Kim, Y. C. Fabrication of ridge waveguides by UV embossing and stamping of sol-gel hybrid materials. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **16**, 1888–1890 (2004).
52. Rao, J., Winfield, R. J., O'Brien, S. & Crean, G. M. Reliability analysis of transparent conductive tracks embossed in ZnO and Al-ZnO sol-gel materials. *Thin Solid Films* **517**, 6315–6319 (2009).
53. Xia, Q. *et al.* Ultrafast patterning of nanostructures in polymers using laser assisted

- nanoimprint lithography. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4417–4419 (2003).
54. Schulz, H. *et al.* Master replication into thermosetting polymers for nanoimprinting. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **18**, 3582 (2000).
55. Bottein, T. *et al.* “Black” Titania Coatings Composed of Sol–Gel Imprinted Mie Resonators Arrays. *Adv. Funct. Mater.* **27**, (2017).
56. Yoon, J. *et al.* Heterogeneously Integrated Optoelectronic Devices Enabled by Micro-Transfer Printing. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1313–1335 (2015).
57. Kim, J. W., Yang, K. Y., Hong, S. H. & Lee, H. Formation of Au nano-patterns on various substrates using simplified nano-transfer printing method. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5607–5611 (2008).
58. Sil, D. *et al.* Patterning of sol gel thin films by capillary force assisted soft lithographic technique. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **59**, 117–127 (2011).
59. Luo, C., Ni, X., Liu, L., Nomura, S. I. M. & Chen, Y. Degassing-assisted patterning of cell culture surfaces. *Biotechnol. Bioeng.* **105**, 854–859 (2010).
60. Dalstein, O. *et al.* Nanoimprinted, Submicrometric, MOF-Based 2D Photonic Structures: Toward Easy Selective Vapors Sensing by a Smartphone Camera. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 81–90 (2016).
61. Bottein, T. *et al.* Environment-controlled sol-gel soft-NIL processing for optimized titania, alumina, silica and yttria-zirconia imprinting at sub-micron dimensions. *Nanoscale* **10**, 1420–1431 (2018).
62. Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. & Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **4**, 2549–2566 (2012).

Chapitre 3 :
Nanotexturation directe
de films de métaux nobles
par carbo-réduction de
copolymères à blocs

Chapitre 3 : Nanostructuration directe de films de métaux nobles par carbo-réduction de copolymères à blocs

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les films nanostructurés de métaux nobles présentent un grand intérêt pour diverses applications, notamment pour des applications dans le domaine de l'électronique, la photonique, la catalyse et la photocatalyse. Dans ce contexte, la structuration des métaux nobles, en particulier ceux du groupe du platine, est un défi en utilisant des approches de nanofabrication conventionnelle¹. Dans ce chapitre, nous présenterons une nouvelle approche qui peut être comparée au procédé "sol-gel" (typiquement utilisé pour obtenir des oxydes) mais qui a été transposée et adaptée afin d'obtenir des films métalliques de Rh, Ru ou Ir avec une nanostructuration à l'échelle de 20 nm. Nous exploitons ici la double fonctionnalité des copolymères à blocs qui agissent à la fois comme agent structurant et comme agent réducteur sous atmosphère inerte.

Pourquoi avons-nous choisi le Ru, Rh et Ir ? Contrairement aux autres métaux nobles, nous les avons choisis car ils forment des xérogels stables et peuvent être mis en forme sous forme de films par voie liquide via le procédé sol-gel. De plus, ils sont moins explorés que l'or, l'argent ou le platine mais prometteurs pour des applications émergentes (comme on le verra dans la section suivante).

Ce chapitre est structuré comme un article scientifique (Gayraud *et al* **Small** 2021). Nous présenterons d'abord le contexte de la texturation de films de métaux nobles. Après avoir discuté des hypothèses scientifiques qui sont à la base de notre méthode, nous présentons ensuite une étude pour expliquer le mécanisme de réduction. Un ensemble de techniques *in situ* a permis de mettre en évidence le mécanisme de réduction carbothermique se produisant à l'interface hybride organique/inorganique. D'un point de vue technique, les matériaux peuvent être mis en forme directement par dépôt par voie liquide sur de large surface par dip-coating et peuvent être simultanément structurés et réduits en métaux sans utiliser d'équipement coûteux ou de traitement sous atmosphère réductrice. Il est important de noter, que les films métalliques peuvent être texturés directement à l'aide d'un copolymère à blocs ou par nanoimpression (NIL) sur différents substrats. Comme preuve de concept d'application, à la fin de ce chapitre, nous allons démontrer que les films de Ru nanostructurés peuvent être utilisés comme catalyseurs efficaces pour la génération de H₂ dans des réacteurs microfluidiques. Les détails

expérimentaux et les protocoles de synthèse sont rapportés à la fin du chapitre. Cette voie chimique, basée sur le dépôt en voie liquide, offre de nouvelles possibilités pour la fabrication de nouveau dispositifs.

1) Introduction

1.1) Contexte

En raison de leurs propriétés électroniques exceptionnelles et de leur stabilité, les films de métaux nobles jouent un rôle clé pour une variété d'applications traditionnelles et émergentes. Parmi les métaux nobles, les métaux du groupe du platine (MGP) présentent les meilleures résistances à la chaleur et à la corrosion ainsi que des activités catalytiques élevées, en raison de leurs orbitales d partiellement remplies². Sous forme de nanoparticules, ils sont largement utilisés dans l'industrie de la catalyse. Par exemple, le rhodium, le ruthénium ou l'iridium sont omniprésents dans la catalyse hétérogène, jouant un rôle crucial dans le raffinage du pétrole³, la conversion d'énergie, la génération d'hydrogène par électrolyse de l'eau⁴ ou dans la technologie des piles à combustible^{5,6}. Au-delà des nanoparticules, le rhodium, ruthénium et l'iridium jouent un rôle important dans plusieurs domaines s'ils sont mis en forme sous forme de films minces nanostructurés. En catalyse, les films de métaux nobles nanostructurés et nanoporeux avec une surface spécifique élevée peuvent être intégrés dans des réacteurs microfluidiques permettant d'exécuter des processus catalytiques de manière continue et dans des conditions plus sûres (par exemple, en présence de produits chimiques toxiques)^{7,8}. Au-delà de la catalyse, le rhodium a récemment attiré l'attention en tant que matériau pour la plasmonique dans l'ultraviolet (UV) grâce aux avantages de sa nature sans oxyde et des modes de résonance plasmonique à des longueurs d'onde très courtes⁹. Les films de ruthénium sont déjà utilisés dans l'électronique comme métal barrière pour les interconnexions métalliques de future génération dans les dispositifs logiques et comme électrode métallique pour les condensateurs DRAM (Dynamic Random Access Memory, mémoire vive dynamique)^{10,11}. Les couches nanostructurées d'iridium sont de bons candidats pour servir de miroirs et de métasurfaces pour les optiques à rayons X basées dans l'espace (comme les télescopes) car elles présentent une réflectivité élevée dans le gamme des rayons X et une grande résistance à l'oxydation, ce qui garantit des performances stables pendant toute la durée de vie du

dispositif¹². Dans la littérature, les revêtements de Ru, Ir ou Rh ont été obtenus par dépôt physique (comme la pulvérisation) ou électrochimique sur des substrats conducteurs. Cependant, ces procédés nécessitent un équipement dédié et manquent de versatilité pour être appliqués sur des substrats de composition ou de forme variable. Plus important encore, la structuration et le "patterning" de ces métaux nobles (Ru, Rh, Ir) à l'échelle nanométrique restent une étape critique, encore peu explorée comme discuté dans le chapitre 1. Les schémas classiques de nanofabrication basés sur le "lift-off" et la gravure sont difficiles à mettre en œuvre en raison de la perte importante de matière au cours du processus et de la stabilité chimique intrinsèque de ces métaux ; pour ces raisons, les méthodes de structuration n'ont pas été démontrées (pour Rh ou Ir) ou nécessitent des processus en plusieurs étapes (pour Ru)¹³.

Dans ce chapitre, nous présentons ici une approche simple pour obtenir des films métalliques structurés tels que Rh, Ru ou Ir directement par un dépôt par voie liquide. La formation de motifs et de métaux est obtenue directement à partir de films contenant des chlorures métalliques et des micelles de copolymères à blocs polybutadiène-poly(oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO) comme agent structurant. L'utilisation de copolymères à blocs comme agents de structuration pour obtenir des films nobles mésoporeux a déjà été rapportée pour Au Pt et Pd par exemple¹⁴⁻¹⁶. Cependant cette stratégie est basée sur un dépôt électrochimique qui nécessite toujours un substrat conducteur, une contrainte technologique pour la fabrication de dispositifs.

1.2) Notre stratégie

Au cours de ces travaux, nous cherchons à éviter ces contraintes en proposant une approche différente pour réduire et structurer les métaux : nous visons à exploiter la double fonctionnalité des polymères à blocs pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte.

Un exemple de structuration par cette approche chimique est illustré sur la Figure 62. Dans ce procédé, idéalement, un film hybride composé d'une monocouche de micelles PB-b-PEO entourée de précurseurs métalliques peut être directement converti en une couche métallique nanoporeuse par traitement thermique en atmosphère inerte. Notre hypothèse est que chaque bloc joue un rôle crucial. Pendant le traitement thermique en conditions douces, le cœur de la micelle (PB) agirait comme agent structurant pour obtenir les nanopores. La couronne de PEO, en contact étroit avec le précurseur métallique, agirait comme un agent réducteur.

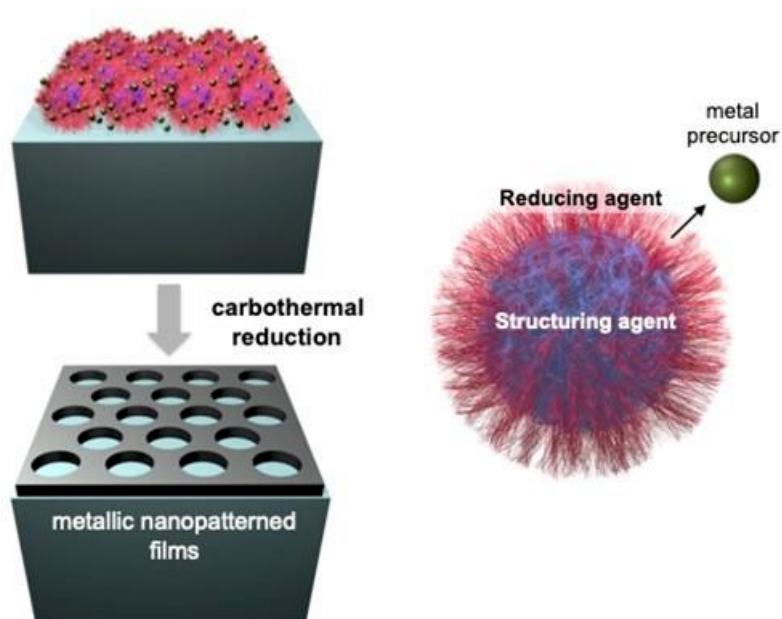


Figure 62: Exemple de fabrication de films nanostructurés par réaction carbothermique *in situ*.

Cette hypothèse se fonde sur une littérature riche indiquant que les homo ou copolymères à base de PEO peuvent agir à la fois comme agent chélatant et agent réducteur en solution aqueuse pour former des nanoparticules métalliques (telles que Au, Pd, Ag)¹⁷⁻²². Dans notre approche, nous nous inspirons de cette chimie en solution aqueuse et tentons de transposer le même principe à l'état solide pour d'autres métaux nobles (Rh, Ru, Ir). Pour le démontrer, dans la première partie nous étudierions l'évolution de la composition chimique, de la cristallinité et de la nanostructure tout au long de la préparation du film par un ensemble de techniques *in situ* adaptées à l'étude des films minces :

- La diffusion de rayons X aux petits angles et aux grands angles en incidence rasante (GI-SAXS/GI-WAXS) qui permettra de voir la mésostructure (SAXS) et la cristallinité (WAXS) de nos films.
- La diffraction des rayons X (DRX), qui permettra voir la cristallinité de nos matériaux.
- L'ellipsométrie infrarouge (IR) équipée d'une enceinte thermique afin de de suivre l'évolution des composés présent dans le film.

En effet, nous avons pour objectif de (i) confirmer si la réduction a lieu, (ii) identifier le mécanisme de réduction (iii) décrire l'évolution structurelle et morphologique des films.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, cette approche chimique sera développée pour structurer directement les films métalliques par deux méthodes sur des substrats rigides et flexibles : lithographie micellaire (de copolymères à bloc) et la lithographie dite directe par nano-impression douce. Dans la troisième partie, nous démontrerons, pour le cas du Ru métallique, que ces films de métaux nobles nanostructurés peuvent être utilisés comme catalyseur efficace pour la génération de H₂ et peuvent être facilement intégrés dans des réacteurs microfluidiques.

2) Résultats et discussion

2.1) Mécanisme de réduction

Le rôle chimique du copolymère à bloc et le mécanisme de réduction pour fabriquer des films métalliques nanostructurés ont été étudiés en combinant trois techniques *in situ* : DRX, ellipsométrie IR et GI-WAXS. Afin d'améliorer la sensibilité de cette étude mécanistique, nous avons analysé des films épais composés de multicouches de micelles ayant les mêmes structure et composition que celles illustrées sur la Figure 62 mais avec une plus grande quantité de matière. Nous illustrons en détail le cas du rhodium, un matériau important pour les applications catalytiques et plasmoniques. Le rôle du copolymère à blocs en tant qu'agent réducteur est d'abord étudié par DRX *in situ*. Une image schématique illustrant les voies de synthèse pour obtenir les films nanostructurés à base de Rh est présentée dans la Figure 63. Le chlorure de rhodium est dissous dans une solution contenant de l'eau et de l'éthanol. Dans le premier cas (Figure 63 a), un film composé du précurseur à base de Rh est obtenu par dip-coating directement à partir de cette solution. Dans le second cas, le copolymère à blocs PB-b-PEO est ajouté à la solution. Dans ces conditions, le PB-b-PEO forme des micelles sphériques ayant un cœur PB hydrophobe et une couronne PEO hydrophile. La présence de micelles de 45 nm a également été confirmée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Il est important de mentionner qu'aucune réduction n'a lieu dans la solution contenant le PB-b-PEO et les précurseurs métalliques (même après des semaines). Cette stabilité diffère des exemples rapportés sur les précurseurs d'or qui sont facilement réduits par le copolymère à base de PEO en solution²². Après le dépôt par dip-coating, nous obtenons un film hybride mésostructuré composé de micelles entourées de précurseurs de Rh. Le processus de dip-coating a été réalisé en atmosphère contrôlée pour maintenir l'humidité relative en dessous de 10 %²³. Les deux

films ont été analysés par DRX *in situ* pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte (N_2). Les Figure 63 (c) et (d) montrent l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température des films à base de Rh sans et en présence des micelles PB-b-PEO.

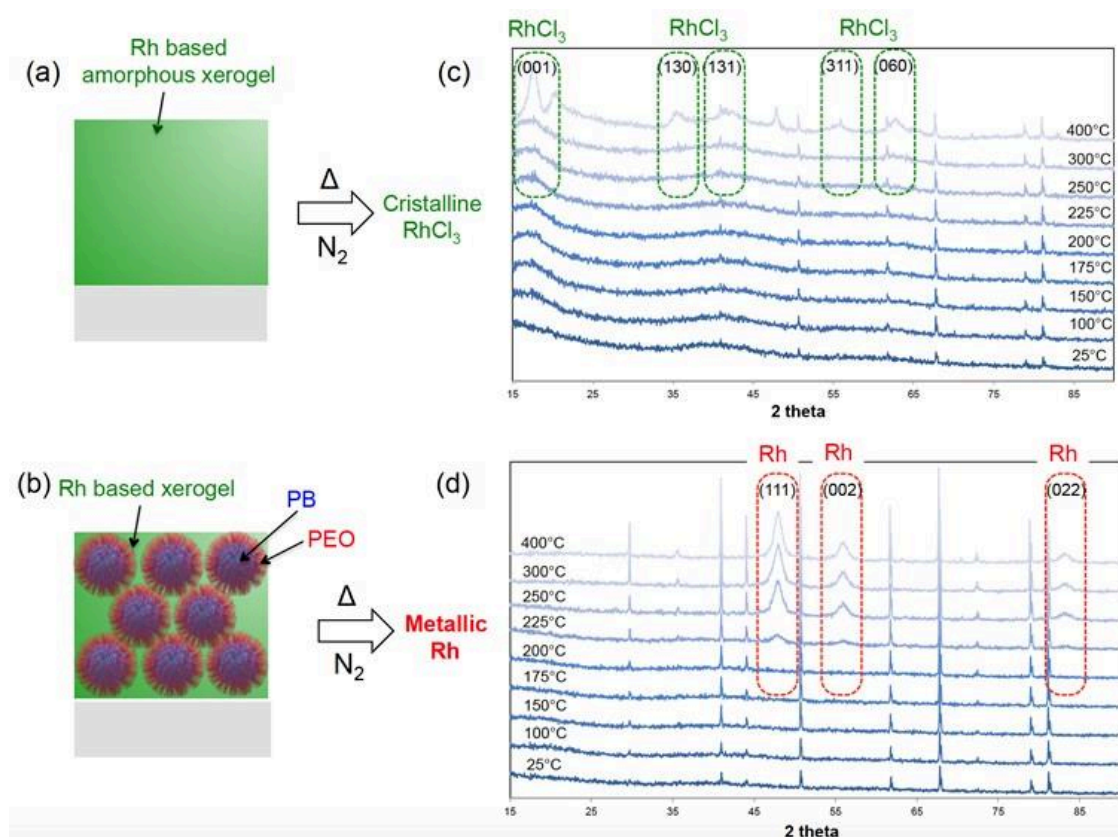


Figure 63: (a) et (b) Illustration des films à base de Rh sans et avec les micelles de PB-PEO; (c) et (d) diffractogrammes DRX *in situ* pendant le traitement thermique des films à base de Rh sans et avec micelles de PB-PEO, les pics non indexés correspondent au substrat de Si.

Dans les deux cas, à 25 °C, aucun pic de diffraction lié au Rh n'est visible, indiquant qu'après le dip-coating les films sont des xérogels amorphes. En présence de PB-b-PEO (Figure 63 d), des pics de diffraction caractéristiques de la structure métallique Rh cfc (cubique face centrée) apparaissent à partir de 225 °C avec la présence de pics à 48.1 °, 56.3 ° et 83.7 ° en 2 θ .

Les pics de diffraction des rayons X sont très larges. La taille des cristallites est de 8 nm, déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer²⁴. Avec l'augmentation de la température au-delà de 225 °C, l'intensité des pics augmente encore, conséquence d'une cristallisation plus poussée. En revanche, les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon préparé sans PB-b-PEO ne présentent aucun pic de diffraction correspondant à la formation de Rh cfc métallique dans la même gamme de température (25-300 °C) (Figure 63 c). Au-dessus de 300 °C, des pics larges apparaissent, caractéristiques de cristaux de $RhCl_3$. Cette première série d'expériences

confirme que la présence du copolymère à bloc est nécessaire pour réduire les précurseurs de Rh^{3+} et que la réduction a lieu à une température relativement basse, environ 200-225 °C.

Le mécanisme de réduction pendant le traitement thermique sous conditions inertes a été étudié plus en détail par différentes techniques *in situ*. La Figure 64 montre côte à côte l'évolution de la composition chimique et de la cristallinité obtenues par ellipsométrie IR *in situ* et GI-WAXS en fonction de la température sur deux échantillons différents préparés dans les mêmes conditions. Les deux techniques ont été choisies car elles sont bien adaptées à la caractérisation des films minces. L'analyse GI-WAXS *in situ* a été réalisée au synchrotron car elle offre une meilleure résolution temporelle (et thermique) que l'analyse XRD *in situ*. Nous analysons d'abord l'évolution obtenue à partir des données ellipsométriques IR de la Figure 64 (a). Lors d'une expérience ellipsométrique, un faisceau de lumière polarisée IR interagit avec le film sur un substrat Si revêtu d'une couche de Cr (réfléchissant dans le domaine IR). Cette interaction change l'état de polarisation de la lumière réfléchi. Les mesures des états initial et final de polarisation conduisent à la détermination de deux paramètres : la composante d'amplitude d'interférence Ψ et la différence de phase Δ . Les valeurs de Ψ et Δ sont toutes deux très sensibles aux absorptions de photons dues aux modes vibrationnels aux longueurs d'onde IR. Dans nos expériences, nous montrons les spectres Δ qui donnent un meilleur aperçu des changements chimiques dans le matériau pendant le recuit. Le spectre Δ à 25 °C met en évidence la présence de nombreuses caractéristiques (Figure 64 a). Les bandes de forte intensité centrées à 1650-1670 cm^{-1} et à 3200 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de molécules d'eau dans le film, soit en raison de l'eau résiduelle de la solution et/ou en raison de l'adsorption d'eau dans la couche provenant de l'humidité de l'atmosphère²⁵. Ces bandes disparaissent à 100 °C, indiquant que l'eau a été désorbée à cette température. La bande à 1070 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation des liaisons C-O-C dans le PEO^{25,26}. L'élongation des liaisons C-O-C caractéristique des fonctions PEO est habituellement observée vers 1100 cm^{-1} . Dans notre cas, ce signal est décalé vers le rouge à 1070 cm^{-1} , très probablement en raison de la complexation des cations Rh(III) par les oxygènes des chaînes de PEO²⁷. Les bandes dans la gamme 2850-2920 cm^{-1} correspondent à l'élongation symétrique et asymétrique de C-H. Au-dessus de 100 °C, le signal correspondant à l'élongation de la liaison C-O-C diminue fortement, ce qui peut indiquer que le bloc PEO commence à se décomposer et/ou réagir. Des études antérieures sur la décomposition thermique du PEO sous atmosphère inerte ont montré que le début de la décomposition sous N_2 est à environ 180 °C, et que la décomposition n'est pas complète jusqu'à 400 °C²⁶.

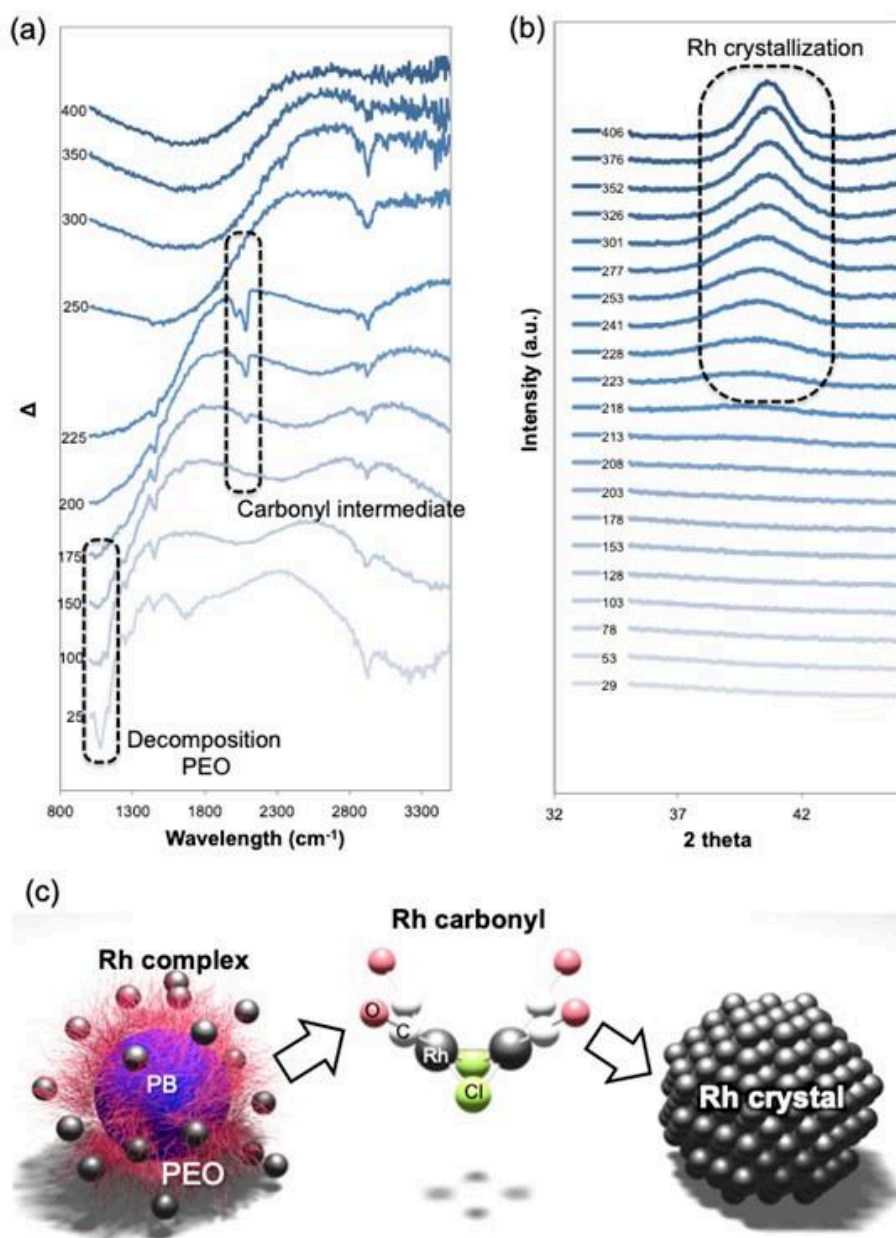


Figure 64: (a) Ellipsométrie IR spectroscopique in situ : évolution de la différence de déphasage (Δ) en fonction de la température de calcination (b) motifs GI-WAXS in situ en fonction de la température de calcination (c) illustration schématique des transformations chimiques du Rh.

Les produits de décomposition thermique du PEO sous atmosphère inerte sont l'éthanol, le méthanol, le formaldéhyde, l'acétylaldéhyde, CO, H₂O et CO₂²⁶. La décomposition du PEO à des températures plus basses observée dans notre expérience est un premier indice sur une possible interaction entre les espèces Rh avec le PEO. De plus, à 150 °C, un nouveau signal apparaît à 2090 cm^{-1} . Plusieurs études rapportent qu'en présence de H₂O, le CO peut réagir au RhCl₃ physisorbé sur la surface. Le Rh³⁺ est réduit par le CO, et forme le dimère [Rh(CO)₂Cl]₂ (pics IR à 2089 et 2033 cm^{-1})^{28,29}. Cette réaction est appelée carbonylation réductrice, et se

produit également en absence d'eau²⁸. Le signal à 2090 cm^{-1} augmente en intensité à 200 °C , et une autre bande à environ 2030 cm^{-1} apparaît. Ces deux bandes correspondent bien à l'élongation symétrique et asymétrique des espèces "gemmes-dicarbonyles". Dans ce complexe, le rhodium est monovalent³⁰. Ces deux signaux sont observés jusqu'à 225 °C , et ne sont plus présents à 250 °C . Cela pourrait être dû au fait que le rhodium n'est pas présent dans le complexe. Cela pourrait être dû au fait qu'à haute température (au-dessus de 225 °C), la désorption réductrice du CO se produit et le Rh(I) est réduit en Rh(0)³¹. Ceci est en accord avec l'analyse GI-WAXS *in situ* présentée dans la Figure 64 (b) dans laquelle nous mettons en évidence l'évolution du pic de diffraction (111) des nanoparticules de Rh métallique en fonction de la température. L'analyse indique que la formation du rhodium métallique commence à $220\text{--}225\text{ °C}$ confirmant un possible processus de réduction en deux étapes comme illustré dans la Figure 64 (c) : (i) à partir de 150 °C la réduction de Rh(III) en Rh(I) par la formation d'un intermédiaire carbonyle ; (ii) de 225 °C à 250 °C la réduction de Rh(I) en Rh (0) par le monoxyde de carbone. Ce mécanisme est différent par rapport à une étude précédente concernant la carboréduction de l'Ir par le PMMA dans lequel les précurseurs de Ir^{3+} sont réduits en Ir métallique en une seule étape par le PMMA à une température supérieure à 300 °C en raison d'un processus radicalaire induit par la dépolymérisation².

En revanche, les pics à $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des liaisons C-H et attribués aux chaînes PB restantes, ne varient pas significativement jusqu'à 300 °C mais disparaissent au-dessus de 350 °C .

Pour mieux comprendre l'évolution du système pendant le traitement thermique, nous avons également effectué une autre analyse *in situ* : l'ellipsométrie spectroscopique UV-Vis-NIR ($190\text{--}1700\text{ nm}$) pour suivre la contraction de l'épaisseur du film pendant le traitement thermique. L'évolution montrée dans la Figure 65 est caractérisée par plusieurs contractions qui peuvent être identifiées selon les données de l'ellipsométrie IR : une première contraction de 35% entre 50 et 100 °C est attribuée à la perte de H_2O volatile ; une seconde contraction en volume de 15% entre 100 et 200 °C peut être attribuée à la décomposition du PEO ; une forte contraction de 25% entre 200 et 250 °C correspond à la réduction du Rh (avec la perte de Cl). Après 250 °C , le film se contracte probablement en raison de la décomposition progressive du bloc PB. Pour confirmer cela, nous avons également réalisé une analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sur les échantillons Rh/PB-b-PEO traités entre 200 et 400 °C en atmosphère inerte. Les résultats sont également tracés dans le graphique de la Figure 65. En accord avec les mesures d'ellipsométrie IR, entre 200 °C et 400 °C , la teneur en carbone diminue

de manière significative en raison de la dégradation du PEO et du PB. À 400 °C, il reste du carbone résiduel ($C/Rh = 0.3$) mais aucun pic caractéristique du PB n'a été observé par ellipsométrie IR. La détermination de la nature chimique des espèces organiques résiduelles sur les films minces traités à plus de 400 °C est difficile par des méthodes alternatives *ex situ* (telles que XPS) en raison de la contamination atmosphérique. Cependant, selon la littérature, les espèces organiques résiduelles peuvent être du PB qui n'aurait pas réagi (non détectable par IR), du carbone graphitique ou du CO/CO₂ adsorbé².

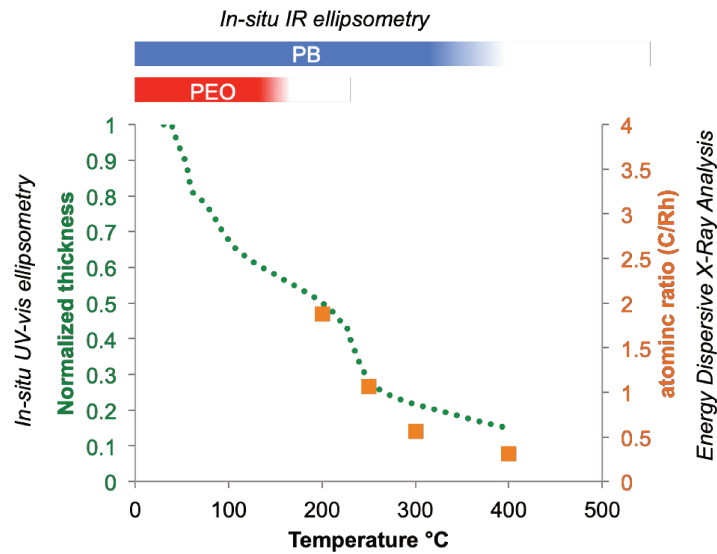


Figure 65: Évolution de l'épaisseur en fonction de la température, décomposition du copolymère à bloc PB-PEO en fonction de la température et évolution du rapport atomique C/Rh en fonction de la température

En conclusion pour cette partie, toutes les analyses effectuées indiquent que : (i) la présence du copolymère à blocs est nécessaire pour la réduction carbothermique ; (ii) bien que nous ne puissions exclure que les deux blocs puissent participer à la réaction de réduction, le PEO est le candidat le plus probable. En effet, le PEO se décompose à basse température pour former un composé intermédiaire à base de Rh qui est ensuite réduit en Rh métallique.

2.2) Evolution structurelle

L'évolution structurelle des films mésostructurés pendant le processus de réduction a été étudiée en combinant le MEB *ex situ* et le GI-SAXS *in situ* pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte. Une photographie du montage expérimental de l'expérience GI-SAXS

(combinée avec le GI-WAXS) est présentée à la Figure 66, tous les détails expérimentaux sont rapportés à la fin du chapitre.

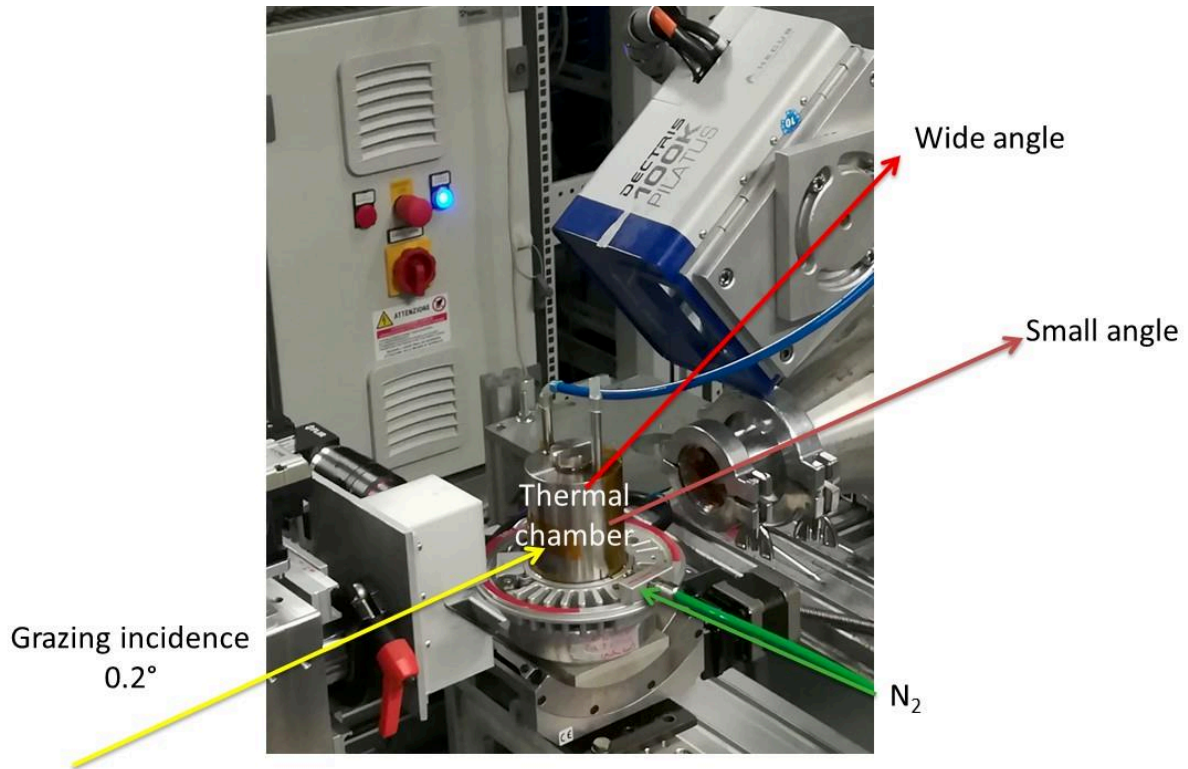


Figure 66: Photo du montage expérimental, au sein de la chambre thermique se trouve l'échantillon.

Trois morphologies peuvent être identifiées et elles seront nommées I, II et III dans la discussion qui suit. La Figure 67 représente une série de clichés MEB du film à différents stades caractéristiques du traitement thermique.

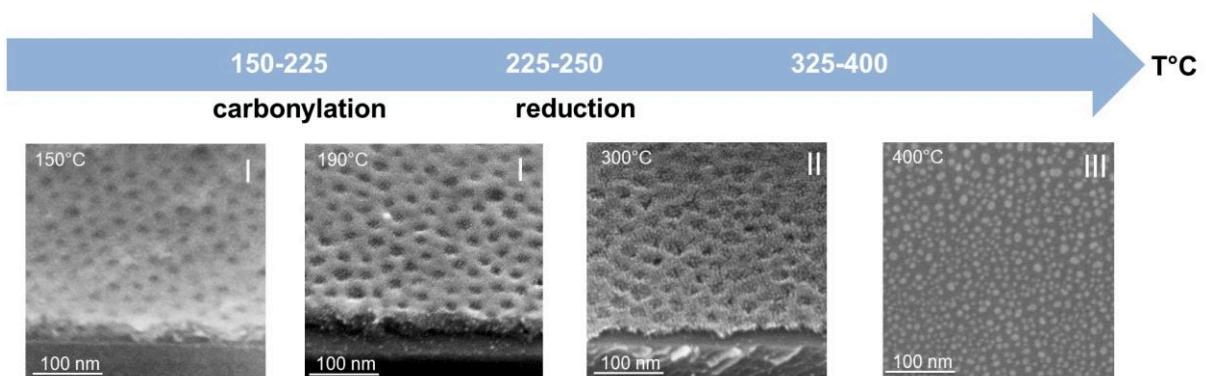


Figure 67: Clichés MEB des films traités sous N_2 à température.

Les échantillons calcinés à 150 °C et 190 °C correspondent aux films avant et pendant la carbonylation. Les deux films présentent une structure similaire avec une épaisseur d'environ

60-70 nm et des pores à la surface d'une taille d'environ 15-20 nm (structure I). La photo MEB à 300 °C montre le film après réduction (structure II). Deux modifications structurales principales peuvent être observées : une contraction de l'épaisseur (en accord avec l'analyse ellipsométrique de la Figure 65), et l'apparition de nanoparticules de Rh de taille inférieure à 10 nm composant les parois des pores. À 400 °C, les structures poreuses disparaissent et les films sont composés de nanoparticules de Rh isolées (structure III) avec une large distribution de taille.

Pour avoir une vue complète de l'évolution entre les différentes structures, une analyse GI-SAXS résolue en température a été réalisée au synchrotron Elettra (Trieste, Italie). La technique GI-SAXS est utilisée pour obtenir des informations sur la taille, la forme et l'organisation de nano-objets en surface. Elle est particulièrement bien adaptée pour suivre *in situ* l'évolution de la mésostructure, comme dans le cas des films d'oxyde mésoporeux³².

La Figure 68 (a) montre les clichés des « pattern 2D » GI-SAXS du film à base de Rh à différentes températures. En outre, l'évolution structurale a été étudiée en intégrant l'intensité du signal dans le plan (q_y) et hors du plan (q_z) en fonction de la température, comme le montrent les Figure 68 (b) et (c). Le cliché GI-SAXS à 25 °C (Figure 68 a) montre deux signaux de diffusion symétriques près du "beam stop". Ces signaux s'étendent dans la direction z tout en devenant moins intenses, avant de disparaître complètement derrière l'arrêt du faisceau.

Le signal de diffusion à $q_y = 0,13 \text{ nm}^{-1}$ correspond à une périodicité caractéristique dans le plan de 48,3 nm, ce qui est en accord avec la distance moyenne centre à centre des pores observée par MEB. L'augmentation de la température jusqu'à 225 °C ne modifie pas significativement le signal de diffraction (il est légèrement plus allongé dans la direction z en raison de la contraction du film)³³. En revanche, une transition structurale claire entre les structures I et II a lieu entre 225 °C et 250 °C, correspondant à la réduction et à la cristallisation simultanée des nanoparticules métalliques (comme observé par GI-WAXS). Les clichés GI-SAXS à 253 °C et 301 °C montrent des taches allongées qui sont déplacées vers des valeurs de q_z plus élevées (Figure 68 c). L'allongement du signal dans la direction z de l'espace réciproque est caractéristique d'une forte augmentation de l'anisotropie des pores induite par une contraction hors plan du film concomitant à la réduction du métal carbonyle.

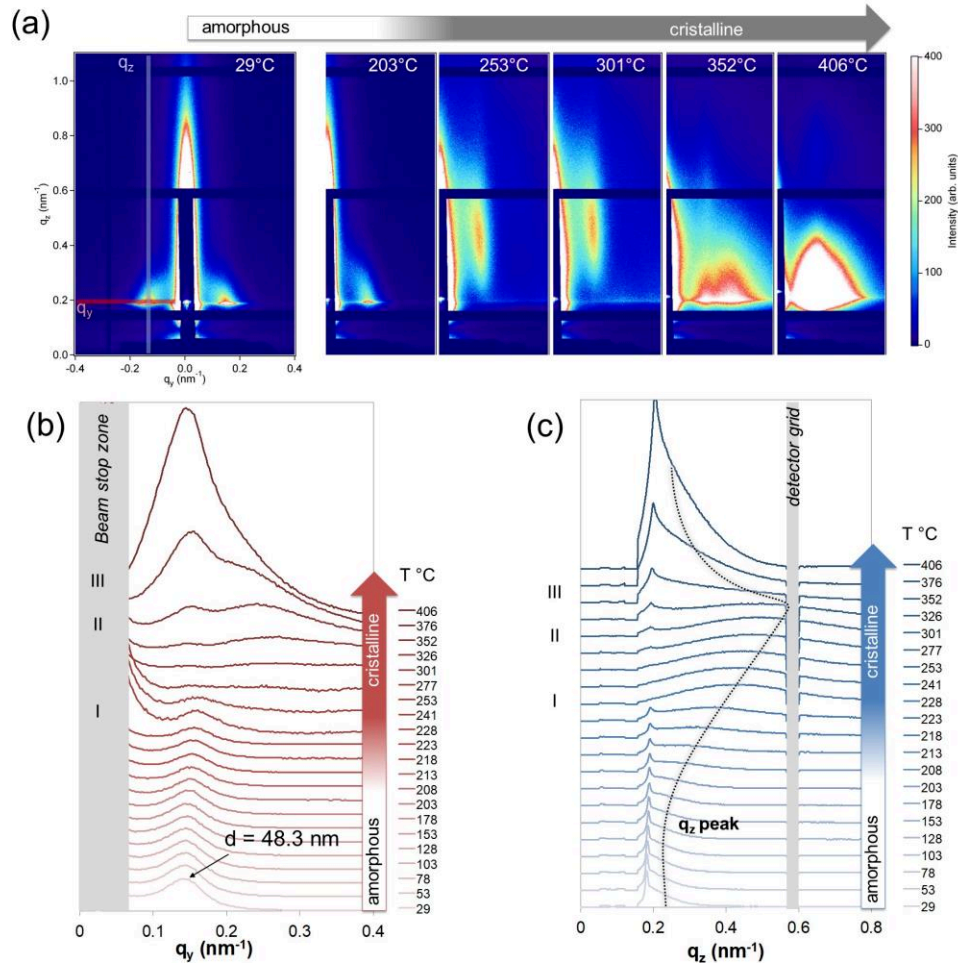


Figure 68: Clichés GI-SAXS 2D in situ des films pendant le traitement thermique ; (b) et (c) évolution de l'intensité intégrée le long de q_y et q_z comme indiqué dans la figure c à 29 °C ; la ligne en pointillée dans (b) est guide pour l'œil.

Le déplacement du signal vers des q_z plus élevés est plus inhabituel pour les films mésostructurés obtenus en utilisant des micelles comme agent structurant. Pour expliquer cet effet, il faut mentionner que, pour cette étude, l'épaisseur initiale du film est inférieure à 100 nm, ce qui correspond approximativement à une bicouche de micelles (visible sur la Figure 67). Lors de la réduction, le déplacement du q_z vers des valeurs plus élevées pourrait s'expliquer par le fait que le signal prédominant provient de la porosité de surface qui est située au-dessus de l'interface avec le substrat. Cette caractéristique particulière sera discutée plus en détail pour le cas d'autres métaux et par corrélation avec la microscopie MEB. Malgré cela, il est important de souligner que la mésostructure est préservée après réduction et cristallisation (comme observé dans le MEB de la Figure 67).

Après 325 °C, la transition entre les structures II et III (film mésoporeux → particules isolées) se produit. Cette transition peut être visualisée sur les clichés GI-SAXS à 352 °C et 406 °C dans

la Figure 68 (a). Cette évolution progressive est caractérisée par une diminution des valeurs de q_z (Figure 68 c). De plus, à partir de 352 °C, un pic supplémentaire à q_y plus élevé apparaît (Figure 68 b) indiquant la formation de petits nano-objets de Rh qui remplacent progressivement la structure poreuse. Le nouveau signal croît progressivement et s'élargit vers des valeurs plus faibles de $q_y=0,15$ à mesure que la température augmente. Comme le montre la Figure 68 (a), le signal GI-SAXS large et intense à 406 °C est en accord avec la présence de nanoparticules de Rh isolées et polydispersées sur la surface (structure III) comme observé dans le cliché MEB du film calciné à 400 °C dans la Figure 67. Il est intéressant de corrélérer ce résultat obtenu par GI-SAXS *in situ* avec l'analyse ellipsométrique IR *in situ* discutée dans la Figure 67. La perte des structures métalliques mésoporeuses au-dessus de 325 °C est concomitante avec la disparition du pic à 2850-2920 cm^{-1} caractéristique des groupes méthylène du bloc PB. On peut donc émettre l'hypothèse que la matière organique résiduelle encore présente dans le matériau après cristallisation pourrait avoir un rôle dans la stabilisation de la mésostructure dans le cas du rhodium métallique.

La combinaison de toutes ces analyses *in situ* permet de proposer une vision schématique du mécanisme de formation et d'évolution des films mésostructurés à base de Rh. Toutes les transitions mentionnées ci-dessus peuvent être résumées dans le schéma de la Figure 69. Dans le cas du rhodium, chaque bloc des micelles de copolymère bloc joue un rôle spécifique d'agent réducteur et structurant.

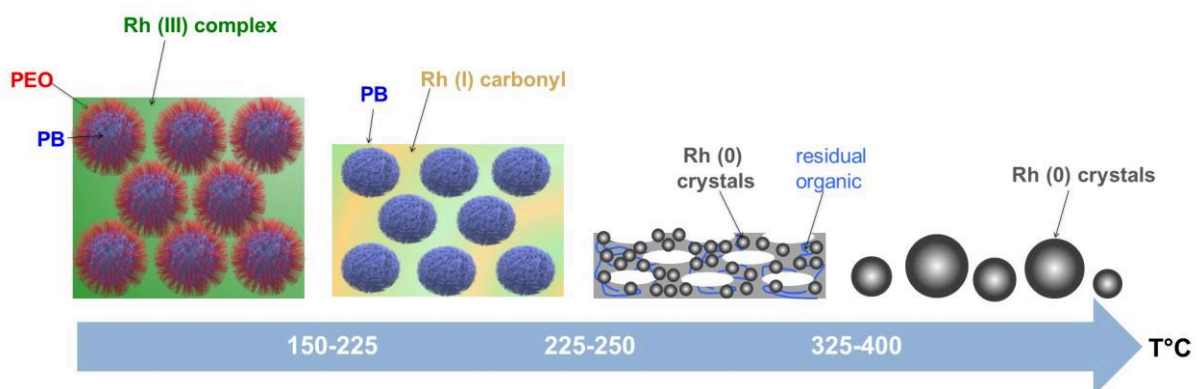


Figure 69: Illustration du mécanisme proposé pour la formation et l'évolution structurale des films à base de Rh.

Maintenant, ce processus est-il généralisable à d'autres métaux nobles ? Pour répondre à cette question, nous avons effectué une analyse similaire avec deux autres éléments : le ruthénium et l'iridium. Brièvement, comme dans le cas du Rh, les films ont été obtenus par dépôt par dip-coating contenant IrCl_3 ou RuCl_3 en présence de PB-b-PEO sur un substrat de silicium. Leur

évolution a été suivie *in situ* par des mesures simultanées GI-SAXS et GI-WAXS pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte. La Figure 70(a) et (c) montre l'évolution des spectres GI-WAXS en fonction de la température pour les films respectivement à base de Ru et de Ir. Dans les deux cas, la phase métallique est obtenue.

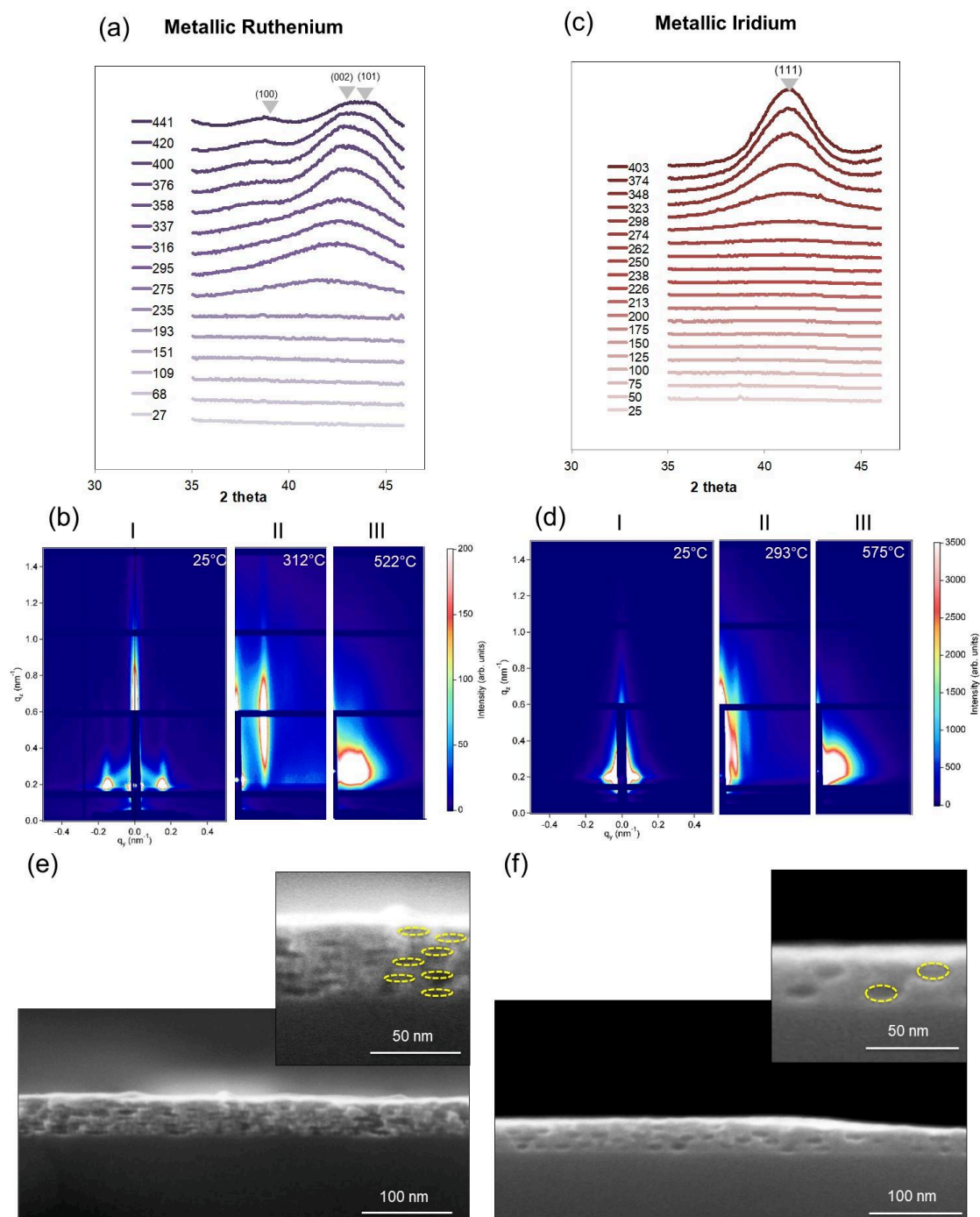


Figure 70: (a) et (b) GI-WAXS *in situ* thermique sous N_2 : évolution des spectres des films de Ru et Ir; (c) et (d) GI-WAXS *in situ* thermique sous N_2 : modèles 2D GI-SAXS à trois températures représentatives des films de Ru et de Ir; (e) et (f) Clichés MEB en coupe transversale des films de Ru et de Ir mésoporeux obtenues à 300 °C.

Les pics de diffraction caractéristiques des métaux apparaissent autour de 275 °C pour le ruthénium et l'iridium. L'aspect macroscopique des matériaux obtenus par cette méthode est typique d'un film métallique. A titre d'exemple, la Figure 71 montre une photographie d'un film métallique de Ru mésoporeux sur verre obtenu à 300 °C. Les clichés GI-SAXS à différentes températures sont présentés dans la Figure 70(b) et (d) pour Ru et Ir respectivement. Comme pour le Rh, trois structures caractéristiques peuvent être observées (I, II et III). A 25 °C, les clichés GI-SAXS confirment la présence de la mésophase organique/inorganique (structure D). Ces signaux de diffraction sont centrés à $q_y=0.15 \text{ nm}^{-1}$ et $q_y=0.072 \text{ nm}^{-1}$ pour Ru et Ir respectivement et correspondent à une périodicité latérale caractéristique de 42 et 87 nm, respectivement. Dans nos conditions expérimentales, la plus grande périodicité de la structure à base de Ir est probablement due à une plus faible quantité de micelles formées en présence des précurseurs d'iridium. Après cristallisation, au-dessus de 275 °C, nous observons les signaux 2D allongés à q_z élevé caractéristiques de la structure II. La présence de réseaux mésoporeux est confirmée par MEB en coupe transversale des films métalliques calcinés à 300 °C comme le montre la Figure 70 (e) et (f). Les deux films présentent des mésopores elliptiques ayant un plus grand diamètre d'environ 15-20 nm ; le film mésoporeux Ir présente une plus faible densité de pores en accord avec l'analyse précédente sur la distance des pores basée sur l'intégration le long de q_y . À des température plus élevée (au-dessus de 400 °C), le signal large et intense visibles sur les clichés GI-SAXS (Figure 70 b et d) est caractéristique de la formation de nanoparticules métalliques isolées de Ru ou Ir (comme la structure III observée pour Rh).

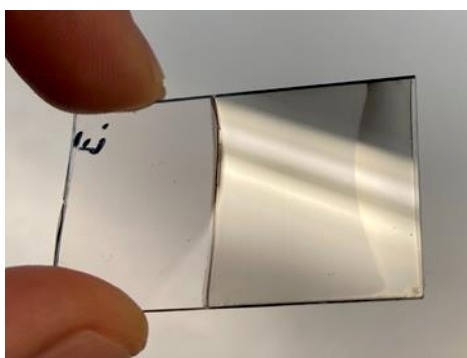


Figure 71: Photo d'un film de Ru obtenu après n traitement thermique de 300 °C.

2.3) Texturation par copolymère à bloc

Guidés par l'analyse précédente, nous avons adapté l'approche consistant à utiliser des micelles de copolymères à blocs pour réduire et structurer simultanément des métaux nobles pour la nanolithographie comme le montre le schéma de la Figure 62.

Cette méthode de structuration a déjà été développée pour les oxydes métalliques tels que le TiO_2 ^{34,35} ou l'ITO³⁶ mais n'a jamais été démontrée pour les matériaux métalliques jusqu'à présent. Le processus est illustré dans la Figure 72(a). Le copolymère à blocs PB-b-PEO a d'abord été dissous dans une solution hydro-alcoolique en présence des précurseurs métalliques. Un film est ensuite obtenu sur le substrat de silicium par dip-coating à partir de cette solution. Par rapport aux expériences précédentes, les conditions de dépôt ont été ajustées pour obtenir une monocouche de micelles qui sont entourées par le précurseur métallique. En suivant le même protocole que dans le cas de l'étude précédente, les films ont ensuite été calcinés à 300 °C sous N_2 pour réduire les précurseurs et obtenir des particules métalliques. Les clichés MEB de la Figure 72(b) et (c) montrent les films texturés de Rh et Ru sur silicium, respectivement. Comme nous l'avons envisagé, les films présentent des perforations d'un diamètre d'environ 20 nm et d'une périodicité d'environ 50 nm, en accord avec l'analyse GI-SAXS précédente. L'un des principaux avantages de cette méthode est que la métallisation ne nécessite aucun agent réducteur externe ni substrat conducteur. Par conséquent, la nanotexturation métallique directe peut être envisagée sur des substrats présentant une stabilité thermique modérée. Un exemple est illustré par le cliché MEB de la Figure 72(c) dans laquelle des nanomatériaux de Ru présentant des perforations bien définies ont pu être obtenus sur un substrat flexible en polyimide (kapton).

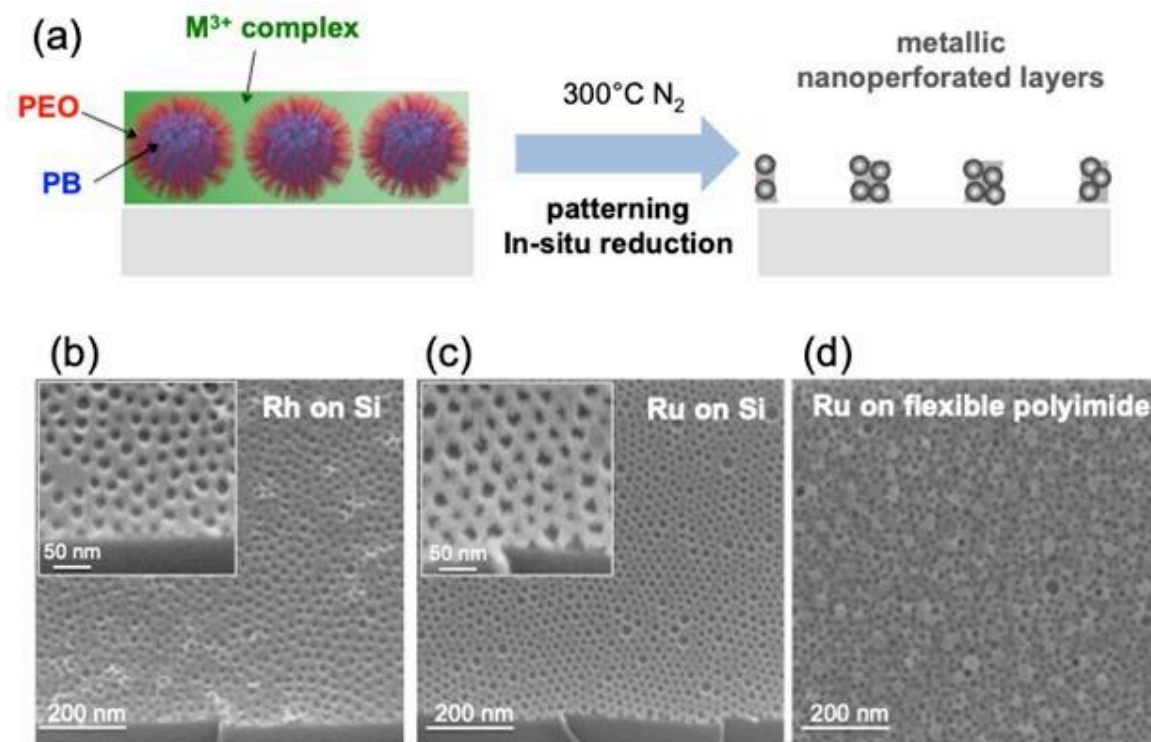


Figure 72: (a) Illustration du processus de structuration permettant d'obtenir des nanomésches métalliques par lithographie de copolymère à blocs; (b) et (c) nanomésches de Rh et Ru sur silicium ; (d) nanomésches de Ru sur un substrat flexible en polyimide.

2.4) Lithographie par nano-impression douce

Pour confirmer la polyvalence de l'approche, nous avons également étudié la faisabilité de la fabrication de films nanostructurés métalliques par lithographie directe par nano-impression douce à partir de films hybrides de copolymère à blocs/précurseurs.

Une illustration schématique du processus est présentée à la Figure 73(a). Le film est déposé par dip-coating à partir de la solution hydro-alcoolique contenant les précurseurs métalliques et les micelles de copolymère. L'épaisseur initiale du film après le dépôt par dip-coating était d'environ 100 nm (déterminée par ellipsométrie). Après évaporation du solvant, le film est immédiatement imprimé par « Degassing-assisted patterning »³⁷. Ce procédé d'impression, ne nécessite aucun équipement d'impression et peut être réalisé à grande échelle et sur différents substrats³⁹⁻⁴¹. La couche est stabilisée à 130 °C avant démoulage.

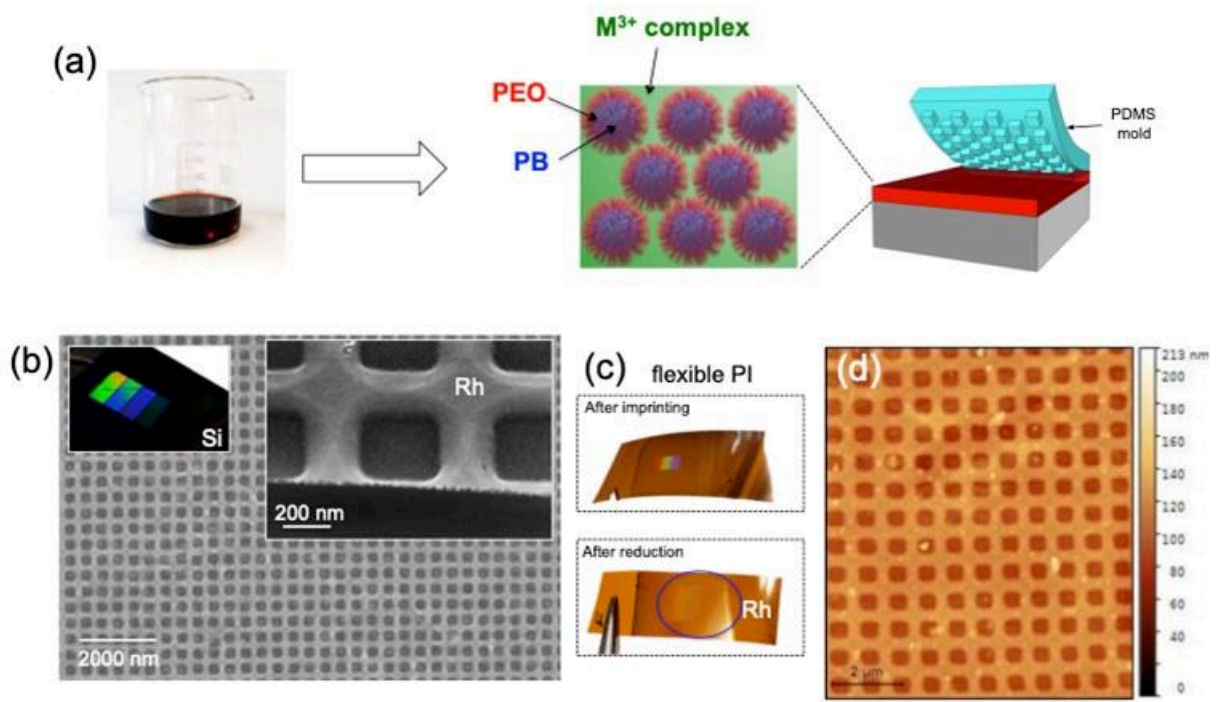


Figure 73: Schéma du processus de formation de motifs sur les films métalliques par lithographie directe par nano-impression douce. (b) Cliché MEB d'un film à base de Rh sur du silicium (image optique des motifs et MEB à fort grossissement en médaillon). (c) Image optique du film à base de Rh sur un substrat PI flexible avant et après réduction et (d) micrographie AFM correspondante.

La Figure 73(b) montre la micrographie SEM-FEG d'un film texturé de rhodium après traitement thermique à 300 °C. Le film est composé de réseaux de perforations carrées à l'échelle sub-micrométrique. La Figure 73(b) montre l'image d'un échantillon à motifs de 4 cm² présentant des zones avec différentes couleurs irisées caractéristiques des réseaux diffractifs avec des périodicités allant de 400 à 1000 nm⁴².

La même stratégie de structuration a été démontrée sur un substrat flexible en polyimide. La Figure 73(c) montre les images optiques de l'échantillon avant et après réduction. La présence des motifs dans la couche de Rh après réduction a également été confirmée par microscopie à force atomique (AFM), comme le montre la Figure 73(d). Ainsi, des nanostructures métalliques de Ru ont également été obtenues par lithographie directe par nano-impression douce (Figure 74 a). Les Figure 74 c, d et e montrent des clichés MEB à fort grossissement avec la présence de réseaux de trous carrés avec une périodicité de 800, 500 et 400 nm respectivement. Dans tous les cas, la présence de mésopores d'environ 20 nm est clairement visible à la surface et également dans les images en coupe transversale (Figure 74 b), en accord avec les

observations précédentes pour les films non-imprimés. La texturation est également possible sur PDMS (Figure 75). En revanche le film présente de nombreuses fissures en surface.

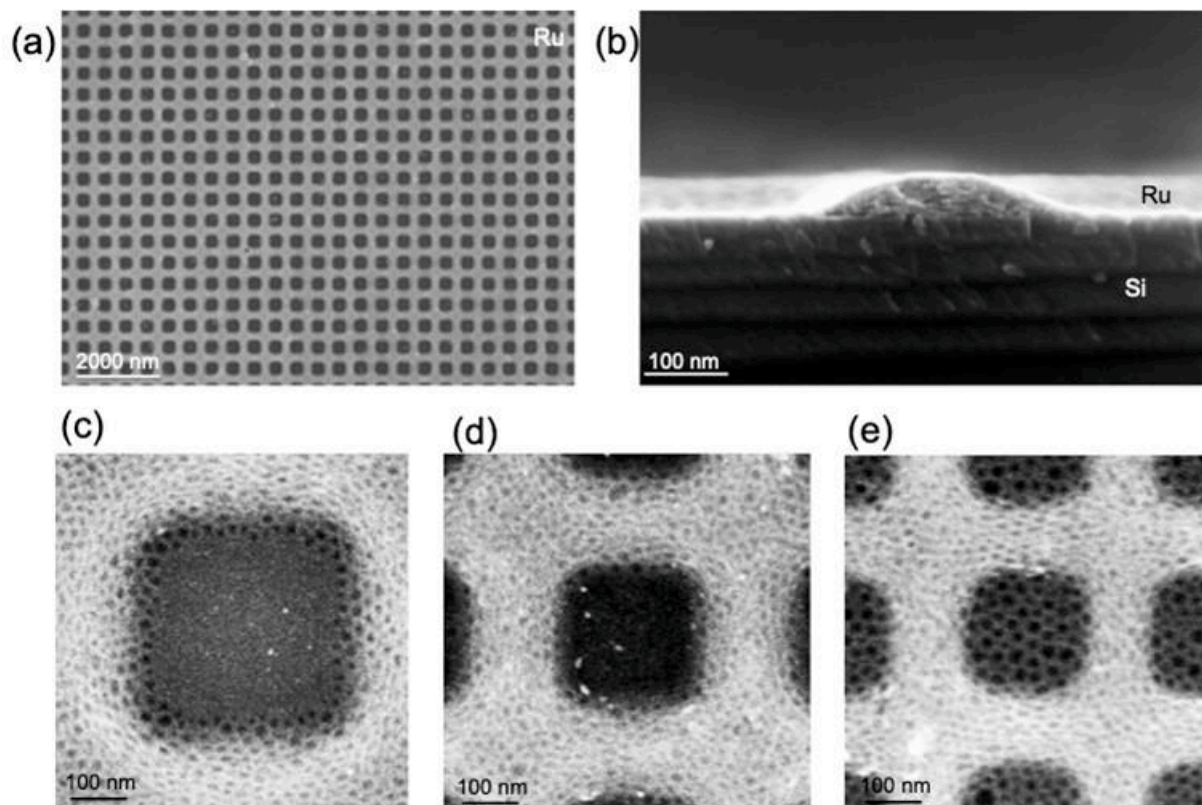


Figure 74: (a) et (b) Clichés MEB en vue de dessus et en coupe transversale d'un film de Ru texturé par nanoimpression (c) (d) et (e) Clichés de microscopie en vue de dessus à fort grossissement de réseaux de trous carrés avec une périodicité de 800, 500 et 400 nm respectivement, réalisés en Ru mésoporeux.

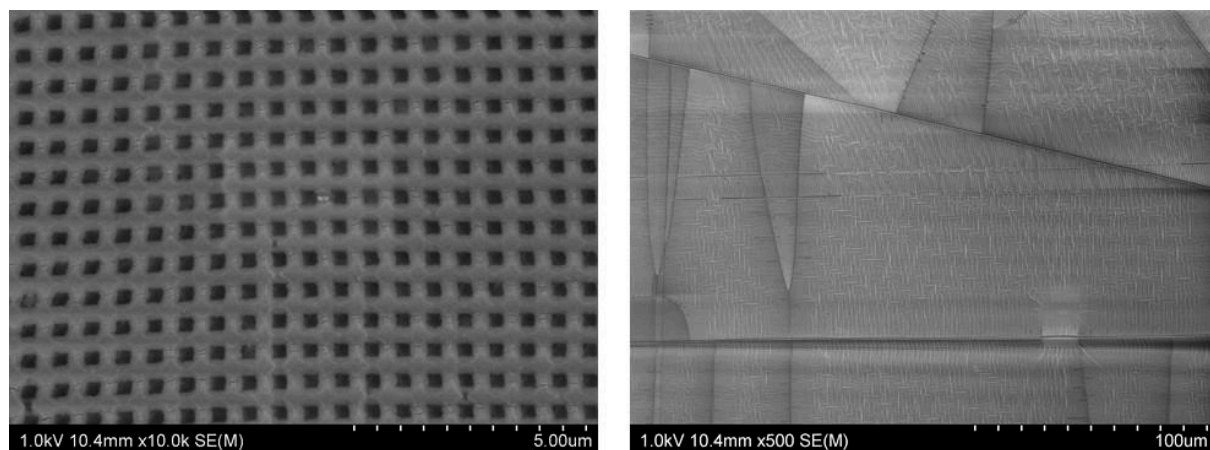


Figure 75: Clichés MEB en vue de dessus d'un échantillon de Rh PBPEO sur PDMS à différent grossissement.

2.5) Production catalytique d'hydrogène et intégration dans des réacteurs microfluidiques

Comme preuve de concept d'application, nous avons exploré la viabilité de nos films nanostructurés pour l'hydrolyse catalytique du borohydrure de sodium (NaBH_4) pour la production de H_2 . Parmi les hydrures chimiques, le NaBH_4 est un système de stockage d'hydrogène durable prometteur qui peut fournir du dihydrogène "à la demande" pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)⁴³. La conversion du NaBH_4 via l'auto-hydrolyse est très faible et des catalyseurs sont nécessaires pour améliorer la conversion. Dans ce contexte, les catalyseurs à base de ruthénium sont connus pour être les matériaux les plus efficaces pour la génération de H_2 à partir de NaBH_4 . Pour cette étude, nous avons donc considéré les films de Ru mésoporeux préparés par carboréduction de micelles de copolymères à blocs à 300 °C (comme dans la Figure 68 c).

Dans une première expérience, l'activité des films a d'abord été testée dans un réacteur standard à 20 °C dans des conditions comparables à celles de la littérature (à 20 °C, $[\text{NaBH}_4]/w\%= 5$, $[\text{NaOH}]/w\%= 5$)⁴⁴. Dans ce cas, afin d'augmenter la quantité de catalyseur en surface, le film a été obtenu par drop-casting sur un substrat de silicium pour obtenir un film épais composé de 0,58 mg de Ru mésoporeux métallique. Dans le réacteur, le système contient une solution aqueuse avec 4 % en masse de NaBH_4 et 4 % en masse de NaOH . Comme les solutions de NaBH_4 sont instables puisque les réactions d'auto-hydrolyse peuvent se produire dans des conditions de faible pH, on ajoute généralement du NaOH pour augmenter le pH et stabiliser la solution⁴⁵. Le dégagement d'hydrogène a été sondé par un débitmètre gaz. Le graphique de la Figure 76 (a) montre le volume de H_2 généré en fonction du temps. Le graphique présente une tendance pseudo-linéaire caractéristique qui peut être ajustée pour déterminer l'activité du catalyseur qui correspond à $19843 \text{ mL}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette valeur a été comparée à celles d'autres catalyseurs à base de Ru rapportées dans la littérature et obtenues dans des conditions similaires (3-5 % w de NaOH). La Figure 76 (b) montre le tracé de l'activité des catalyseurs à base de Ru en fonction du pourcentage de NaBH_4 dans la solution puisque l'activité augmente généralement avec le pourcentage massique de NaBH_4 . Notamment, notre catalyseur mésoporeux à base de Ru montre une excellente activité par rapport aux autres catalyseurs testés dans des conditions similaires.

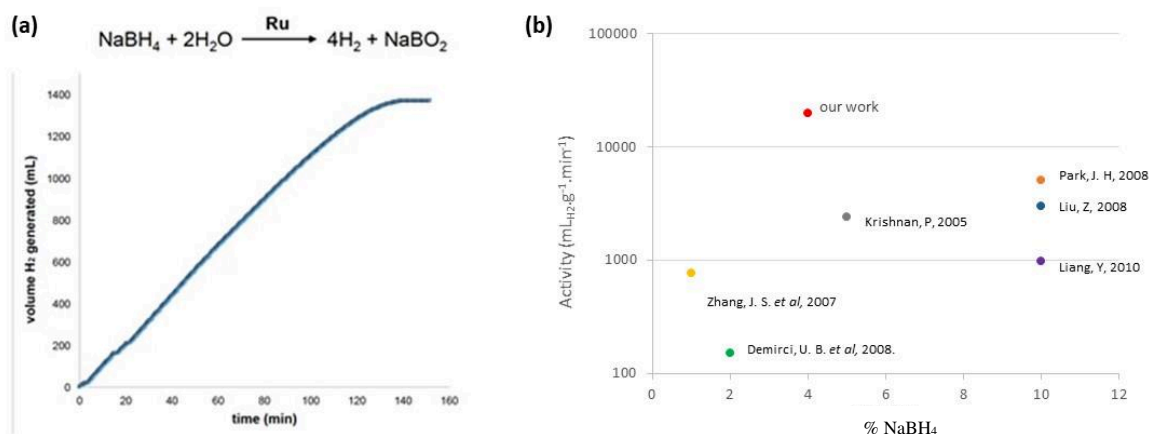


Figure 76: (a) Évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps ; (b) Comparaison de l'activité en fonction du % de NaBH_4 (dans une solution contenant du NaOH entre 3-5%w) pour les catalyseurs à base de Ru rapportés dans la littérature⁴⁶⁻⁵¹.

Dans une deuxième expérience, nous avons démontré que les films mésoporeux de Ru peuvent être intégrés dans des réacteurs microfluidiques pour réaliser la génération de H_2 « à la demande » et de manière continue. Comme indiqué dans de nombreux articles de la littérature^{52,53}, par rapport aux réactions "batch" classiques, l'utilisation de microréacteurs offre plusieurs avantages : (i) ils permettent de réaliser des procédés en continu, (ii) les réacteurs microfluidiques permettent un transport efficace de la chaleur et de la matière, ce qui conduit souvent à une meilleure efficacité et sélectivité, (iii) en raison des petits volumes en jeu, ils sont mieux adaptés à la présence de produits chimiques toxiques et/ou explosifs (comme le NaBH_4), (iv) ils permettent de réaliser des réactions chimiques à plusieurs étapes. Pour être intégré dans des microcanaux, le catalyseur doit être immobilisé ou supporté sous forme de film.

Le schéma de fabrication est illustré à la Figure 77 (a). Une bande (largeur $\approx 0,6-1$ mm) de films de Ru mésoporeux a été obtenue par dip-coating (toute la surface) et en retirant manuellement l'excès de film simplement en l'essuyant avec un papier absorbant (avant calcination). Après calcination et réduction, le substrat Ru/verre a été recouvert d'un canal PDMS ayant une géométrie en Y et une largeur de canal de $600 \mu\text{m}$. Comme le montre la photographie de la Figure 77 (b), cette configuration permet de contrôler indépendamment le flux dans la zone réactive (bandes de Ru) avec de l'eau (comme référence) ou la solution réactive 4 % $\text{NaBH}_4/4$ % NaOH . La génération de H_2 dans le microcanal a été suivie par microscopie optique. Comme le montrent les clichés optiques de la Figure 77 (d), lorsque la solution de $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ atteint la zone réactive du Ru, des bulles de H_2 se forment. Après avoir atteint une taille suffisamment grande (par croissance et coalescence), elles sont

transportées avec le flux vers la sortie du réacteur. Malgré la simplicité de l'approche, cette expérience prouve le potentiel des films de métaux nobles nanostructurés supportés à être facilement intégrés dans des dispositifs catalytiques. En perspective, cette approche pourrait permettre de concevoir des réacteurs microfluidiques encore plus sophistiqués incluant des zones multicatalytiques et des systèmes d'échange de gaz⁵⁴.

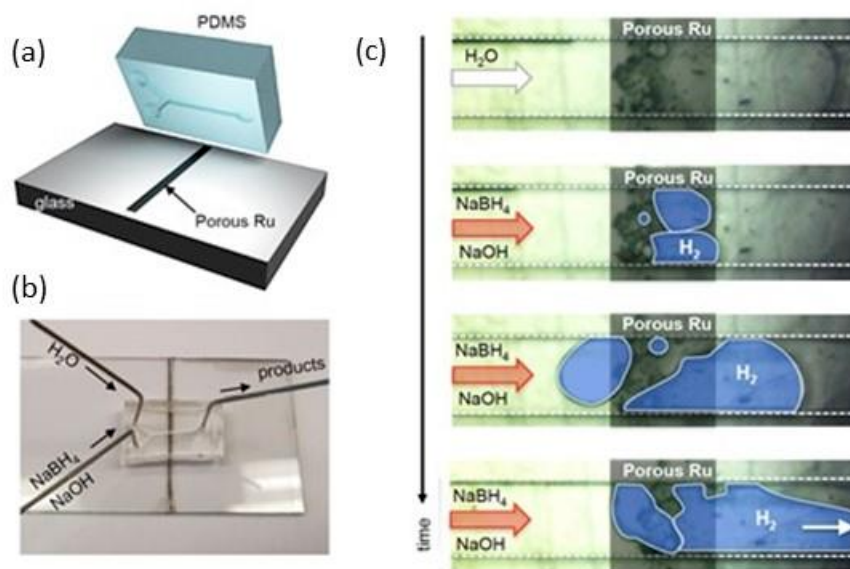


Figure 77: (a) illustration du processus de fabrication pour obtenir le microréacteur. (b) photographie du microréacteur. (c) Photos optiques en fonction du temps, montrant la génération de bulles d'H₂ dans un microcanal (de fausses couleurs ont été ajoutées afin d'améliorer la visibilité).

3) Conclusions

En conclusion, nous avons développé une méthode pour fabriquer des films métalliques nanostructurés composés de Rh, Ru ou Ir par dépôt par voie liquide. Nous exploitons la double fonctionnalité des micelles de copolymères à blocs PB-b-PEO qui agissent comme agent structurant et réducteur en atmosphère inerte. Un ensemble de techniques *in situ* a permis de suivre et de comprendre le mécanisme de réduction carbothermique qui se produit à l'interface hybride organique/inorganique via la formation d'un intermédiaire carbonyle.

Le procédé présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes publiées : il est simple à mettre en place, ne nécessite pas d'agent réducteur externe ou d'équipement dédié et peut être appliqué par dépôt par voie liquide sur des substrats de forme et de composition variées (stables

à des températures modérées). De plus, cette approche chimique permet la réalisation de films de métaux nobles directement par lithographie micellaire de copolymères à blocs et par nanoimpression par lithographie douce. Enfin, nous avons montré que les films de Ru mésoporeux sont d'excellents catalyseurs pour la génération de H₂ et peuvent être facilement intégrés dans des microréacteurs pour effectuer des réactions de manière continue.

D'un point de vue fondamental, ce travail élargit la boîte à outils de fabrication de nanomatériaux en utilisant des gabarits organiques agissant également comme agents réducteurs ; nous apportons également une nouvelle compréhension des transformations chimiques redox complexes qui se produisent pendant les processus carbothermiques, un domaine relativement peu exploré. En effet, les processus de réduction des métaux nobles en présence de composés organiques sont également d'un grand intérêt pour une communauté plus large, avec des implications importantes pour la catalyse et l'électrocatalyse, par exemple.

4) Matériels et méthodes

4.1) Produit chimique

Les précurseurs métalliques sont : du rhodium (III) chlorohydrate (RhCl₃.xH₂O, Rh 38.5-45.5%, Alfa Aesar), ruthenium (III) chlorohydrate (RuCl₃.xH₂O, Sigma Aldrich), Iridium (III) chlorohydrate (IrCl₃.xH₂O, Alfa Aesar). Le copolymère poly(butadiène)-b-poly (oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO, Mn 5600 g.mol⁻¹ PB and 10000 g.mol⁻¹ PEO, a été acheté chez Polymer Source. Enfin, les wafers de silicium de type P (100) de 150 mm de diamètre et de résistivité supérieur à 1 Ω.cm ont été acheté chez Siltronix Silicon Technologies. Le film de polyimide (304 mm x 200 mm x 0.075 mm) a été commandé chez Radiospare.

4.2) Préparation des films

Dans un premier temps 0.020 g de PB-b-PEO ont été dissous dans une solution éthanol/eau (7/1 w/w). Afin de permettre la dissolution totale du polymère, la solution a été placée dans une étuve à 70 °C pendant 30 minutes. Les wafers de silicium et la feuille de polyimide ont été nettoyés avec une solution d'éthanol et un plasma d'oxygène. Le dépôt a été réalisé par dip-coating sous

atmosphère contrôlée (humidité relative < 10% à température ambiante). Pour obtenir des films multicouches épais pour les études *in situ* et pour la nanoimpression, la vitesse de dépôt par dip-coating était de 10 mm.s⁻¹. À l'inverse pour obtenir une monocouche de micelle, la vitesse était de 0.7 mm.s⁻¹.⁵⁵

4.3) Nanoimpression douce

Les masters en silicium ont été fabriqués par e-beam lithography au C2N (coll. A. Cattoni), avec un faisceau d'électrons à 100 keV (Vistec 5000+), et par gravure ionique réactive. Une résine positive en PMMA A7 (495 PMMA A resist, solidee : 7% dans l'anisole) a été appliqué par spin-coating sur le silicium puis a été cuite pendant 45 minutes à 160 °C. L'échantillon a ensuite été exposé à 10 nA avec une dose de 130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, puis développé pendant 45 secondes dans une solution de méthyl-isobutyl-cétone (MIBK) et d'isopropanol (mélange 1 :3). L'échantillon a été rincé dans de l'isopropanol puis séché doucement avec de l'azote. Le motif a été transféré par gravure ionique réactive en utilisant un mélange gazeux SF₆/CHF₃.

Le traitement antiadhérant a été effectué en utilisant le 1H,1H,2H,2H perfluoro-octyltriéthoxysilane (POTS) par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur. Une boîte de pétri en verre scellé contenant le moule en silicium et plusieurs gouttes de POTS a été chauffé dans un four à 120 °C pendant 1 heure pour permettre la réaction entre les groupes OH sur les surfaces du substrat en silicium et le POTS, puis maintenue à environ à 150 °C pendant 2 heures afin d'éliminer les molécules de POTS n'ayant pas réagies. Un tampon bicouche en PDMS dur/PDMS a été reproduit, d'abord en appliquant par spin-coating une fine couche de PDMS dur sur le moule en silicium, puis en coulant par-dessus un mélange d'une solution à deux composants (1 :10) disponibles dans le commerce (RTV 615 de GE). Le moule bicouche en PDMS dur/PDMS a été dégazé et puis placé au four à 60 °C pendant 48 heures. Enfin après avoir décollé le moule en PDMS du moule en silicium, le moule en PDMS a été traité au trichlorométhylsilane TMCS.

Impression

Le moule en PDMS est placé sous vide pendant 30 minutes. Le substrat de silicium est nettoyé avec une solution d'éthanol et un plasma d'oxygène. Le dépôt par dip-coating a été réalisé dans une chambre fermée à atmosphère contrôlée (humidité relative < 10% et à température

ambiante). Dans un premier temps le substrat est immergé dans la solution contenant les précurseurs métalliques et le copolymère. Le substrat est laissé immergé pendant trois secondes puis il est retiré à vitesse constante de 10 mm.s^{-1} . L'ensemble est maintenu dans l'enceinte fermée afin de permettre l'évaporation du solvant. Juste après le dépôt, le moule en PDMS est appliqué sur la surface du silicium, l'ensemble est placé dans une étuve à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes⁴⁰. Le moule est ensuite retiré et le film est calciné à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sous azote.

4.5) DRX *in situ*

Les mesures de DRX *in situ* à différentes températures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'pert pro équipé d'une anode en Co ($\lambda K\alpha = 1.79031 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'celerator multicanaux. Chaque spectre a été enregistré dans la géométrie θ - θ de Bragg-Brentano dans la gamme 15° - 120° 2θ (pendant 40 s chaque $0,0334^\circ$). La chambre est équipée avec un four à haute température (Anton Paar HTK 1200N) et le creuset était en alumine. La montée en température était comprise entre 25 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une mesure tous les $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6) Ellipsomètre IR *in situ*

Les films ont été analysés par un ellipsomètre Woolam IR-VASE équipé d'une chambre thermique. Les mesures couvrent la gamme spectrale de 1,7 à 30 microns (333 à 5900 nombre d'onde) et ont été acquises tous les $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.7) GI-SAXS/WAXS *in situ*

Les analyses GISAXS/WAXS à résolution temporelle *in situ* ont été réalisées sur la ligne autrichienne SAXS du synchrotron ELETTRA à Trieste (Italie) à une énergie de 8 keV ⁵⁶. La taille du faisceau a été fixée à $1 \times 0,2 \text{ mm}^2$ (HxV). Les images SAXS ont été collectées en incidence rasante ($0,236^\circ$) en utilisant le détecteur Pilatus3 1M (Dectris AG, Suisse) à une distance de 1942,3 mm de l'échantillon, avec des intervalles de 30 s entre chaque image. Les diagrammes WAXS ont été collectés simultanément avec le détecteur Pilatus 100K placé à

197.6 mm de l'échantillon. Les diagrammes ont été corrigés pour les fluctuations de l'intensité primaire⁵⁷. La platine (DHS1100, Anton Paar, Autriche) a été utilisée pour les études *in situ* en température.

4.8) Microscopie électronique à balayage

L'imagerie MEB a été réalisée sur un FESEM SU-70 Hitachi. Le réglage de l'accélération de la tension était de 5 kV et le détecteur supérieur a été utilisé pour l'acquisition des électrons secondaires. La morphologie de la surface des films nanoimprimés a également été étudiée à l'aide d'un équipement AFM Nanosurf C3000. Les images de hauteur et les profils ont été enregistrés sur une surface de 10 μm^2 .

4.9) Génération H₂

Pour le test catalytique dans le réacteur batch, du NaBH₄ (Sigma Aldrich, pureté 98%) a été dissous dans du NaOH (solution à 4% en poids) pour obtenir une solution de borohydrure de sodium à 4% en poids. La solution a été placée dans un réacteur en verre à deux goulots. La production de H₂ a été sondée avec un débitmètre Bonkhorst. Pour le test réalisé dans le réacteur microfluidique, une résine photosensible (AZ P4620 Photoresist, acheté chez Merk Performance Materials) a été appliquée par spin coating (3000 rpm, 30s) sur un substrat de silicium. Les motifs choisis ont été réalisés par photolithographie en utilisant un dispositif SmartPrint (Smart Forces Technologies). Après développement, la résine photosensible a été cuite pour durcissement à 130 °C pendant 2h avant d'être moulée avec du PDMS. Le PDMS est ensuite coulé puis placé à 130 °C pendant 15 min pour durcissement. Le microcanal en PDMS a été collé sur le substrat en verre après activation de la surface par un traitement plasma de 15 minutes.

5) Références bibliographiques

1. Chen, Y. & Pépin, A. Nanofabrication: Conventional and nonconventional methods. *Electrophoresis* **22**, 187–207 (2001).
2. Odziomek, M. *et al.* Aerosol synthesis of thermally stable porous noble metals and alloys by using bi-functional templates. *Mater. Horizons* **7**, 541–550 (2020).
3. Kettler, P. B. Platinum group metals in catalysis: Fabrication of catalysts and catalyst precursors. *Org. Process Res. Dev.* **7**, 342–354 (2003).
4. Reier, T., Oezaslan, M. & Strasser, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* **2**, 1765–1772 (2012).
5. Ming, M. *et al.* Room-Temperature Sustainable Synthesis of Selected Platinum Group Metal (PGM = Ir, Rh, and Ru) Nanocatalysts Well-Dispersed on Porous Carbon for Efficient Hydrogen Evolution and Oxidation. *Small* **15**, 1–7 (2019).
6. Wang, H. & Abruña, H. D. Rh and Rh Alloy Nanoparticles as Highly Active H₂ Oxidation Catalysts for Alkaline Fuel Cells. *ACS Catal.* **9**, 5057–5062 (2019).
7. Ryoo, H. I., Lee, J. S., Park, C. B. & Kim, D. P. A microfluidic system incorporated with peptide/Pd nanowires for heterogeneous catalytic reactions. *Lab Chip* **11**, 378–380 (2011).
8. Basavaraju, K. C., Sharma, S., Maurya, R. A. & Kim, D.-P. Safe Use of a Toxic Compound: Heterogeneous OsO₄ Catalysis in a Nanobrush Polymer Microreactor. *Angew. Chemie* **125**, 6867–6870 (2013).
9. Watson, A. M. *et al.* Rhodium nanoparticles for ultraviolet plasmonics. *Nano Lett.* **15**, 1095–1100 (2015).
10. Wen, L. G. *et al.* Ruthenium metallization for advanced interconnects. *2016 IEEE Int. Interconnect Technol. Conf. / Adv. Met. Conf. IITC/AMC 2016* 34–36 (2016) doi:10.1109/IITC-AMC.2016.7507651.
11. Arunagiri, T. N. *et al.* 5 Nm Ruthenium Thin Film As a Directly Plateable Copper Diffusion Barrier. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).

12. Probst, A.-C., Stollenwerk, M., Wen, M., Proserpio, L. & Döhring, T. Iridium coatings for space based x-ray optics. **10562**, 177 (2017).
13. Mallavarapu, A., Ajay, P., Barrera, C. & Sreenivasan, S. V. Ruthenium-Assisted Chemical Etching of Silicon: Enabling CMOS-Compatible 3D Semiconductor Device Nanofabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 1169–1177 (2021).
14. Jiang, B., Li, C., Imura, M., Tang, J. & Yamauchi, Y. Multimetallic Mesoporous Spheres Through Surfactant-Directed Synthesis. *Adv. Sci.* **2**, 2–7 (2015).
15. Li, C. *et al.* Electrochemical synthesis of mesoporous gold films toward mesospace-stimulated optical properties. *Nat. Commun.* **6**, 3–4 (2015).
16. Attard, G. S. *et al.* Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases Elliott, John R. Owen and Jin Hai Wang Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <https://www.jstor.org/stable/2894450> REFERENCES Linked references a. **278**, 838–840 (1997).
17. Longenberger, L. & Mills, G. Formation of Metal Particles in Aqueous Solutions by Reactions of Metal Complexes with Polymers. *J. Phys. Chem.* **99**, 475–478 (1995).
18. Sakai, T. & Alexandridis, P. Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7766–7777 (2005).
19. Sakai, T., Horiuchi, Y., Alexandridis, P., Okada, T. & Mishima, S. Block copolymer-mediated synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions: Segment effect on gold ion reduction, stabilization, and particle morphology. *J. Colloid Interface Sci.* **394**, 124–131 (2013).
20. Alexandridis, P. Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers. *Chem. Eng. Technol.* **34**, 15–28 (2011).
21. Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E. & Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–30 (2018).
22. Sakai, T. & Alexandridis, P. Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature. *Langmuir* **20**, 8426–8430 (2004).

23. Bindini, E. *et al.* The Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process To cite this version : HAL Id : hal-01549056 The Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process. (2017).
24. Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla Dos Santos, C. & Sasaki, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **72**, 385–390 (2016).
25. Silverstein, R. W., Bassler G. C & Rodig, O. R. Spectrometric Identification of Organic Compounds. *J. Med. Chem.* **6**, 826–827 (1963).
26. Pielichowski, K. & Flejtuch, K. Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): Kinetic and thermoanalytical study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **73**, 131–138 (2005).
27. Li, X. M. *et al.* Synthesis of bi-phase dispersible core-shell FeAu@ZnO magneto-opto-fluorescent nanoparticles. *Sci. Rep.* **5**, 1–10 (2015).
28. Cariati, E., Dragonetti, C., Roberto, D., Ugo, R. & Lucenti, E. Surface-mediated organometallic synthesis (see abstract). *Inorganica Chim. Acta* **349**, 189–194 (2003).
29. Psaro, R., Roberto, D., Ugo, R., Dossi, C. & Fusi, A. Surface organometallic chemistry: Reductive carbonylation of silica-supported $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MRh, Ir). *J. Mol. Catal.* **74**, 391–400 (1992).
30. Booker, C. . & Keiser, J. . Reduction of Rh^{3+} on Supported Rhodium Surfaces by CO. *J. Phys. Chem.* **93**, 1532–1536 (1989).
31. Yates, J. T. & Kolasinski, K. Infrared spectroscopic investigation of the rhodium gem-dicarbonyl surface species. *J. Chem. Phys.* **79**, 1026–1030 (1983).
32. Faustini, M. *et al.* Direct nano-in-micropatterning of TiO_2 thin layers and TiO_2/Pt nanoelectrode arrays by deep X-ray lithography. *J. Mater. Chem.* **21**, 3597–3603 (2011).
33. Li, R., Boudot, M., Boissière, C., Grosso, D. & Faustini, M. Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO_2 . *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 14093–14102 (2017).
34. Grobis, M. *et al.* Recording study of percolated perpendicular media. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 2009–2012 (2011).
35. Faustini, M. & Grosso, D. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-

- gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *Comptes Rendus Chim.* **19**, 248–265 (2016).
36. Guiet, A. *et al.* A one-pot approach to mesoporous metal oxide ultrathin film electrodes bearing one metal nanoparticle per pore with enhanced electrocatalytic properties. *Chem. Mater.* **25**, 4645–4652 (2013).
 37. Luo, C., Ni, X., Liu, L., Nomura, S. I. M. & Chen, Y. Degassing-assisted patterning of cell culture surfaces. *Biotechnol. Bioeng.* **105**, 854–859 (2010).
 38. Chen, H. L. *et al.* A 19.9%-efficient ultrathin solar cell based on a 205-nm-thick GaAs absorber and a silver nanostructured back mirror. *Nat. Energy* **4**, 761–767 (2019).
 39. Cattoni, A. *et al.* $\lambda/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography. *Nano Lett.* **11**, 3557–3563 (2011).
 40. Faustini, M. *et al.* Dynamic Shaping of Femtoliter Dew Droplets. *ACS Nano* **12**, 3243–3252 (2018).
 41. Bottein, T. *et al.* Environment-controlled sol-gel soft-NIL processing for optimized titania, alumina, silica and yttria-zirconia imprinting at sub-micron dimensions. *Nanoscale* **10**, 1420–1431 (2018).
 42. Dalstein, O. *et al.* Nanoimprinted, Submicrometric, MOF-Based 2D Photonic Structures: Toward Easy Selective Vapors Sensing by a Smartphone Camera. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 81–90 (2016).
 43. Abdelhamid, H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 726–765 (2021).
 44. Brack, P., Dann, S. E. & Upul Wijayantha, K. G. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Energy Sci. Eng.* **3**, 174–188 (2015).
 45. Shang, Y. & Chen, R. Semiempirical hydrogen generation model using concentrated sodium borohydride solution. *Energy and Fuels* **20**, 2149–2154 (2006).
 46. Liang, Y., Dai, H. Bin, Ma, L. P., Wang, P. & Cheng, H. M. Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 3023–3028 (2010).

47. Park, J. H. *et al.* Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1845–1852 (2008).
48. Demirci, U. B. & Garin, F. Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate. *J. Alloys Compd.* **463**, 107–111 (2008).
49. Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S. & Gore, J. P. Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *J. Power Sources* **164**, 772–781 (2007).
50. Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y. & Kim, C. S. PtRu-LiCoO₂ - An efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *J. Power Sources* **143**, 17–23 (2005).
51. Liu, Z., Guo, B., Chan, S. H., Tang, E. H. & Hong, L. Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *J. Power Sources* **176**, 306–311 (2008).
52. Weber, M. Application of Microfluidics Technology in Chemical Engineering for Enhanced Safety. *Process Saf. Prog.* **25**, 326–330 (2016).
53. Hjort, K. High-pressure microfluidics. *Microfluid. BioMEMS, Med. Microsystems XIII* **9320**, 93200V (2015).
54. Ko, D. H. *et al.* Superamphiphobic silicon-nanowire-embedded microsystem and in-contact flow performance of gas and liquid streams. *ACS Nano* **10**, 1156–1162 (2016).
55. Faustini, M. *et al.* Self-assembled titanium calcium oxide nanopatterns as versatile reactive nanomasks for dry etching lithographic transfer with high selectivity. *Nanoscale* **5**, 984–990 (2013).
56. Amenitsch, H. *et al.* First performance assessment of the small-angle X-ray scattering beamline at ELETTRA. *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 506–508 (1998).
57. Burian, M., Meisenbichler, C., Naumenko, D. & Amenitsch, H. SAXSDOG: open software for real-time azimuthal integration of 2D scattering images. 1–17 (2020).

Chapitre 4 :

Approches alternatives

Chapitre 4 : Approches alternatives

Partie A : Micro et Nanotexturation assistées par lithographie aux rayons X (DXRL)

Comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, les films nano- et micro-structurés jouent un rôle important dans le développement de dispositifs dans un certain nombre de domaines, notamment l'électronique¹, la photonique², la microfluidique³, l'électrochimie⁴ ou la photocatalyse⁵. Leur intégration dans des dispositifs miniaturisés nécessite le développement d'une stratégie de texturation des matériaux métalliques. Parmi eux, l'or, l'argent (ou même l'aluminium, moins coûteux) ont été largement explorés. Cependant, d'autres métaux nobles (comme ceux du groupe du platine) présentent un intérêt particulier en raison de leur stabilité thermique et chimique, ouvrant des perspectives dans des applications émergentes⁶. Les procédés de texturation conventionnels sont indirects, ils reposent sur la formation de motifs sur une résine sacrificielle (polymère) suivie d'un processus de lift-off, d'électrodéposition et/ou de gravure. Le développement de stratégies de texturation directes pour les métaux nobles simplifierait grandement leur intégration dans un certain nombre de dispositifs. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les techniques lithographiques qui impliquent une exposition à travers un masque sont extrêmement intéressantes. Parmi les différentes techniques, la lithographie aux rayons X s'est avérée très efficace pour la texturation directe⁷⁻¹².

Dans les sections suivantes, nous allons d'abord décrire la technique et l'état de l'art. Nous montrerons ensuite comment la lithographie aux rayons X peut être appliquée aux xérogels hybrides pour former des motifs à base de métaux nobles. En particulier, nous discuterons de l'effet de l'exposition aux rayons X sur la structure et la solubilité des xérogels hybrides de métaux nobles.

1) État de l'art et hypothèses

La technique de la DXRL, repose sur l'exposition aux rayons X à haute énergie d'un matériau. En exposant une résine sensible aux rayons X, celle-ci va réagir. L'exposition à travers un masque va alors provoquer un changement local de solubilité de la résine. Il suffit par la suite de plonger le matériau dans une solution dite développante pour obtenir la structure finale souhaitée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, nous distinguons deux types de résines. Soit la solution va dissoudre la partie exposée la résine est alors dite « positive » ; soit la solution va dissoudre la partie non exposée, la résine est dans ce cas dite « négative ». On peut obtenir, grâce à cette technique, des matériaux structurés de taille micrométrique. Dans la littérature, on retrouve de nombreux exemples utilisant la deep X-ray lithography. Cette technique est notamment utilisée pour texturer une résine polymère photosensible qui va servir de moule pour obtenir des microstructures métalliques^{13,14,15,16,17}, mais elle est aussi utilisée pour la fonctionnalisation de surface^{12,18}. Elle peut aussi trouver des applications dans la microfluidique^{19,11} ou dans l'optique²⁰.

La Deep X-Ray lithography ne se limite pas aux résines polymères. En plus des résines polymères, la formation directe de motifs par lithographie aux rayons X a déjà été démontrée pour les Metal-Organic Frameworks^{21,22} ou les oxydes préparés par un procédé sol-gel^{23,24}. Dans ce dernier cas, des films « sol-gel » (non condensés) ont été utilisés comme résines à tonalité négative et convertis en oxydes, généralement par recuit^{8,11,19,25}.

Dans les films sol-gel, l'exposition aux rayons X provoque plusieurs changements structuraux et chimiques :

(i) La condensation du réseau inorganique. La condensation induite par le rayonnement a été attribuée à la formation de radicaux hautement énergétiques pendant l'exposition aux rayons X. Par exemple, le rayonnement X induit la condensation des xérogels de Ti en réseaux amorphes Ti-O-Ti qui peuvent être cristallisés par traitement thermique⁸.

(ii) Dégradation des espèces organiques (comme les agents porogènes)

(iii) Réduction des précurseurs métalliques (dans certains cas)

Par exemple, Malfatti *et al*²⁵ ont utilisé la technique DXRL pour texturer des films de silice mésoporeuse et réduire simultanément des nanoparticules d'or en une seule étape. Les auteurs ont réalisé une solution contenant du tetraethylorthosilicate (TEOS), un copolymère à

blocs (Pluronic F127) qui va jouer le rôle d'agent texturant et un précurseur d'or (acide tetrachloroaurique(II)). Ils ont ensuite déposé leur solution sol-gel par dip-coating sur wafer de silicium. Comme le montre la Figure 78, l'exposition aux rayons X a un effet multiple sur les films mésostructurés : elle élimine le copolymère, densifie les parois des pores de silice et induit la nucléation des nanoparticules d'or. Par gravure chimique, la partie exposée peut être développée, laissant des microstructures à motifs avec un rapport d'aspect élevé.

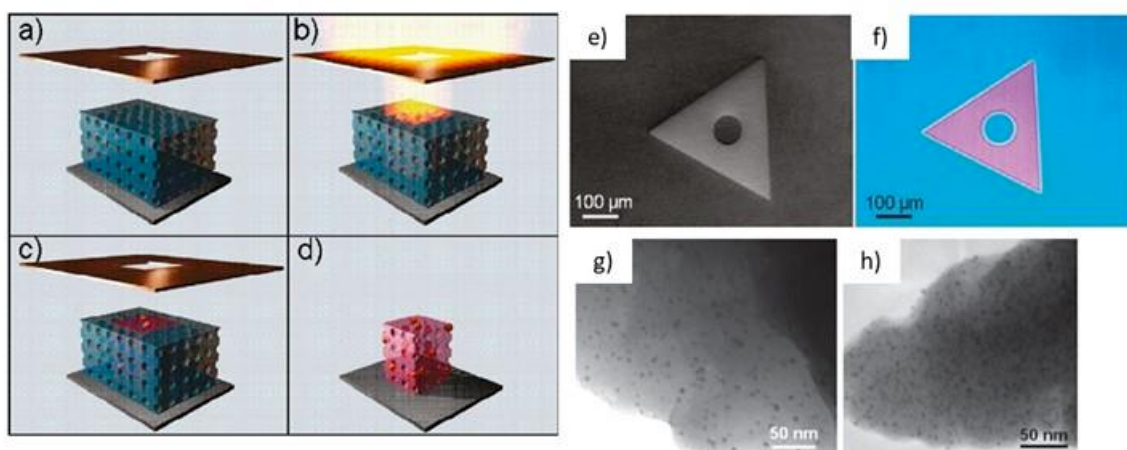


Figure 78: Illustration du procédé DXRL utilisé par Malfati et al. (a) dépôt de la couche sol-gel. (b) exposition aux rayons X. (c) après exposition la partie inorganique a condensé et les particules d'or se sont formés. (d) après développement, la partie non exposée est enlevée. (e) (f) Images optique obtenue après exposition avant développement, la couleur rose indique la présence de nanoparticules d'or, la couleur bleue correspond à la partie non exposée. (g) (h) Clichés TEM nanoparticules d'or au sein de la structure à différents grossissements²⁵.

La Figure 78, montre un motif obtenu par DXRL après exposition et avant développement. La couleur rose (Figure 78 f) indique la présence de particules d'or. La partie bleue correspond à la couche sol-gel non exposée. Les clichés TEM présentés sur la Figure 78 g et h, nous montrent les particules d'or dans la structure. D'après leurs résultats nous avons pu émettre les hypothèses suivantes :

- 1) S'il est possible de texturer des couches sol-gel (SiO_2 ou TiO_2) par DXRL, est-il possible d'utiliser cette même technique pour texturer les métaux nobles par voie sol-gel ?
- 2) Peut-on réduire les métaux nobles directement par lithographie aux rayons X (comme cela a été fait pour les nanoparticules d'or) ?

Notre approche consiste donc à utiliser cette même technique (DXRL), en utilisant une couche sol-gel comme résine réactive pour éventuellement obtenir directement un métal texturé. Pour

répondre à ces questions, nous avons conçu une expérience basée sur la lithographie aux rayons X illustrée par la Figure 79.

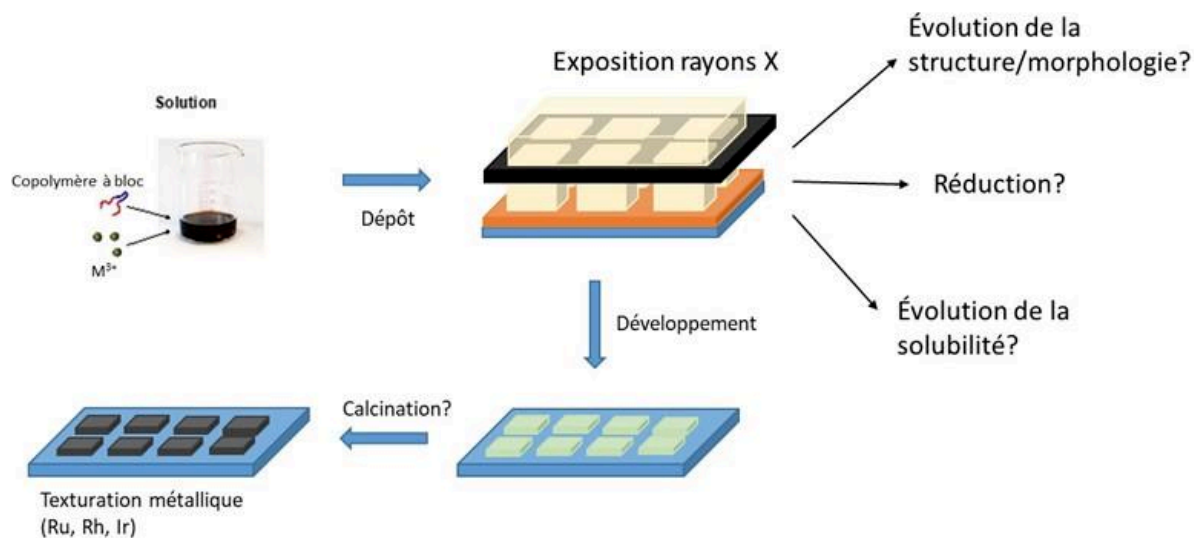


Figure 79: Schéma procédé lithographie rayons X.

Comme dans le cadre des travaux présentés dans le chapitre précédent, nous sommes partis de solutions hydro-alcooliques contenant les précurseurs métalliques (chlorures de Ru, Rh et Ir) seuls ou en présence de copolymères à blocs (PB-b-PEO ou Pluronic F127). En effet, dans le chapitre précédent, nous avons démontré que les polymères peuvent agir comme agent réducteur. Dans un premier temps, un dépôt est réalisé par dip-coating ou spin coating. Une fois que le dépôt est réalisé, le film est exposé aux rayons X. Nous avons ensuite étudié l'impact du rayonnement sur (i) la structure et la morphologie (par GI-SAXS et ellipsométrie) et si le rayonnement provoque la réduction du métal ou/et un changement de solubilité (par rapport au matériau non exposé). Le processus est ensuite complété par l'étape de développement (dissolution du matériau non exposé) suivie éventuellement d'une étape de calcination.

2) Le procédé DXRL

Nous avons réalisé nos expériences au synchrotron Elettra (Trieste, Italie) sur la ligne DXRL. La Figure 80 regroupe les photographies du dispositif expérimental mis en place. Sur la photo de gauche (figure 4-a) nous pouvons voir l'enceinte fermée contenant les échantillons et sur la photo droite (figure 4-b) nous pouvons observer la position du masque et des échantillons. Nous avons réalisé plusieurs expériences en jouant sur la composition des solutions mais aussi sur le

temps d'exposition. Le Tableau 3 regroupe toutes les expériences réalisées (échantillons, temps d'exposition, énergie d'exposition...).

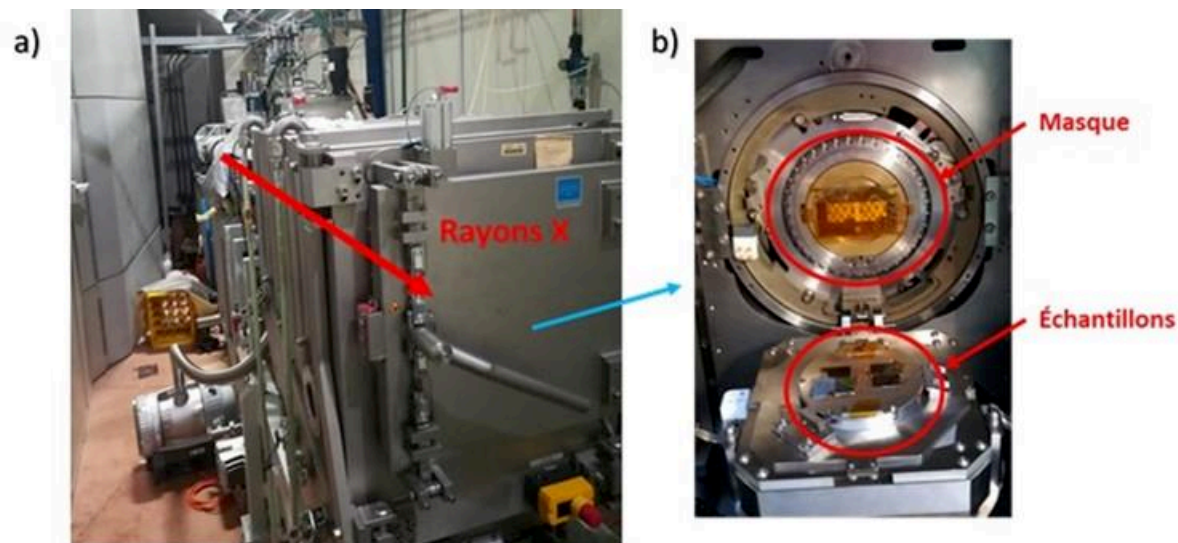


Figure 80: Photo du montage expérimental. (b) Photo de la chambre contenant le masque et les échantillons.

Tableau 3: Tableau récapitulatif des échantillons réalisés au synchrotron.

Nom expérience	Matériaux exposés	Temps d'exposition (s)	Energie/unité de surface (J/cm ²)	Commentaires
A070219	Ru, Rh, Ir	136.2	336.6864	
B070219	Ru, Rh, Ir	681	1683.432	
C070219	RuF127, RhF127, IrF127	136.2	336.6864	
D070219	IrPBPEOs, RuPBPEOs, RhPBPEOs	136.2	336.684	
E070219	IrPBPEOb, RuPBPEOb,	136.2	336.6864	
F070219	Ir, IrF127, IrPBPEOb	68.1	168.3432	
G070219	Ir, IrF127, IrPBPEOb	340.5	841.716	
H070219	Ir, IrF127, IrPBPEOb, Rh	1021	2523.912	
A080219	Rh, RhF127, Ru, RuF127, RuPBPEOs	340.5	841.716	
B080219	Ir, IrF127, RhF127, RuF127	568	1037.168	Masque utilisé kapton 25 µm Dose équivalente à A080219
D080219	IrPBPEOs, IrPBPEOb	568	1037.168	Masque utilisé kapton 25 µm Dose équivalente à A080219

A090219	Ir, Rh, Ru	568	1037.168	Masque utilisé kapton 25 μm Dose équivalente à A080219
C090219	Ru, Rh,	795	1451.67	Masque utilisé kapton 25 μm Dose équivalente à A080219
D090219	Ru, RuF127, RuPBPEOs, RuPBPEOb, RuPS	1136	2074.336	Masque utilisé kapton 25 μm Dose équivalente à B070219
E090219	Ru, RuF127, Ir, IrPBPEOb, Rh, RhF127	2272	4148.672	Masque utilisé kapton 25 μm Dose équivalente à B070219
A100219	Ru, RuF127, Ir, RhF127, RhPBPEOs	227.2	414.8672	Masque utilisé kapton 25 μm Dose équivalente à C070219
C100219	Ir, IrPBPEOs, RhPBPEOs, RhF127, Ru, RuF127	68.1	168.3432	
D100219	Ir, IrPBPEOs, RhF127, RhPBPEOs, Ru, RuF127	136.2	336.6864	
E100219	Ir, IrPBPEOs, RhF127, RhPBPEOs, Ru, RuF127	340.5	841.716	
F100219	Ir, IrPBPEOs, RhF127, RhPBPEOs, RuF127, Ru	681	1683.432	
A110219	Ir, IrPS, IrPBPEOs, RhF127, RhPBPEOs, RuF127, Ru	1362	3366.864	

3) Évolution structurale induite par l'exposition aux rayons X

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'évolution structurale induite par les rayons-X. Comme montré dans le chapitre précédent, les films obtenus après évaporation sont probablement des gels de coordination dans lesquels les métaux sont complexés par des ligands chlorures. Nous savons que nous avons une modification au sein de notre matériau lors de l'exposition aux rayons X car nous observons à l'œil nu une différence de couleur (bleu pour la partie non exposée et marron pour la partie exposée) (Figure 81).

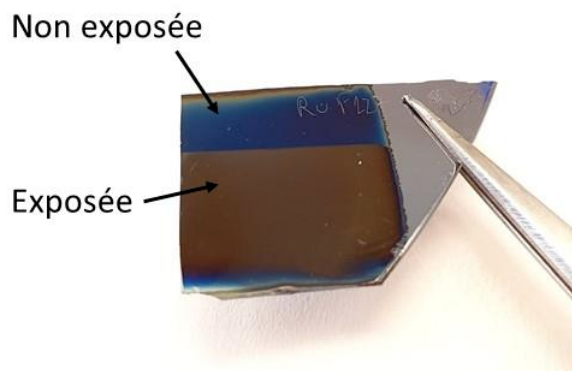


Figure 81: Photo d'un échantillon RuF127 exposé aux rayons X.

Cette différence de couleur peut être attribuée à une modification structurale ou chimique des films induite par les rayons X (telle qu'une variation d'épaisseur ou d'indice de réfraction). Pour tous les échantillons, les analyses GI-WAXS sur les échantillons exposés à différentes doses ne montrent aucun pic caractéristique du métal ni de pics caractéristiques des précurseurs métalliques que nous avons utilisés, notre matériau est donc amorphe. Contrairement à l'or²⁵, l'exposition aux rayons X ne permet pas la réduction des chlorures métalliques de Ru, Rh et Ir.

L'évolution structurale a été étudiée par ellipsométrie spectroscopique (UV-vis) et GI-SAXS. L'ellipsométrie permet de déterminer l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de l'exposition.

A titre d'exemple, la Figure 82 présente le cas du Ru (avec et sans Pluronic F127), on peut ainsi suivre l'évolution de l'épaisseur relative en fonction de la dose appliquée. À des doses d'exposition modérées, les films de RuCl_3 présentent une contraction significative (30 % - 33 %) de l'épaisseur du film. Ceci peut être attribué à la perte partielle de l'eau adsorbée. En présence de Pluronic F127, la contraction du film est plus importante. Comme le montre la Figure 82, l'épaisseur relative diminue déjà de manière significative à faible dose (comme dans le cas du RuCl_3 dense) et atteint progressivement une contraction de 66 % à des doses plus élevées. La même tendance a été observée pour le film $\text{RhCl}_3/\text{F127}$ comme le montre la Figure 83. Pour l'échantillon RhF127 , l'épaisseur initiale du film est d'environ 95 nm, après une exposition de 168 J/cm^2 l'épaisseur diminue, et est d'environ 60 nm. Pour une exposition de 3366 J/cm^2 l'épaisseur décroît jusqu'à une valeur d'environ 30 nm. Notre matériau a subi une contraction d'environ 68 %. L'indice optique lui augmente de 1,66 à 1,81.

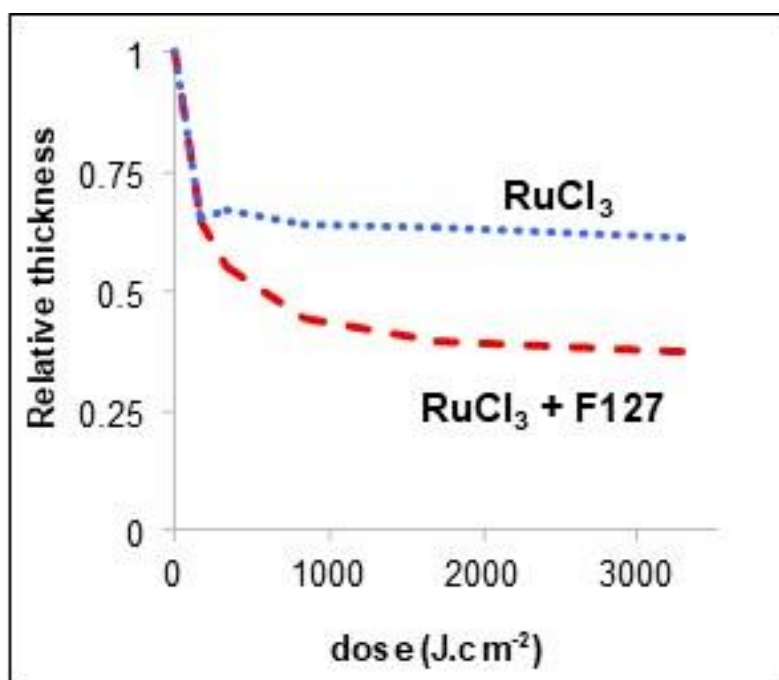


Figure 82: Variation de l'épaisseur des films Ru et RuF127 en fonction de la dose de rayons X.

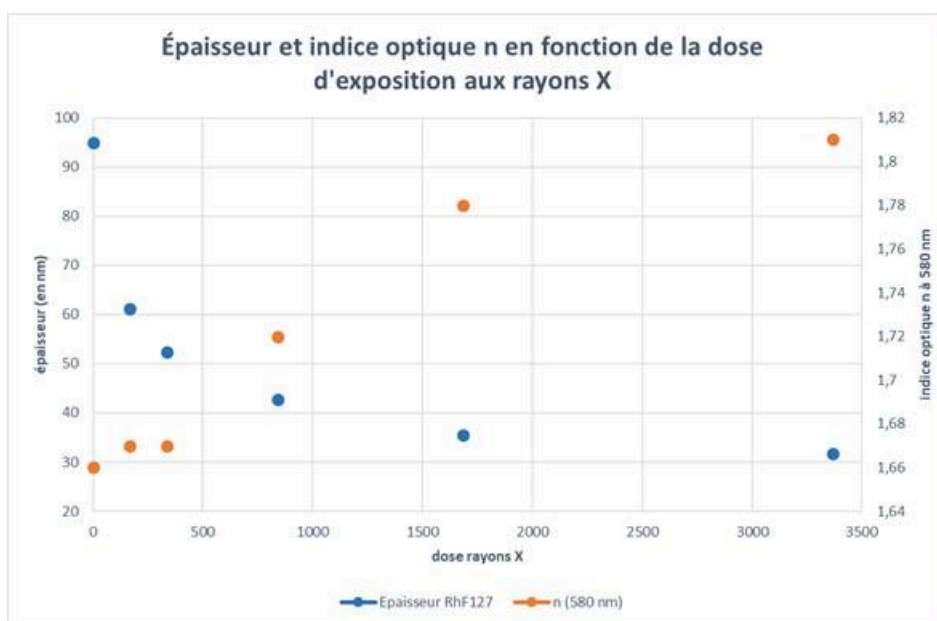


Figure 83: Variation de l'épaisseur et de l'indice optique pour différentes doses d'exposition aux rayons X pour RhF127.

Par ailleurs, l'évolution des mésostructures a été caractérisée par GI-SAXS (*ex situ*). La Figure 84 et la Figure 85 représentent les clichés GI-SAXS des échantillons RuF127 et RhF127 soumis à différentes doses de rayons X. Le film de Ru F127 non exposé montre un cliché SAXS¹⁹ caractéristique de la mésostructure Im3m (arrangement cubique à corps centré). Avec l'exposition aux rayons X, l'intensité du signal GI-SAXS devient plus faible indiquant une perte

progressive de la mésostructure conjointement à la densification. Selon la littérature, la perte de mésostructure peut être attribuée au fait que le rayonnement X à haute énergie provoque une modification complète de l'agent structurant F127²⁵. En traçant des profils après intégration de l'intensité selon l'axe q_y représentés sur la Figure 84 et la Figure 85, nous pouvons confirmer la diminution progressive du signal GI-SAXS caractéristique de la mésostructure avec la dose de rayons X.

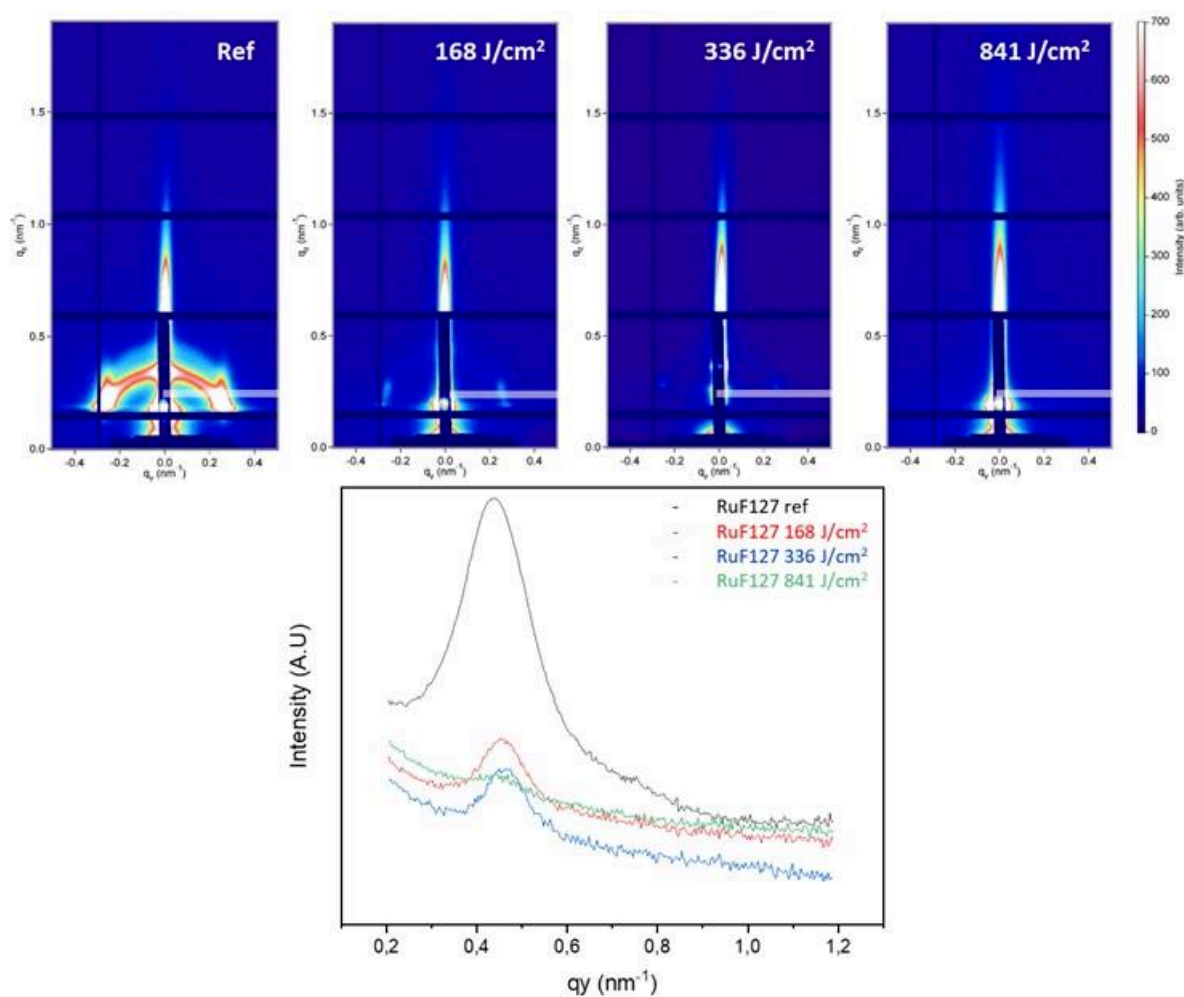


Figure 84: Pattern 2D GI SAXS RuF127 en fonction de la dose d'exposition et profils d'intensité selon l'axe q_y .

La même tendance a été observée pour $\text{RhCl}_3/\text{F127}$ (Figure 85). Ces résultats nous indiquent que le rayonnement X provoque une perte de la mésostructure (probablement due à la modification des copolymères). Ce qui conduit à une forte contraction du matériau. Des analyses XPS sont en cours afin de préciser le mécanisme. Le même phénomène se produit en présence de PB-b-PEO. Pour les échantillons sans polymère la plus faible contraction est sûrement due à la perte d'eau et d'éthanol présents dans le film.

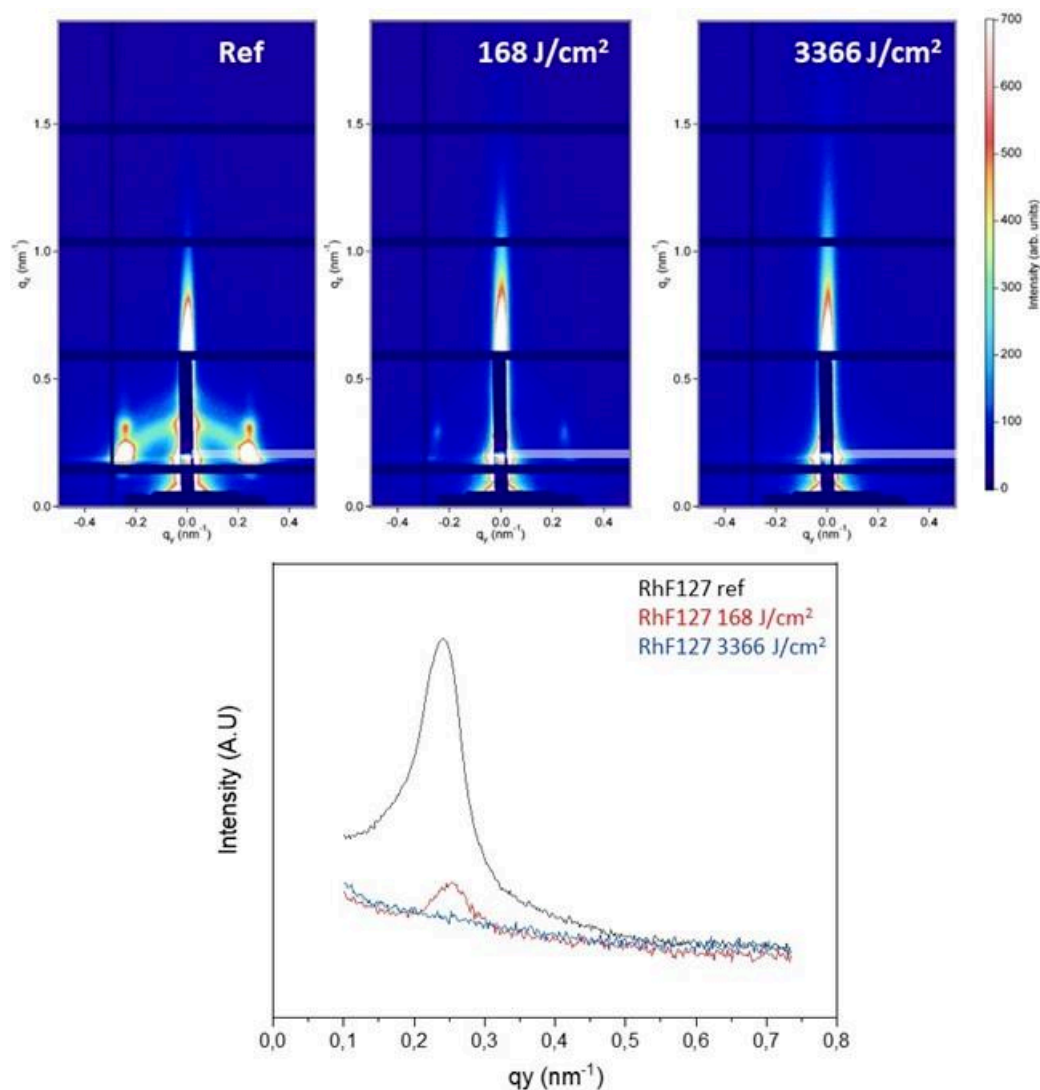


Figure 85: Pattern GI SAXS RhF127 à différentes doses de rayons X et profils d'intensité selon l'axe q_y .

4) Changement de solubilité et développement

La couche exposée aux rayons X se comporte comme une résine négative c'est-à-dire que la partie exposée devient insoluble dans la solution développante tandis que les parties non exposées restent solubles. Comme la solution initiale est à base d'eau ou d'éthanol, ces deux solvants peuvent également être utilisés pour dissoudre les films non exposés. Après exposition, une différence de couleur entre les zones exposées et non exposées est clairement visible à l'œil nu (Figure 81).

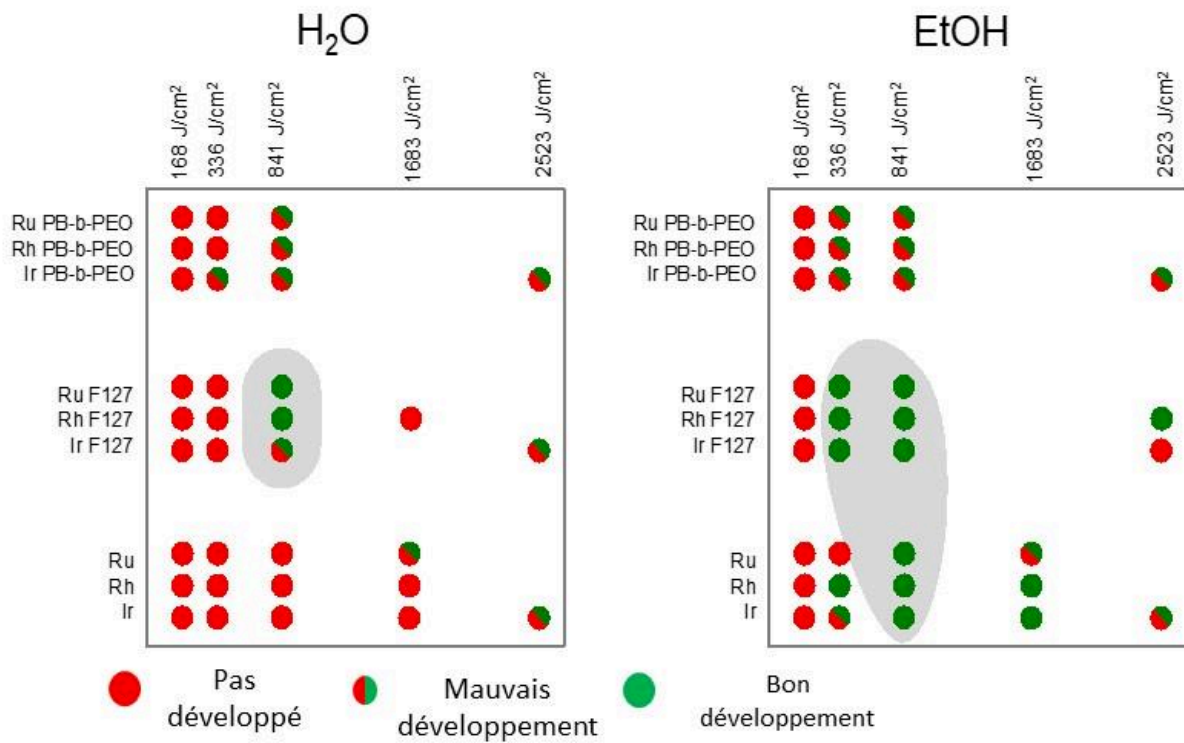


Figure 86: Récapitulatif du développement des échantillons, à gauche le développement se fait dans l'eau, à droite dans l'éthanol.

La Figure 86 rassemble les données que nous avons obtenues pour les différents échantillons exposés à différentes doses. Nous remarquons une certaine tendance, en effet, les échantillons présentent le meilleur développement dans l'éthanol pour des doses de 336 J/cm² et 841 J/cm², alors que si la dose est trop faible, le matériau va entièrement se dissoudre dans la solution développante.

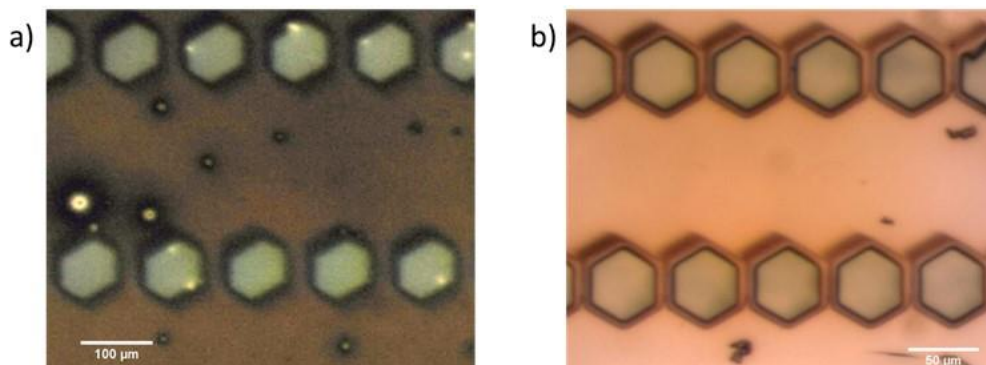


Figure 87: Images obtenues par microscopie optique d'un échantillon de ruthénium avec F127. (a) après exposition et avant développement. (b) après exposition et après développement (conditions optimales).

Par ailleurs, si la dose est trop importante, nous sommes alors confrontés à un phénomène de diffusion latérale des rayons X au sein du matériau ce qui va augmenter la zone irradiée et donc empêcher le bon développement du matériau final. En plus de trouver la dose d'exposition optimale, le développement est une partie délicate à réaliser. En effet, si on laisse l'échantillon trop longtemps dans la solution développante, l'ensemble du matériau va se dissoudre (Figure 88 (b)) et à l'inverse un temps trop court dans la solution ne permet pas de développer le matériau correctement (Figure 88 a). Ces premiers résultats nous permettent de conclure que les rayons X ont bien eu un effet sur nos matériaux. Nous obtenons les meilleurs résultats pour une exposition de 841 J/cm^2 et un développement dans l'éthanol.

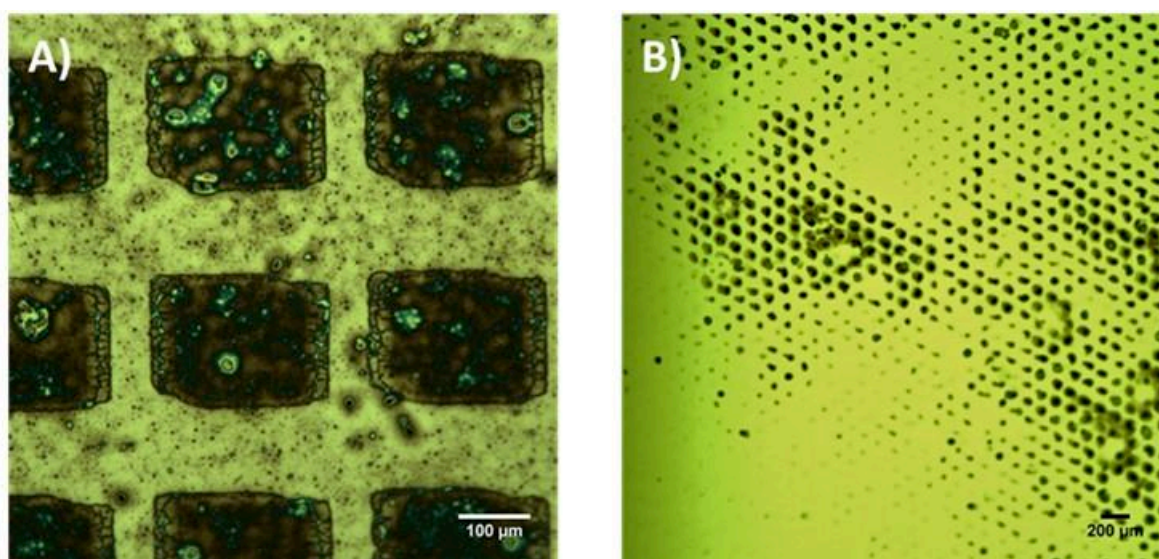


Figure 88: Images obtenues par microscopie optique, exemples de développement non optimal (a) Ir dense pas suffisamment développé; (b) Rh dense trop développé.

5) Réduction par traitement thermique (H_2/Ar)

Comme mentionné précédemment, l'exposition aux rayons X provoque un changement de solubilité dans les films. La DXRL est donc bien adaptée à la fabrication de motifs. D'autre part, les rayons X ne provoquent pas la réduction des précurseurs métalliques. Une autre étape est donc nécessaire pour obtenir une texturation métallique. Aussi, nous avons par la suite calciné nos échantillons sous une atmosphère réductrice (H_2/Ar) pendant 5 minutes à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 90). L'analyse de nos échantillons par MEB-EDX mapping et l'analyse XPS (en cours) nous a permis de vérifier la présence de métal. Les résultats sont présentés sur la Figure 89. Pour les trois échantillons (Ir, Ru et Rh) nous pouvons voir que nous avons bien la présence de

métal sur les zones exposées, en bleu sur la Figure 89. Nous pouvons remarquer aussi, qu'il y a la présence de traces de métal sur les zones non exposées. Cela peut s'expliquer du fait que l'étape de développement n'a pas été optimale dans les conditions choisies (exposition à 841 J/cm^2 et développement dans l'éthanol).

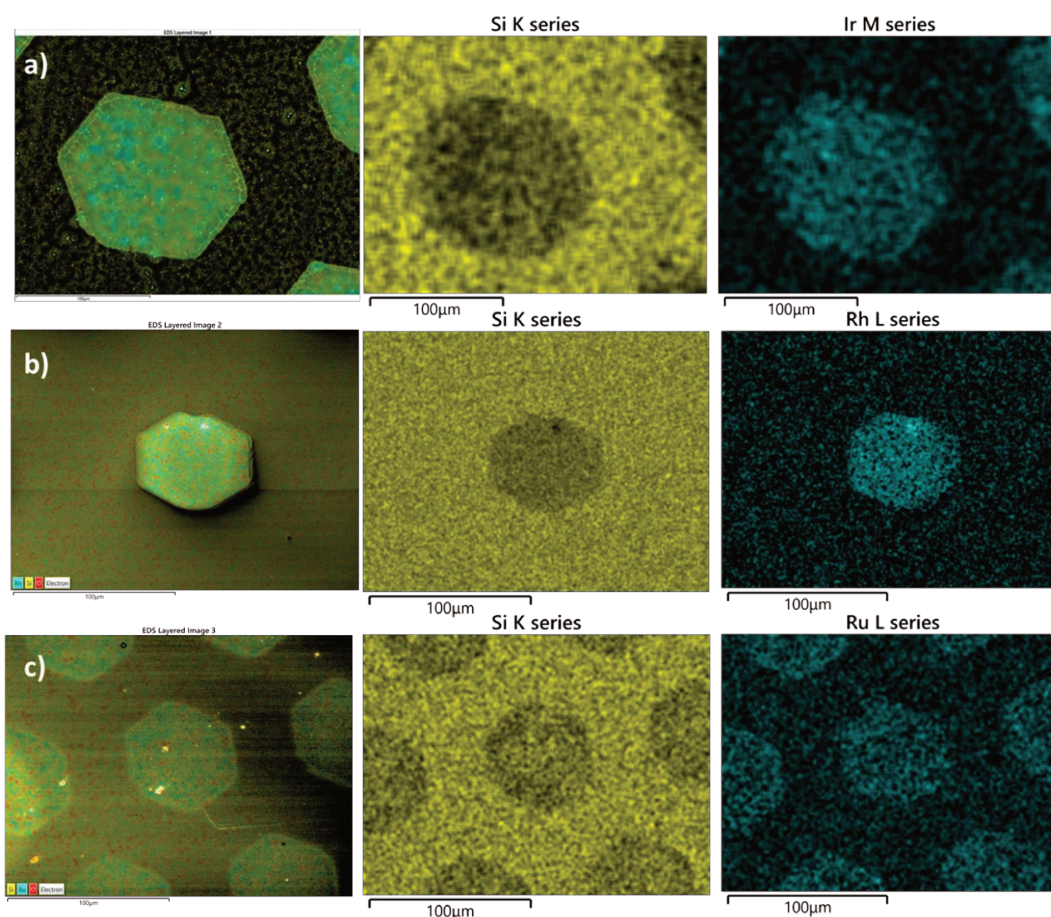


Figure 89: Mapping MEB, iridium dense (a), RhF127 (b) et RuF127 (c).

Sur la Figure 90, nous pouvons observer les clichés MEB de nos matériaux exposés aux rayons X après traitement thermique sous H_2 . Pour tous les matériaux nous observons une conservation des motifs. Pour l'iridium dense (sans polymère) (Figure 90 a, b), on observe que la texturation est conservée mais que les bords sont légèrement moins nets que dans le cas des échantillons à base de Ru et Rh, cela est probablement dû à la difficulté de l'étape de développement.

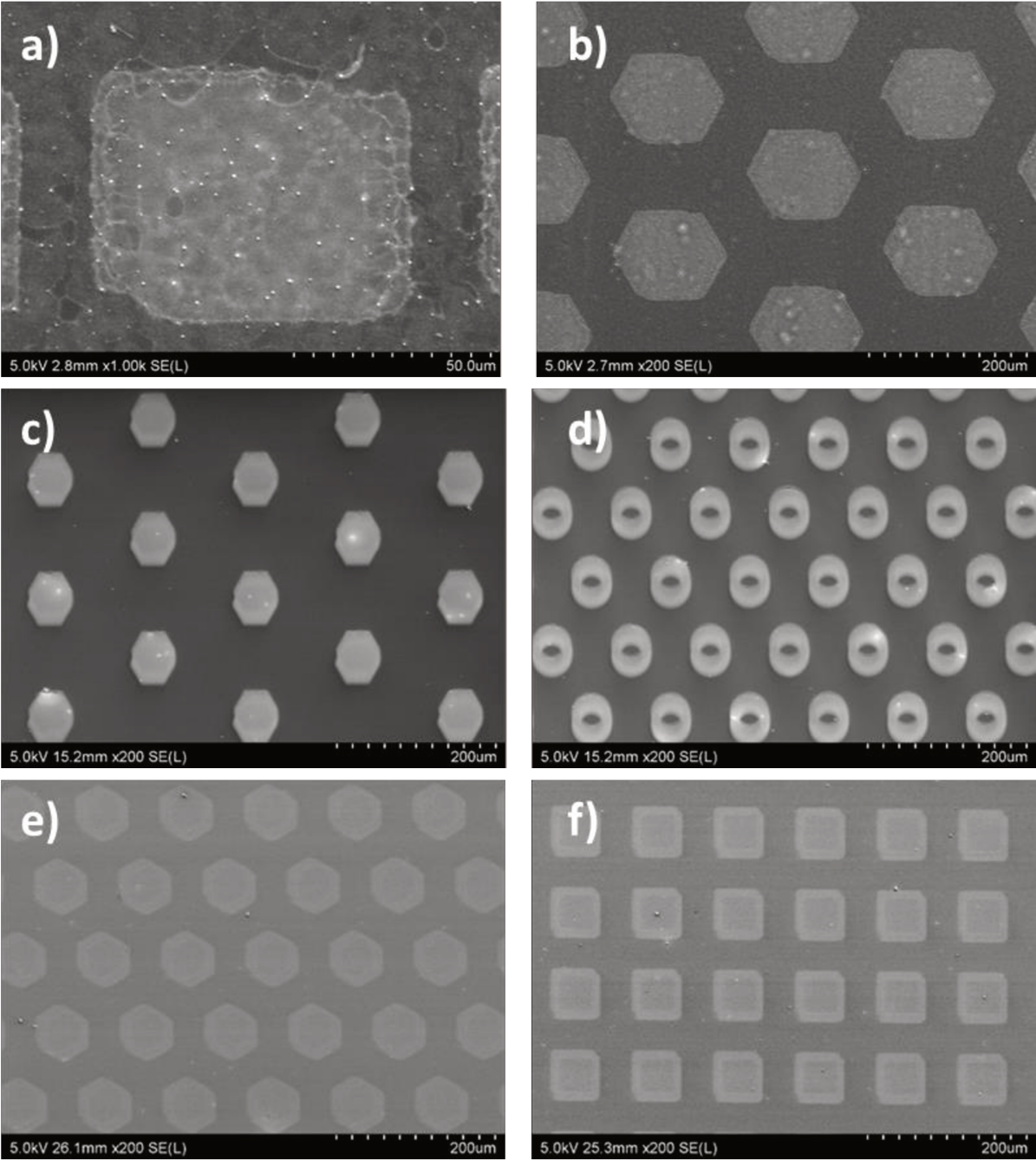


Figure 90: Clichés MEB échantillons texturé par DXRL après développement et après calcination sous H_2 , Iridium dense (a et b), RhF127 (c et d), RuF127 (e et f).

6) Conclusion

Pour conclure sur cette partie, la « deep X ray lithography » est une technique qui nous a permis de texturer de manière directe un précurseur métallique, en particulier en présence d'un agent structurant comme le F127. Bien que l'exposition aux rayons X ne permette pas de réduire les précurseurs métalliques que nous avons étudiés, nous avons pu observer qu'en exposant notre résine sol-gel à un rayonnement X il est possible d'en changer sa solubilité et de conserver la texturation imposée par l'agent structurant après développement. D'après ces différentes expériences nous pouvons conclure que l'irradiation des matériaux contenant un précurseur métallique et un polymère engendre une contraction de ceux-ci rendant la partie exposée moins soluble dans l'éthanol (par exemple). La DXRL est une technique qui permet d'obtenir des structures micrométriques. Après développement, une étape de calcination sous atmosphère réductrice est nécessaire pour obtenir le matériau métallique.

7) Procédé expérimental

7.1) Produits chimique

Les précurseurs métalliques sont : du rhodium (III) chlorohydrate ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Rh 38.5-45.5%, Alfa Aesar), ruthenium (III) chlorohydrate ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), Iridium (III) chlorohydrate ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar). Le copolymère poly(butadiène)-b-poly (oxyde d'éthylène) (PB-b-PEO, Mn 5600 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PB and 10000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PEO, a été acheté chez Polymer Source. Enfin, les wafers de silicium de type P (100) de 150 mm de diamètre et de résistivité supérieure à 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ ont été achetés chez Siltronix Silicon Technologies.

7.2) Préparation des films

Dans un premier temps 0.020 g de PB-PEO ou de F127 ont été dissout dans une solution éthanol/eau (7/1 w/w). Afin de permettre la dissolution totale du polymère, la solution a été placée dans une étuve à 70 °C pendant 30 minutes. Les wafers de silicium ont été nettoyés avec une solution d'éthanol et un plasma d'oxygène. Le dépôt a été réalisé par dip-coating sous

atmosphère contrôlée (humidité relative < 10 % et à température ambiante). La vitesse de dépôt par dip-coating était de 7 mm.s^{-1} .

7.3) GI-SAXS/WAXS

Les analyses GISAXS/WAXS ont été réalisées sur la ligne autrichienne SAXS du synchrotron Elettra à Trieste (Italie) à une énergie de 8 keV^{26} . La taille du faisceau a été fixée à $1 \times 0,2 \text{ mm}^2$ (HxV). Les images SAXS ont été collectées en incidence rasante ($0,236^\circ$) en utilisant le détecteur Pilatus3 1M (Dectris AG, Suisse) à une distance de 1942,3 mm de l'échantillon, avec des intervalles de 30 s entre chaque image.

7.4) Deep X ray lithography

Les films ont été texturés en utilisant la ligne DXRL du synchrotron Elettra (Trieste, Italie). Les échantillons ont été exposés aux rayons X à travers des masques contenant différentes géométries de différentes tailles (de $500 \mu\text{m}$ à 500 nm). Les masques comportaient un absorbeur en or de 20 nm d'épaisseur et une membrane transparente en titane de 2,2 nm d'épaisseur. Les masques étaient placés à 200 nm des échantillons. Les doses de rayons X étaient dans la gamme $1,5\text{-}40 \text{ kJ.cm}^{-3}$ ont été utilisés pour la texturation. Le temps d'exposition utilisant cette gamme de dose était compris entre 1 minute pour la dose la plus faible à 19 minutes pour la dose la plus forte.

7.5) Microscopie électronique à balayage

L'imagerie MEB a été réalisée sur un FESEM SU-70 Hitachi. Le réglage de l'accélération de la tension était de 5 kV et le détecteur supérieur a été utilisé pour l'acquisition des électrons secondaires.

Partie B : Réduction localisée directe sur PDMS

Dans la partie précédente, nous avons essayé de réduire des précurseurs métalliques par une interaction lumière/matière. Dans cette partie nous allons nous intéresser à une autre approche qui se base sur la réduction de particules d'or directement sur un substrat plastique (PDMS). En effet, dans la littérature des exemples montrent qu'il est possible de réduire des particules d'or sur une surface qui a été préalablement activée de manière mécanique (pelage)^{27,28}. Cette partie et cette approche ont été peu développées au cours de cette thèse et se veut très exploratoire. Cependant elle présente un certain intérêt pour la texturation de surface. Nous avons suivi deux approches. La première est basée sur la réduction par activation mécanique (mécanochimie) et la seconde sur l'utilisation de PDMS non réticulé comme « réservoir de réduction ». Une première partie présentera les aspects importants de cette technique à travers des exemples de la littérature. Une seconde partie sera consacrée aux premiers résultats que nous avons pu obtenir. Enfin, une conclusion et les perspectives viendront conclure ce chapitre.

1) Première approche : mécano-chimie

La mécano-chimie est une branche de la chimie qui traite du comportement chimique des matériaux sous l'effet d'une action mécanique²⁹. La rupture des liaisons chimiques peut être provoquée de différentes façons tels que par cisaillement, friction ou pelage. Dans cette partie nous nous intéresserons seulement au pelage.

Lors du pelage d'un polymère, une charge électrostatique est créée³⁰, les charges se divisent de part et d'autre pour avoir d'un côté des charges positives et de l'autre des charges négatives. Des études^{31,32} ont mis en avant le fait que les charges négatives pouvaient réagir et être à l'origine de certaines réactions chimiques comme la réduction de sel et de complexes métalliques ou la chimiluminescence. Une autre étude²⁸ montre que lors de la séparation de deux surfaces en contact il n'y a pas une surface chargée positivement et l'autre négativement mais une répartition aléatoire au sein des surfaces de charges positives et négatives. La présence de charge a longtemps été perçue comme étant responsable de la réduction des métaux en solution. Baytekin *et al*³³ ont cependant démontré que l'action de pelage provoque des ruptures

homolytiques de liaisons qui engendrent la formation de radicaux en plus de charges positives et négatives.

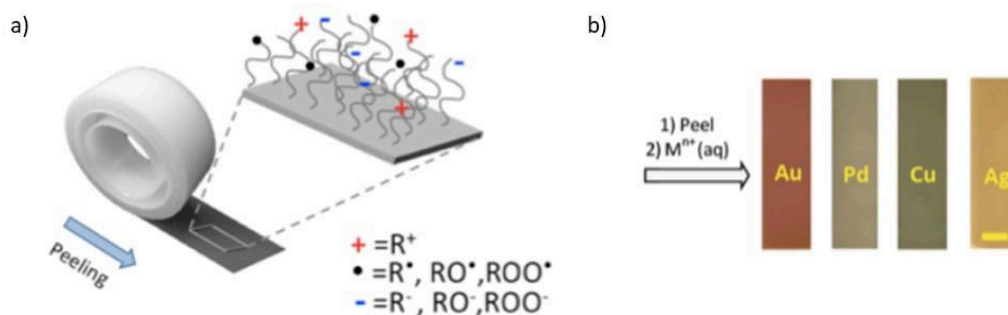


Figure 91: (a) Illustration du procédé de pelage utilisé par Baytekin et al, exemples de coloration obtenues après avoir immergé le scotch dans des solutions contenant des sels métalliques²⁷

En immergeant la surface dans une solution contenant un sel d'or, par exemple, les radicaux sont alors à l'origine de la réduction des précurseurs métalliques à la surface des matériaux (l'or par exemple). Une étude montre qu'il est possible de réduire des nanoparticules d'or à la surface du PDMS (Polydiméthylsiloxane)³⁴. L'utilisation du PDMS est d'autant plus intéressante car c'est un substrat flexible et biocompatible, il peut être utilisé comme capteur³⁵, avoir des applications dans la médecine comme biocapteur^{36,37}.

Sur la base de ces résultats décrits dans la littérature, notre objectif était de savoir si un procédé de "patterning" pouvait être développé conjointement à la réduction mécanique à la surface du PDMS. Le procédé envisagé est présenté sur la Figure 92.

L'idée originale est de coller un substrat en PDMS sur une surface rigide structurée avec des motifs. Une fois le pelage réalisé, le décollage doit induire la génération localisée de radicaux qui doivent conduire à la réduction du précurseur métallique. Aussi après l'étape de pelage, on plonge le PDMS dans une solution aqueuse de sel d'or, la concentration utilisée est de $[HAuCl_4 \cdot xH_2O] = 5.90 \times 10^{-3} M$.

Les premiers résultats nous montrent que l'or se réduit bien à la surface du PDMS avec laquelle il a été en contact. En effet, lorsqu'un film de PDMS est immergé dans une solution de $HAuCl_4$, le film devient progressivement rose, changement de couleur caractéristique de la formation de nanoparticules d'or³⁸.

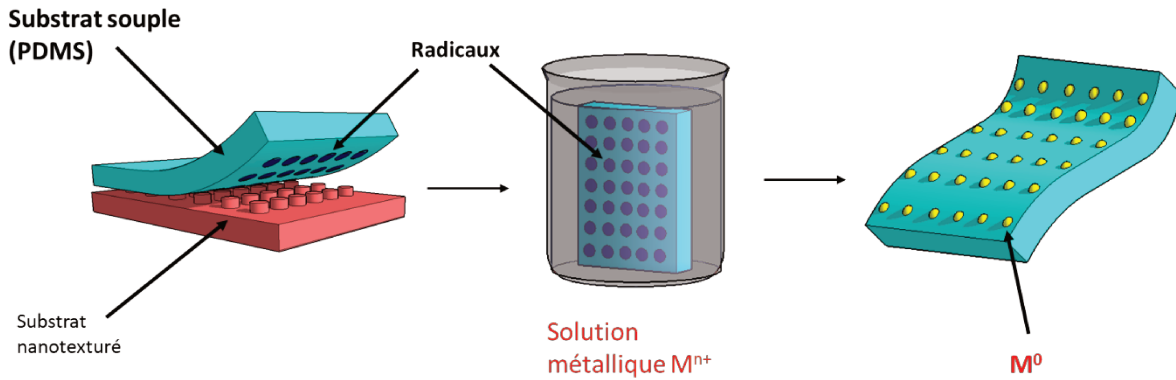


Figure 92: Procédé utilisé pour la réduction localisée de nanoparticules d'or.

Quantitativement, la spectroscopie d'absorption UV-Visible a été utilisée pour contrôler l'absorption plasmonique des nanoparticules d'or produites.

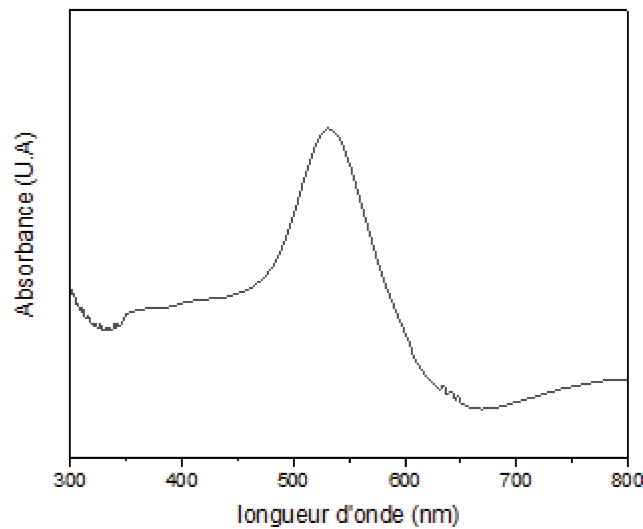


Figure 93: Spectre UV visible particule d'or sur PDMS activé par pelage

Comme le montre la Figure 93, on observe la présence d'une bande d'absorption centrée autour de 530 nm, caractéristique de l'absorption plasmonique des nanoparticules d'or³⁸ confirme la formation de nanoparticules métalliques .

La Figure 94, présentent différents échantillons de PDMS qui ont été collés sur différentes surfaces (plastique, silicium, verre) puis pelés et placés dans une solution contenant le sel d'or. On peut remarquer la couleur rose à la surface du PDMS qui nous indique que l'or a bien été réduit, comme le confirme également les petits particules blanches sur le cliché MEB et

l'analyse AFM de la surface d'un échantillon de PDMS collé sur un substrat de silicium (Figure 95).

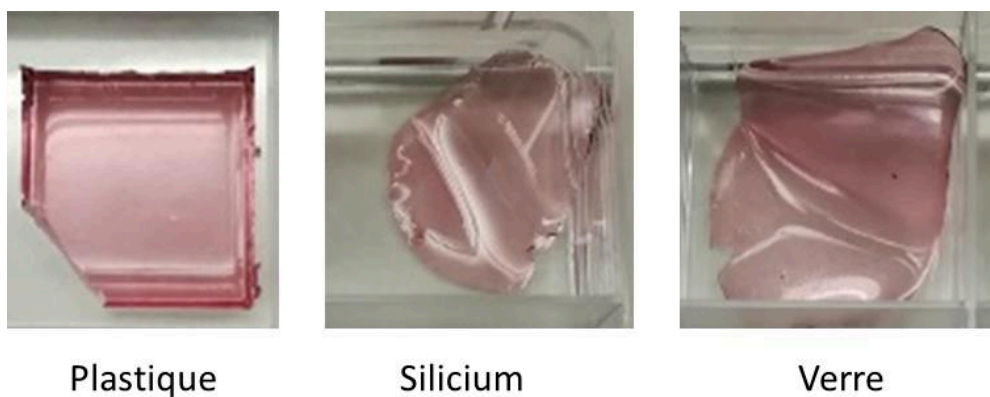


Figure 94 : Photo des échantillons de PDMS collés sur différentes surfaces (Plastique, silicium, verre) puis mis dans une solution de sel d'or pendant 6 jours, la couleur rose indique la réduction de particules d'or sur le PDMS.

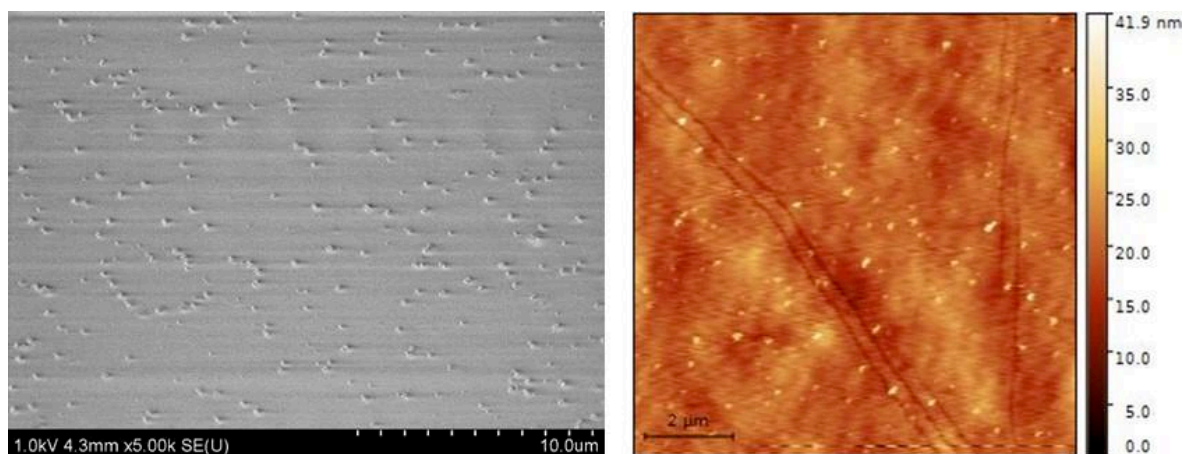


Figure 95: Cliché MEB de particules d'or à la surface du PDMS après 6 jours en solution (pelage sur silicium)(gauche), image AFM particules d'or à la surface du PDMS (droite).

Cette preuve nous indique qu'il est possible de réduire un sel métallique grâce à une activation mécanique comme le pelage du PDMS. Nous avons par la suite essayé de localiser la réduction en utilisant une surface texturée (wafer de silicium gravé). Malheureusement, les résultats ne montrent pas une réduction localisée. La difficulté repose probablement sur un mauvais contact entre le silicium texturé et le PDMS. Bien que nous n'ayons pas pu obtenir une réduction localisée, nous avons cependant observé une réduction non homogène à la surface du PDMS. Une autre approche plus prometteuse a été adoptée, comme expliqué dans la section suivante.

2) PDMS réducteur

Pour vérifier l'efficacité de la mécano-réduction, nous avons voulu vérifier que c'est bien l'action de pelage qui permet aux particules d'or d'être réduites. Pour cela, nous avons déposé un morceau de PDMS collé à moitié sur du silicium. Nous avons obtenu une forte coloration rose sur la partie activée mécaniquement (Figure 96). Cependant, nous observons systématiquement une légère coloration rose également sur la zone qui n'est pas collée. Le contraste entre la zone collée et la zone non collée nous indique que la réduction est plus efficace quand le matériau est activé mécaniquement par pelage.

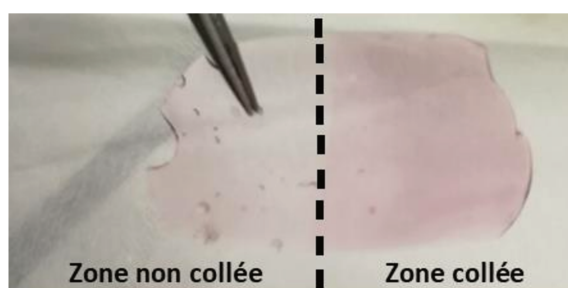


Figure 96: Photo PDMS collé à moitié sur un wafer de silicium puis plongé pendant 3 jours dans une solution d'or.

Avec cette observation nous avons voulu comprendre pourquoi le côté non collé, donc non sollicité mécaniquement avait quand même réagit. La réponse est que le PDMS lui-même peut agir comme un agent réducteur³⁸. En effet, la synthèse du PDMS se fait par le mélange de deux composants liquides commerciaux : le PDMS A et B.

Nous avons analysé nos précurseurs par infrarouge. Les spectres infrarouges sont présentés sur la Figure 97 et la Figure 98.

Sur la Figure 97 le spectre infrarouge du PDMS A est présenté, nous pouvons voir les bandes d'absorption à 1009.8 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-O-Si. Nous pouvons aussi voir un léger pic à 1448 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-CH=CH₂. Sur la Figure 98 le spectre infrarouge du PDMS B est présenté, nous pouvons observer les pics à 1062.7 et 1013.0 cm^{-1} ce qui correspond aux liaisons Si-O-Si comme pour le PDMS a. Nous pouvons aussi voir les pics caractéristiques des liaisons Si-H à 897.5 et 2137.6 cm^{-1} .

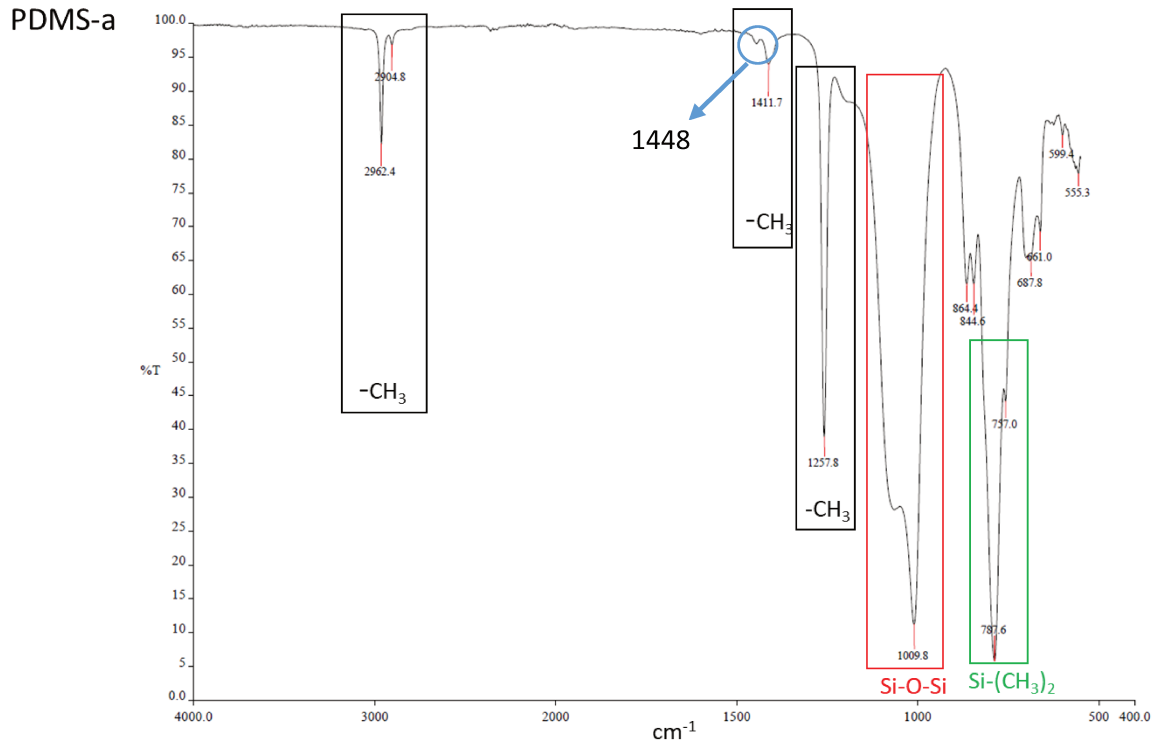


Figure 97: Spectre IR du composé RTV 615 a (PDMS a).

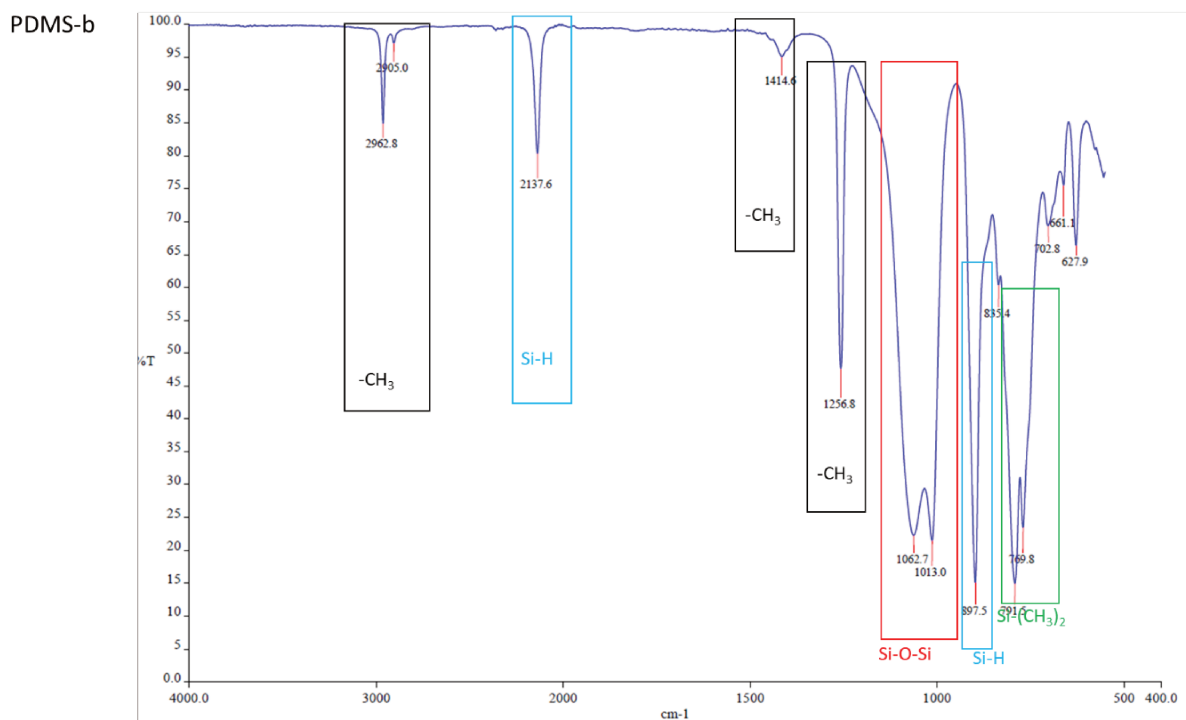


Figure 98: Spectre IR du composé RTV 615 b (PDMS b).

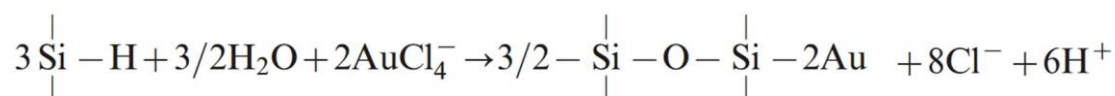
Enfin dans les deux PDMS nous avons les bandes caractéristiques des liaisons CH₃ vers 2962, 1411 et 1256 cm⁻¹. La réticulation du PDMS est basée sur la réaction entre des groupes hydrure

de silicium (Si-H) dans l'agent durcisseur (PDMS B) et les groupes vinylique (Si-CH=CH₂) dans le second composé (PDMS A) :



Après mélange des composants A et B (proportion 10/1), le PDMS liquide réticule progressivement via les réactions d'hydrosilylation pour donner un solide à propriété élastomère (solide à faible température de transition vitreuse). A titre indicatif, le mélange liquide devient solide plus de 12 heures à température ambiante. Ce processus peut être accéléré par le chauffage (15 minutes à 70°C).

Nous pouvons remarquer que le PDMS B contient les groupements Si-H qui sont sûrement les principaux groupements réducteurs. Même après le mélange des réactifs, des Si-H résiduels restent dans la matrice et leur concentration dans le PDMS diminue avec le temps. En effet, il a été rapporté dans la littérature³⁸ que les Si-H résiduels dans le film PDMS ont été considérés comme agissant en tant que réactifs pour réduire HAuCl₄. Les auteurs proposent le mécanisme suivant pour la réduction d'or :



D'après nos expériences, les systèmes peu réticulés (avec une teneur élevée en Si-H résiduels) réduisent l'or pour former des nanoparticules sur la surface. Les systèmes avec un taux de réticulation plus important (durée plus longue de réticulation) ne réduisent pas l'or, car la majorité des groupes Si-H ont été consommés dans la réaction de réticulation. De même lorsque nous modifions les quantités des deux PDMS nous obtenons une réduction plus importante dans les proportions 5/1 et une réduction moins importante dans le cas où les proportions sont de 20/1. Ce qui prouve que la présence des groupes Si-H jouent un rôle important dans la réduction des particules d'or. Cette simple observation nous a conduit à l'idée d'exploiter les différents pouvoirs de réduction chimique du PDMS (faiblement ou fortement réticulé) pour induire une réduction locale des nanoparticules d'or.

Un schéma du procédé utilisé est présenté sur la Figure 99. Nous avons eu l'idée d'utiliser les matériaux que nous avons obtenus par gravure chimique (chapitre IV) et les utiliser comme moule pour faire un PDMS avec « puits » que l'on va par la suite remplir avec du PDMS moins réticulé. Une fois notre matériaux gravé (pilier) nous allons faire sa réplique en coulant du

PDMS dessus. Une fois que le PDMS a bien réticulé nous obtenons un PDMS contenant des « trous ». Nous allons recouvrir les trous à l'aide d'un PDMS moins réticulé afin d'obtenir des « réservoirs de réduction ». Lors du dépôt du PDMS moins réticulé, nous avons enlevé l'excès de PDMS à l'aide d'une lame de verre.

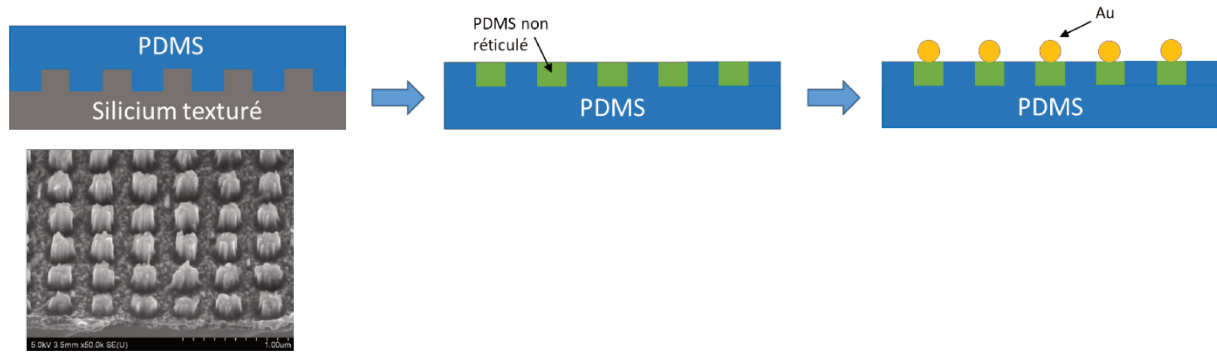


Figure 99: Schéma du procédé de réduction localisée sur PDMS.

Nous avons réalisé un premier test avec un PDMS peu réticulé mais sans texturation. Sur le cliché MEB présenté en Figure 100, nous pouvons observer des particules d'or à la surface du PDMS qui ne sont pas organisées. Nous avons réalisé une transformée de Fourier de notre cliché, cette transformée nous permet de voir s'il y a de l'ordre au sein de l'échantillon ce qui permettrait dans un second temps de mettre en évidence une éventuelle réduction localisée des particules d'or. Ici le résultat de la transformée de Fourier est en accord avec ce que l'on attendait car il s'agit de la zone non texturée.

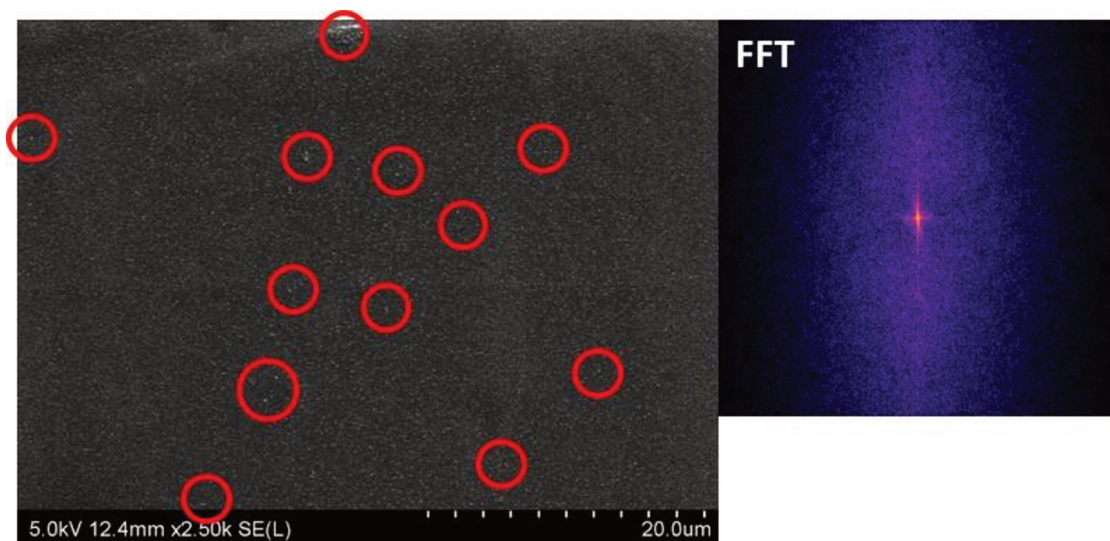


Figure 100: Clichés MEB PDMS zone non texturé (gauche) et sa transformée de Fourier (droite).

Pour un échantillon texturé selon le procédé en Figure 99, les résultats sont présentés sur la Figure 101. Nous pouvons observer que les particules sont en plus grand nombre et la transformée de Fourier nous permet de voir qu'il existe un certain ordre dont la géométrie est carré au sein de cette zone. Nous pouvons voir que les périodicités correspondent au matériau utilisé initialement. Cette preuve de réduction localisée nous laisse penser qu'il est possible de réduire localement des particules d'or à partir de PDMS peu réticulé. Cependant il reste beaucoup de paramètres à optimiser afin d'obtenir une réduction totalement contrôlée.

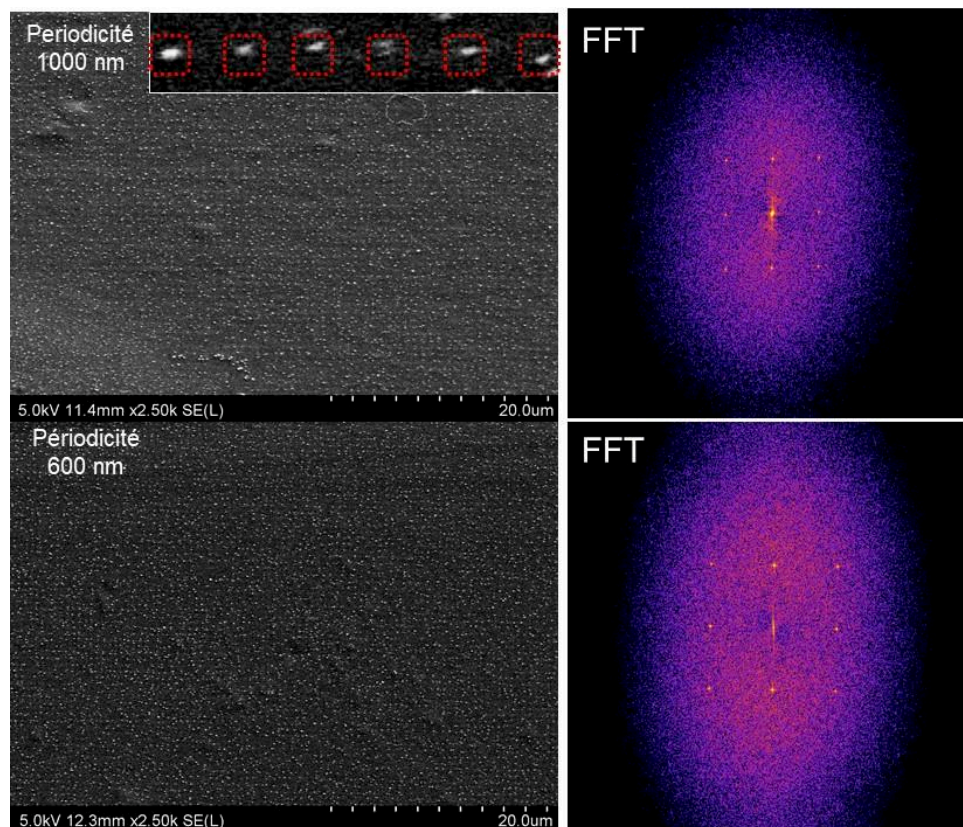


Figure 101: Clichés MEB d'une zone texturée du PDMS et leurs transformées de Fourier respectives.

3) Conclusion

Pour conclure sur cette seconde approche pour obtenir une texturation métallique directement sur un substrat flexible comme le PDMS.

Nous avons pu mettre en évidence que la réduction de sels d'or peut se faire sur PDMS. Cependant la partie sur l'activation mécanique par pelage n'a pas été approfondie et il reste encore beaucoup de travail à fournir afin d'obtenir une réduction localisée contrôlée.

Notamment mieux comprendre et mieux maîtriser l'adhésion PDMS/substrat texturé afin de générer des radicaux localisés et *in fine* la texturation de particules métalliques.

Concernant la deuxième stratégie, les premiers résultats montrent que nous pouvons localiser la réduction au niveau de puits de PDMS peu réticulé, qui servent de source de radicaux pour la réduction par la présence de groupements Si-H. Des études sont encore nécessaires pour comprendre le mécanisme de réduction et optimiser le résultat final.

4) Matériels et méthodes

4.1) PDMS

Le PDMS utilisé est composé de deux produits RTV 615 A et B (Momentive), le précurseur d'or utilisé était : Gold (III) chlorohydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich)

4.2) Micrographie électronique à balayage

L'imagerie MEB a été réalisée sur un FESEM SU-70 Hitachi. Le réglage de l'accélération de la tension était de 1 kV et 5 kV et le détecteur supérieur a été utilisé pour l'acquisition des électrons secondaires. La morphologie de la surface du PDMS a également été étudiée à l'aide d'un équipement AFM Nanosurf C3000. Les images de hauteur et les profils ont été enregistrés sur une surface de $10 \mu\text{m}^2$.

5) Références bibliographiques

1. Mallavarapu, A., Ajay, P., Barrera, C. & Sreenivasan, S. V. Ruthenium-Assisted Chemical Etching of Silicon: Enabling CMOS-Compatible 3D Semiconductor Device Nanofabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 1169–1177 (2021).
2. Chen, H. L. *et al.* A 19.9%-efficient ultrathin solar cell based on a 205-nm-thick GaAs absorber and a silver nanostructured back mirror. *Nat. Energy* **4**, 761–767 (2019).
3. Ryoo, H. I., Lee, J. S., Park, C. B. & Kim, D. P. A microfluidic system incorporated with peptide/Pd nanowires for heterogeneous catalytic reactions. *Lab Chip* **11**, 378–380 (2011).
4. Jiang, B. *et al.* Electrocatalysis Layer-by-Layer Motif Architectures: Programmed Electrochemical Syntheses of Multilayer Mesoporous Metallic Films with Uniformly Sized Pores. doi:10.1002/anie.201703609.
5. Gutiérrez, Y. *et al.* Plasmonics in the ultraviolet with aluminum, gallium, magnesium and rhodium. *Appl. Sci.* **8**, (2018).
6. Seymour, R. J. & O'Farrelly, J. Platinum-Group Metals. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2012) doi:10.1002/0471238961.1612012019052513.A01.PUB3.
7. Costacurta, S. *et al.* Deep X-ray lithography for direct patterning of PECVD films. *Plasma Process. Polym.* **7**, 459–465 (2010).
8. Faustini, M. *et al.* Direct nano-in-micropatterning of TiO₂ thin layers and TiO₂/Pt nanoelectrode arrays by deep X-ray lithography. *J. Mater. Chem.* **21**, 3597–3603 (2011).
9. Doherty, C. M. *et al.* Microfabrication of mesoporous silica encapsulated enzymes using deep X-ray lithography †. doi:10.1039/c2jm32863a.
10. Dimitrakakis, C. *et al.* Top-down patterning of Zeolitic Imidazolate Framework composite thin films by deep X-ray lithography. *Chem. Commun.* **48**, 7483–7485 (2012).
11. Falcaro, P. *et al.* Fabrication of advanced functional devices combining soft chemistry with X-ray lithography in one step. *Adv. Mater.* **21**, 4932–4936 (2009).
12. Falcaro, P. *et al.* Fabrication of mesoporous functionalized arrays by integrating deep X-ray lithography with dip-pen writing. *Adv. Mater.* **20**, 1864–1869 (2008).

13. Jian, L. *et al.* SU-8 based deep x-ray lithography / LIGA. **4979**, 394–401 (2003).
14. Guckel, H. *et al.* Fabrication of assembled micromechanical components via deep X-ray lithography. *Proceedings. IEEE Micro Electro Mech. Syst.* 74–79 (1991) doi:10.1109/memsys.1991.114772.
15. Sugiyama, S., Khumpuang, S. & Kawaguchi, G. Plain-pattern to cross-section transfer (PCT) technique for deep x-ray lithography and applications. *J. Micromechanics Microengineering* **14**, 1399–1404 (2004).
16. Kinuta, S. *et al.* Polyimide-based X-ray masks with advanced performance of pattern accuracy and thermal stability. *Microsyst. Technol.* **16**, 1299–1302 (2010).
17. Mearu, H. *et al.* Development of a 3-dimensional LIGA process and application to fabricate a spiral microcoil. *Electr. Eng. Japan (English Transl. Denki Gakkai Ronbunshi)* **166**, 43–51 (2009).
18. Costacurta, S. *et al.* Shaping mesoporous films using dewetting on X-ray pre-patterned hydrophilic/hydrophobic layers and pinning effects at the pattern edge. *Langmuir* **27**, 3898–3905 (2011).
19. Faustini, M. *et al.* Bottom-up approach toward titanosilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications. *Chem. Mater.* **22**, 5687–5694 (2010).
20. Kim, J. S. & Kim, J. J. Fabrication of Multimode Polymeric Waveguides and Micromirrors Using Deep X-Ray Lithography. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **16**, 798–800 (2004).
21. Dalstein, O. *et al.* Nanoimprinted, Submicrometric, MOF-Based 2D Photonic Structures: Toward Easy Selective Vapors Sensing by a Smartphone Camera. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 81–90 (2016).
22. Tu, M. *et al.* Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks. *Nat. Mater.* **20**, 93–99 (2021).
23. Cattoni, A. *et al.* Sub-10 nm electron and helium ion beam lithography using a recently developed alumina resist. *Microelectron. Eng.* **193**, 18–22 (2018).
24. Faustini, M., Boissière, C., Nicole, L. & Grosso, D. From chemical solutions to inorganic nanostructured materials: A journey into evaporation-driven processes. *Chemistry of*

- Materials* vol. 26 709–723 (2014).
25. Malfatti, L. *et al.* Writing self-assembled mesostructured films with in situ formation of gold nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**, 2132–2137 (2010).
 26. Amenitsch, H. *et al.* First performance assessment of the small-angle X-ray scattering beamline at ELETTRA. *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 506–508 (1998).
 27. Baytekin, H. T., Baytekin, B., Huda, S., Yavuz, Z. & Grzybowski, B. A. Mechanochemical activation and patterning of an adhesive surface toward nanoparticle deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1726–1729 (2015).
 28. Baytekin, H. T. *et al.* The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science* (80-.). **333**, 308–312 (2011).
 29. Mécanochimie — Wikipédia. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Mécanochimie>.
 30. Lowell, J. & Rose-Innes, A. C. Contact electrification. *Adv. Phys.* **296**, 947–1023 (1980).
 31. Liu, C. yang & Bard, A. J. Electrostatic electrochemistry: Nylon and polyethylene systems. *Chem. Phys. Lett.* **485**, 231–234 (2010).
 32. Liu, C. & Bard, A. J. Electrostatic electrochemistry at insulators. *Nat. Mater.* **7**, 505–509 (2008).
 33. Baytekin, B., Baytekin, H. T. & Grzybowski, B. A. What really drives chemical reactions on contact charged surfaces? *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7223–7226 (2012).
 34. Baytekin, H. T., Baytekin, B. & Grzybowski, B. A. Mechanoradicals created in ‘polymeric sponges’ drive reactions in aqueous media. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 3596–3600 (2012).
 35. Casanova-Moreno, J. *et al.* Fabricating devices with improved adhesion between PDMS and gold-patterned glass. *Sensors Actuators B Chem.* **246**, 904–909 (2017).
 36. Bélanger, M. & Marois, Y. Hemocompatibility, biocompatibility, inflammatory and in vivo studies of primary reference materials low-density polyethylene and polydimethylsiloxane: A review. *J. Biomed. Mater. Res.* **58**, 467–477 (2001).
 37. Sackmann, E. K., Fulton, A. L. & Beebe, D. J. The present and future role of microfluidics in biomedical research. (2014) doi:10.1038/nature13118.

38. Zhang, Q., Xu, J. J., Liu, Y. & Chen, H. Y. In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems. *Lab Chip* **8**, 352–357 (2008).

Chapitre 5 :
Oxydes de métaux nobles :
application pour la
gravure chimique

Chapitre 5 : Oxydes de métaux nobles : application pour la gravure chimique

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, des nanostructures métalliques telles que Rh, Ru ou Ir peuvent être obtenues par une "méthode sol-gel". Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur leurs oxydes respectifs et nous discuterons d'une nouvelle application possible de ces matériaux. En effet, les oxydes de métaux nobles (comme RuO₂ et IrO₂) présentent des propriétés qui ont les mêmes caractéristiques que leurs homologues métalliques : ils sont conducteurs, catalytiquement actifs et extrêmement résistants. Nous pouvons donc envisager d'utiliser les oxydes pour remplacer le métal dans certaines applications liées à la nanofabrication. Par exemple, nous avons étudié la technique appelée gravure chimique assistée par un métal (Metal assisted chemical etching (MACE)), une méthode efficace et peu coûteuse pour la fabrication de nanostructure de Si à haute résolution et haut rapport d'aspect. Généralement, cette technique nécessite un masque catalytique composé d'un métal. Au cours de cette thèse nous avons étudié l'utilisation d'oxyde de métaux nobles pour la gravure chimique à la place du métal ce qui offre plusieurs avantages au niveau du procédé (réduction du nombre d'étapes, simplicité de mise en forme, ...). Nous avons appelé cette technique Oxide-Assisted Chemical Etching (OACE). Ce chapitre est structuré comme une publication scientifique (basé sur l'article que nous avons publié dans *Nano Lett.* 2021, 21, 5, 2310–2317¹), dans lequel nous allons décrire la nanostructuration des oxydes RuO₂ et IrO₂. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la technique MACE, puis les résultats que nous avons pu obtenir en prenant comme cas d'étude l'oxyde de ruthénium comme masque de gravure seront présentés. Les protocoles expérimentaux seront décrits à la fin de ce chapitre.

1) Introduction

La fabrication de nanostructure de silicium à haut rapport d'aspect présente un grand intérêt pour un certain nombre d'applications notamment le photovoltaïque^{2,3}, transistors 3D⁴, batteries⁵, détection⁶, optiques⁷, mouillage⁸, la catalyse⁹ et la microfluidique¹⁰. La technique MACE est apparue comme une technique alternative à la gravure sèche^{11,12} pour préparer de large surface, de plus la méthode de gravure humide à un faible coût^{13,14}. Comme montré dans

le schéma en Figure 102 le mécanisme est basé sur une gravure chimique en solution qui est catalysée quand celle-ci est en contact avec le métal noble et la surface de silicium¹⁶. La solution de gravure est composée d'acide fluorhydrique (HF) et d'agent oxydant, du peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Lors de la gravure, différentes réactions ont lieu, à la cathode on observe la réduction du H₂O₂ et la formation de « trous » (H₂O₂ + 2H⁺ → 2H₂O + 2h⁺) et à l'anode on observe dans un premier temps l'oxydation (Si + 4h⁺ + 4HF → SiF₄ + 4H⁺) puis la réaction de dissolution SiF₄ + 2HF → H₂SiF₆). La réaction finale peut s'écrire :

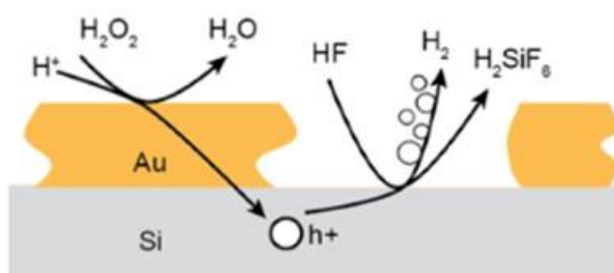
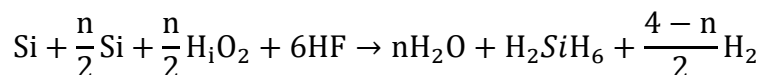


Figure 102: Schéma des réactions mises en jeu lors de la gravure chimique MACE¹⁵.

Le métal noble va s'enfoncer dans le substrat, générant des nanostructures profondes dans le silicium dont la géométrie dépend de la morphologie initiale de la couche de métal noble.

Un exemple de structure obtenue après gravure chimique est présenté Figure 103. Dans un premier temps, un masque d'argent poreux est déposé à la surface du silicium obtenu par le procédé de nanosphère lithographie. Ce procédé est largement utilisé pour obtenir des nanofils de silicium, elle est également étendue à d'autres matériaux semi-conducteur comme le Ge, GaAs¹⁷ et InP¹⁸ avec des applications pour les cellules solaires. Le procédé de MACE est maintenant bien établi dans la communauté de la nanofabrication mais son mécanisme complexe fait encore l'objet de débats scientifiques pour comprendre le rôle de chaque composant (métal, agent de gravure, oxydant, semi-conducteur...)¹⁵. De plus, certains défis technologiques doivent être relevés, notamment pour la préparation de structure submicrométrique à grande échelle par un procédé de fabrication avec un nombre d'étapes limité. Par définition, le catalyseur, utilisé pour la gravure MACE, est un métal. Généralement, de l'or, de l'argent ou du platine.

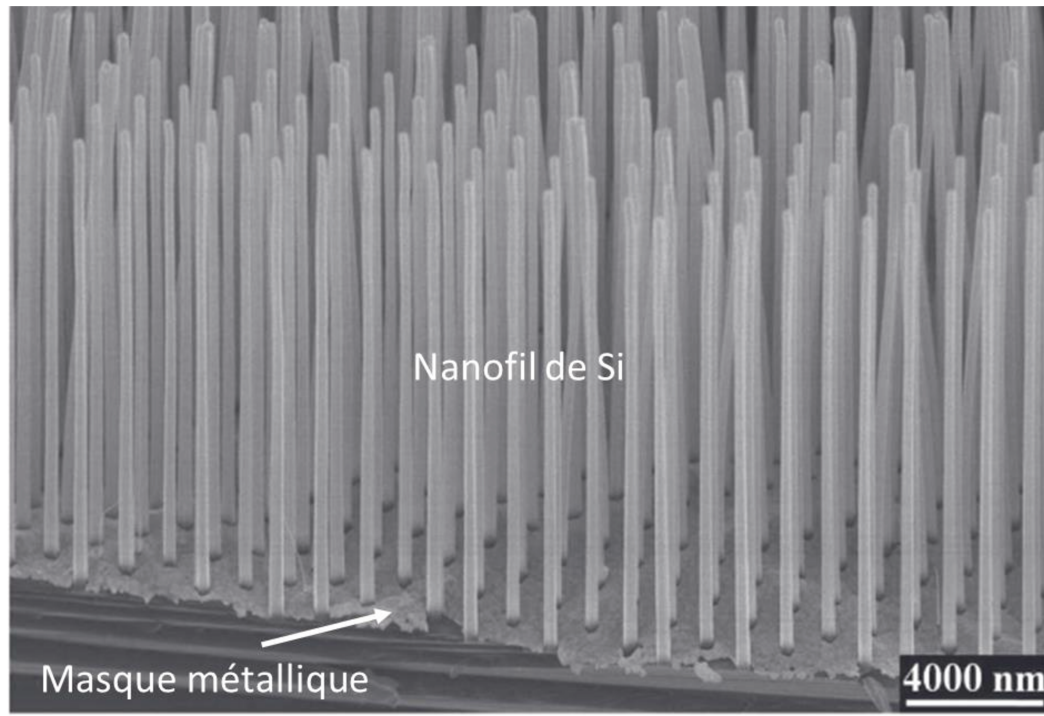


Figure 103: Cliché MEB nanofil de silicium obtenu par gravure chimique¹³.

La fabrication à haut rapport d'aspect nécessite la fabrication d'un masque en métal noble de géométrie « négative ». Par exemple, pour obtenir des nanofils de silicium il faut partir d'une monocouche de métal noble perforée. La fabrication de masques de gravure métalliques à haut rapport d'aspect nécessite plusieurs étapes, impliquant généralement la mise en forme d'un matériau intermédiaire (résine), le dépôt métallique et le procédé de lift-off. Ces procédés multi-étapes sont particulièrement difficiles et chronophages pour la fabrication de nanostructures de moins de 100 nm. En outre, certains films de métaux nobles présentent une faible stabilité chimique (Ag) et/ou thermique et ont tendance à démouiller s'ils sont recuits à une température relativement basse. Le développement des méthodes plus simples et plus robustes de fabrication de masque de gravure reste un défi afin de répondre aux exigences d'une mise à l'échelle et d'une industrialisation ultérieures.

Plus récemment, une approche intéressante a été proposée, basée sur l'impression électrochimique directe du silicium (appelée Mac-Imprint) (Figure 104) qui utilise un tampon polymère texturé recouvert d'un catalyseur en métal noble pour graver le silicium en contact avec le tampon par MACE^{19,20}.

Bien que cette méthode soit intéressante, elle n'est pas adaptée à la fabrication de nanostructures de silicium à fort rapport d'aspect, car le tampon catalytique ne peut pas s'enfoncer dans le substrat de silicium.

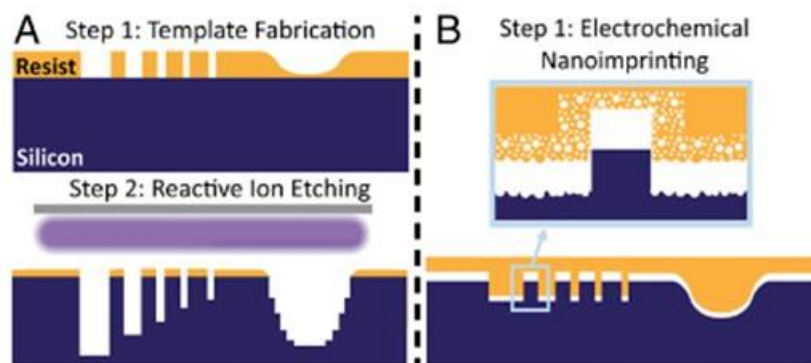


Figure 104: Schéma du procédé Mac-imprint, (a) fabrication du moule pour la gravure chimique, (b) impression du motif désiré sur le substrat¹⁹.

Une option idéale consisterait à remplacer les métaux catalytiques par d'autres matériaux qui peuvent être directement traités et mis en forme comme un polymère par traitement en solution. Cependant, cette alternative n'a pas été envisagée car dans le procédé MACE, le catalyseur est un métal. Récemment, d'autres matériaux catalytiques ont été proposés, notamment le graphène²¹, l'oxyde de graphène²², les nanotubes de carbone²³ ou le nitrure de titane²⁴. Cependant, texturer ces matériaux alternatifs nécessite des procédés en plusieurs étapes (comme dans le cas des métaux). De plus ils sont généralement moins efficaces dans le procédé MACE pour la fabrication de structures à haut rapport d'aspect.

D'un point de vue chimique, un masque efficace pour la MACE doit être :

- (1) un bon **catalyseur** pour les réactions chimiques impliquées,
- (2) un matériau **conducteur** pour permettre la migration des trous,
- (3) un matériau **stable** dans les conditions de gravure.

Il est intéressant de noter que ces exigences présentent des analogies frappantes avec celles des électrocatalyseurs pour les réactions d'évolution de l'oxygène. Dans ce dernier cas, les matériaux les plus efficaces ne sont pas des métaux nobles mais des oxydes²⁵. Par exemple, les oxydes IrO_2 et RuO_2 sont connus pour être d'excellents électrocatalyseurs, conducteurs et stables dans des conditions d'oxydation extrême²⁶. RuO_2 et IrO_2 présentent une "working-function"¹ >5 eV²⁷ ce qui est similaire à celle des métaux (5,1 eV pour l'or et 4,26 eV pour l'argent)²⁸ mais avec un nombre d'oxydation plus élevé (IV). Pour RuO_2 , le potentiel redox

¹ Correspond à l'énergie minimum pour arracher un électron d'un métal.

pour le couple $\text{RuO}_4/\text{RuO}_2$ est de 1,2-1,3 V²⁹ contre 1,5 V pour l'or Au^{3+}/Au et 0,8 V pour l'argent Ag^+/Ag ²⁸.

De plus, comme discuté dans le chapitre 2, les oxydes des métaux nobles peuvent être préparés par des méthodes chimiques "sol-gel" permettant une mise en forme directe pour obtenir de sphère poreuses^{30,31} ou de films³²⁻³⁴.

Dans ce travail, nous faisons le lien entre la recherche sur les électrocatalyseurs et le procédé MACE. **L'objectif est de proposer une gravure chimique assistée par des oxydes (OACE), dans laquelle le masque métallique est remplacé par un oxyde métallique.** Dans ce chapitre, nous allons montrer que des films nanotexturés de RuO_2 et IrO_2 peuvent être obtenus par un procédé « sol-gel » directement à partir d'un dépôt en solution. L'évolution morphologique et la composition des couches d'oxydes ont été caractérisées par ellipsométrie *in situ*, microscopie électronique et spectroscopie photoélectronique à rayons X. Nous démontrerons la versatilité de l'approche en mettant en œuvre deux méthodes de structuration différentes d'oxydes de métaux nobles, toutes deux caractérisées par un nombre limité d'étapes de fabrication : la lithographie directe par nano-impression et la lithographie micellaire de copolymères à bloc. Des nanostructures de silicium à haut rapport d'aspect ont été obtenues avec des dimensions latérales inférieures à 20 nm en réduisant de moitié le nombre d'étapes de fabrication par rapport aux approches précédentes basées sur la MACE.

2) Résultats et discussion

2.1) Lithographie par nanoimpression douce (Soft nanoimprinting lithography)

Comme cas d'étude, nous allons décrire la fabrication de nanostructures de Si par OACE en utilisant des masques de RuO_2 fabriqués par nano-impression directe d'un film sol-gel. Un schéma illustrant le procédé est présenté sur la Figure 105. Les différentes étapes vont être décrites de manière détaillée tout au long de ce chapitre. Un film est appliqué par dip-coating à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissous dans une solution hydro-alcoolique. En raison de la nature hygroscopique des sels de ruthénium, le procédé de dépôt par dip-coating doit être réalisé sous une atmosphère contrôlée afin de maintenir l'humidité relative inférieure à 10 %³⁵. L'épaisseur initiale du film après dépôt est d'environ 180 nm, cette donnée a été déterminée par

ellipsométrie. Après évaporation du solvant, le film est immédiatement imprimé à l'aide d'un moule en PDMS qui a été préalablement mis sous vide. Avant d'enlever le moule en PDMS, l'ensemble est stabilisé dans une étuve à 130 °C pendant 5 min.

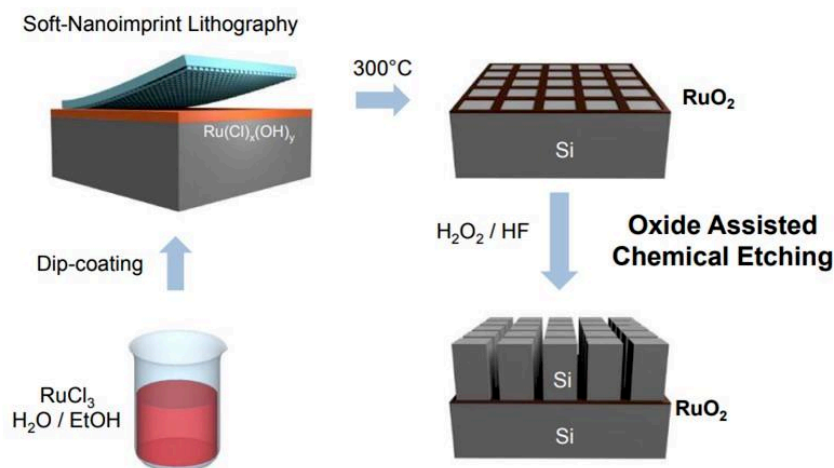


Figure 105: Schéma du procédé de fabrication par Oxide Assisted Chemical Etching (OACE) de nanopilier de Si à partir d'un masque RuO_2 obtenu par nanoimpression.

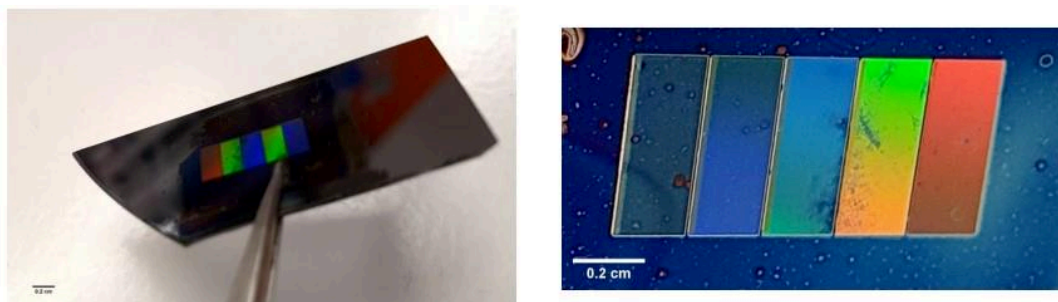


Figure 106: Photo d'un échantillon à motif de 4 cm² présentant des zones de différentes couleurs caractéristiques des réseaux de diffraction dont les périodicité varient de 400 à 1000 nm.

Pour obtenir de l'oxyde de ruthénium RuO_2 l'échantillon est calciné sous air à 300 °C. L'étape de gravure est réalisée à l'aide du masque d'oxyde de ruthénium RuO_2 et d'une solution contenant de l'eau oxygénée H_2O_2 et de l'acide fluoridrique HF (10 %). Les différentes étapes du procédé de fabrication ont été étudiées pour des masques composés de réseaux carrés à l'échelle sub-micrométrique. La Figure 106 représente une photographie d'une surface $\text{RuCl}_3, x\text{H}_2\text{O}$ après stabilisation. Les différentes couleurs observables sont dû à la présence de réseaux de diffraction dont la périodicité varie de 400 à 1000 nm. Les Figure 107 (a) et (b) montrent des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) d'un masque de RuO_2 après un traitement thermique de 300 °C.

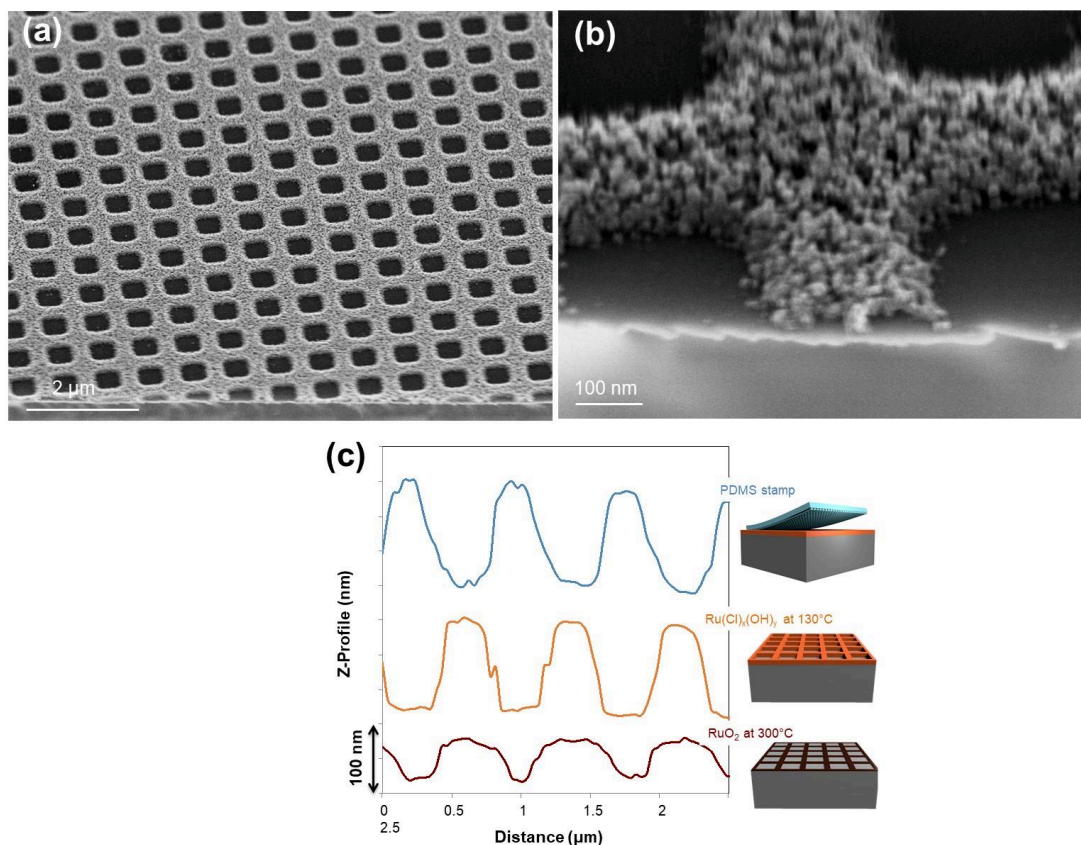


Figure 107: Cliché de microscopie électronique à balayage de la couche de RuO_2 après un traitement thermique de 300 °C à faible grossissement (a) et fort grossissement (b) ; Profils Z de microscopie à force atomique (AFM) du moule en PDMS, De la couche après démoulage et après calcination à 300 °C (c).

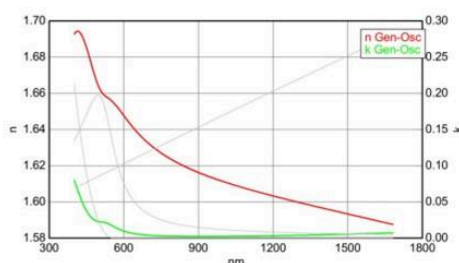
L'un des inconvénients majeurs des films texturés par nanoimpression est la présence qu'une couche résiduelle qui peut subsister après le démoulage. Enlever cette couche résiduelle nécessite d'une étape supplémentaire de gravure à sec. Dans notre cas, il est intéressant de noter que dans ces conditions (épaisseur initiale $< 200\text{ nm}$), les films structurés à base de Ru ne présentent pas de couche résiduelle sur toute la surface, comme nous le montre la Figure 107 (b). L'absence de couche résiduelle a également été observée pour d'autres géométries telles que les rainures ou des trous triangulaires.

Cette observation peut être attribuée à la faible affinité entre $\text{Ru}(\text{Cl})_x(\text{OH})_y$ et le substrat de silicium qui augmente la mobilité des espèces Ru pendant l'impression. L'efficacité du procédé d'impression a été étudiée par la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM). La Figure 107 (c), nous permet de corréler le profil Z du moule en PDMS original et celui de la couche texturée après stabilisation à 130 °C . Le profil de l'échantillon RuO_2 après

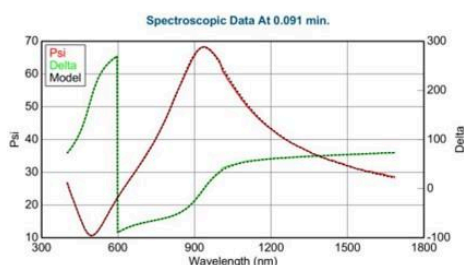
un traitement thermique à 300 °C, nous indique que la couche subit une contraction dans la direction perpendiculaire (environ 50 %).

Le traitement thermique induit une contraction volumique et la cristallisation du film RuO₂ conduisant à un film conducteur à base de nanoparticules. Ces deux effets ont été étudiée par ellipsométrie *in situ* sur un film pendant le traitement thermique³⁶. L'expérience a été réalisée dans une chambre environnementale en chauffant sous air l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 300 °C. Le matériau évoluant lors du traitement thermique, deux modèles ont été utilisés pour l'analyse ellipsométrique thermique. Un premier modèle, pour les températures inférieures à la cristallisation, décrit une couche non conductrice composée d'oscillateur de Lorentz pour décrire l'absorption du matériau dans le domaine visible (Figure 108)³⁷.

Model ellipsométrique pour des film à base de Ru à température ambiante



Fit ellipsométrique pour des film à température ambiante



Fit ellipsométrique pour des film à 195 °C

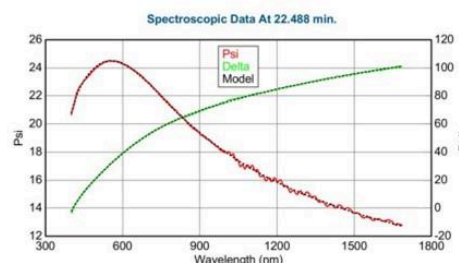
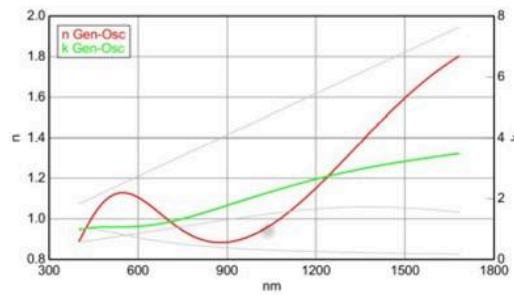


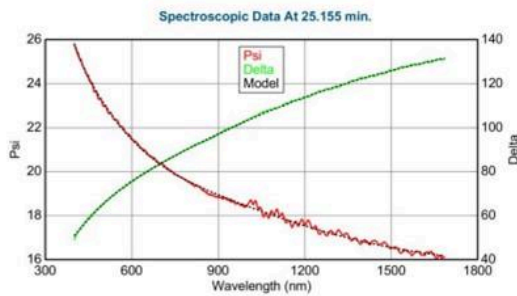
Figure 108: Modèle ellipsométriques pour des films de Ru pour des températures inférieures à 200 °C.

Pour les températures supérieures à la cristallisation, un deuxième modèle a été utilisé, en plus des oscillateurs de Lorentz, un modèle de Drude a été ajouté pour décrire les propriétés optiques caractéristiques des films conducteurs (Figure 109). La bonne qualité des ajustements de la mesure ellipsométrique confirme la pertinence des modèles utilisés.

Model ellipsométrique pour des film à base de Ru à 300 °C



Fit ellipsométrique pour des film à 210 °C



Fit ellipsométrique pour des film à 300 °C

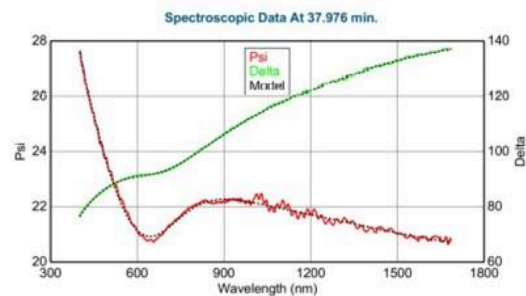


Figure 109: Modèle ellipsométriques pour des films de Ru pour des température supérieur à 200 °C.

À partir de ces modèles, une analyse complète a été réalisée. L'évolution de l'épaisseur en fonction de la température est reportée sur la Figure 110(a). Après dépôt un retrait important du film est observé en chauffant le matériau jusqu'à 150 °C. Cette contraction de l'épaisseur peut être attribuée à la perte d'eau adsorbée. Une seconde contraction est observée entre 200 et 220 °C qui correspond à la formation de RuO₂. La couche de RuO₂ est composée de nanocristaux ayant une structure rutile, comme le confirme le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X de la Figure 111.

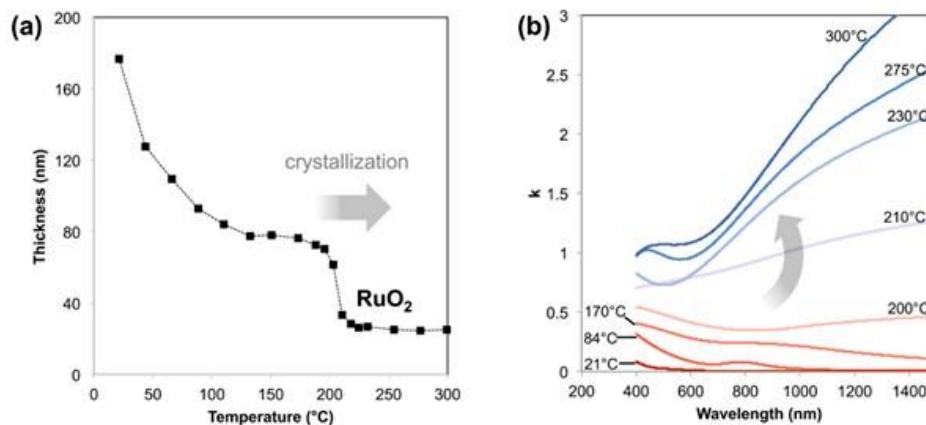


Figure 110: Analyse ellipsométrie thermique in-situ; (a) évolution de l'épaisseur en fonction de la température; (b) évolution du coefficient d'extinction k avec la température: la transition isolant-conducteur est observée entre 200 et 230 °C.

Le diffractogramme de la couche calcinée à 300 °C présente les pics caractéristiques de la phase rutile.

La taille moyenne des cristallites peut être déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer³⁸:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Avec, τ : la taille moyenne des cristallites

k : facteur de correction, qui prend la valeur de 0,89

λ : longueur d'onde du Cu ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)

θ : angle (rad)

β : largeur à mi-hauteur (FWHM)

La taille moyenne des cristallites est de 15 nm, calculé à partir du pic (110), où 2θ : 27,97 ° et β : 0,739.

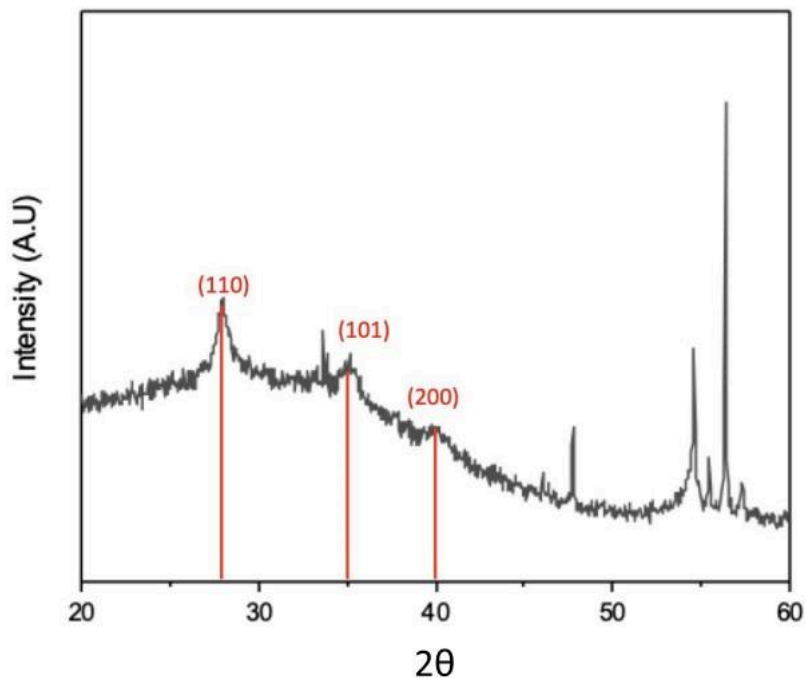


Figure 111: Diffractogramme de RuO_2 d'un film RuO_2 calciné à 300 °C.

Les transformations qui se produisent pendant le traitement thermique ont pu être confirmées par le suivi du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde et de la température obtenu par ellipsométrie. Cette évolution est reportée sur la Figure 110(b). En dessous de la température de cristallisation, le film présente une faible valeur de k , surtout à faible longueur d'onde dans le domaine du visible, qui augmente avec la température. Ceci peut être attribué à la présence de complexes colorés de Ru dans le film, pour lesquels les valeurs de k augmentent lorsque le volume diminue. À partir de 200 °C la valeur de k augmente considérablement, notamment dans le domaine proche de l'infra-rouge. Ce comportement est caractéristique de la formation d'un film conducteur.

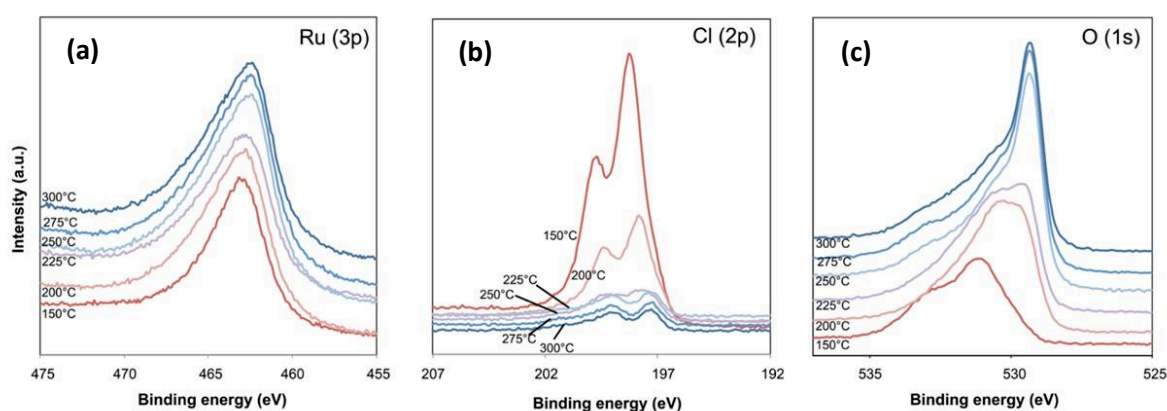


Figure 112: Spectres XPS enregistrés dans la région Ru(3p) (a), dans la région Cl(2p) (b), dans la région O(1s) (c) pour des films calcinés à différentes températures.

La transformation chimique peut être suivie par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Les spectres XPS de niveau du noyau Ru(3p), Cl(2p) et O(1s) des échantillons calcinés de 150 à 300 °C sont présentés sur les Figure 112(c), (d) et (e). Comme les niveaux de noyau de Ru(3d) se superposent avec les niveaux de noyau de C(1s), la région Ru(3p) a été analysée. En tant que conducteur d'électrons, l'oxyde de ruthénium a un spectre asymétrique et pour cette raison, la quantification par XPS est complexe pour des espèces oxydées de Ru (Ru(IV), Ru(III)). Cependant, à partir du spectre de Ru(3p) de la Figure 112(c) nous pouvons voir que le pic de Ru(3p) se déplace progressivement de 463,1 eV (Ru III) à 462,6 eV lorsque la température de calcination a augmenté de 150 à 225 °C. De 225 à 300 °C, le signal du Ru(3p) reste à la même position, 462,6 eV ce qui est caractéristique de la transformation en RuO₂³⁹. Parallèlement au déplacement observé pour Ru(3p), les pics caractéristiques de Cl(2p) 3/2 et 1/2 sont initialement situés à 198,3 eV et à 199,7 eV, ils se déplacent vers des valeurs plus faibles jusqu'à 197,3 eV

et 198,7 eV (Figure 112 d). Ce déplacement est accompagné d'une forte diminution d'intensité du signal correspondant au Cl, le rapport Cl/Ru diminue de 3 à 0,3 quand la température de calcination augmente de 150 à 250 °C. Enfin, le spectre de la Figure 112(e) indique que la transition des espèces hydroxylés vers des liaisons métal-oxygène se produit dans la même gamme de température puisque l'intensité de la composante O(1s) située à 531 eV pour l'échantillon calciné à 150 °C et caractéristique de la liaison M-(OH) diminue au détriment du pic centré à 529,3 eV, pic caractéristique de la liaison M-O dans les oxydes métalliques. À partir de l'analyse XPS, nous confirmons que la transition de Ru(III) en Ru(IV) se produit en même temps que le départ du chlore et de la formation de liaisons Ru-O. La transition de Ru(III) en RuO₂ est complète à 225 °C, cela est en accord avec l'analyse ellipsométrique thermique. Comme nous l'avons déjà montré à travers les clichés MEB, les films texturés de RuO₂ sont donc composés d'un réseau de nanocristaux conducteurs percolé de RuO₂ avec une porosité inter-particulaire. La porosité a été étudié par porosimétrie ellipsométrique^{40,41}.

La mesure est réalisée en positionnant le film dans une chambre fermée dans laquelle un flux de vapeur est injecté (Figure 113) en contrôlant la pression de vapeur relative (P/P_0). L'évolution de l'indice de réfraction à 330 nm en fonction du temps expérimental est présentée sur la Figure 114.

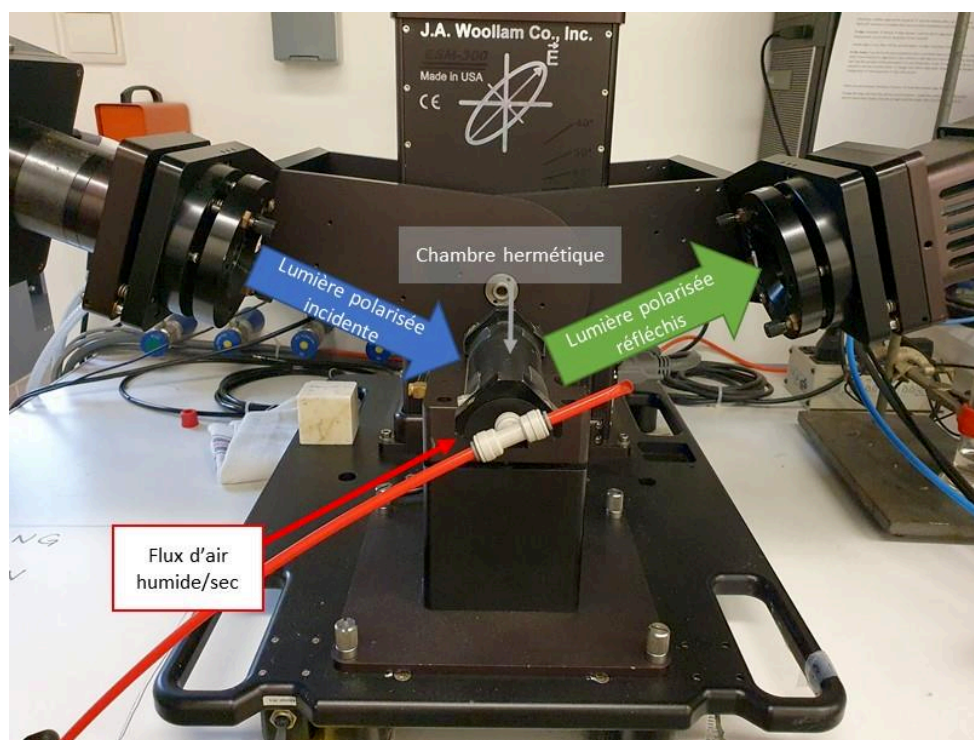


Figure 113: Photo du dispositif expérimental.

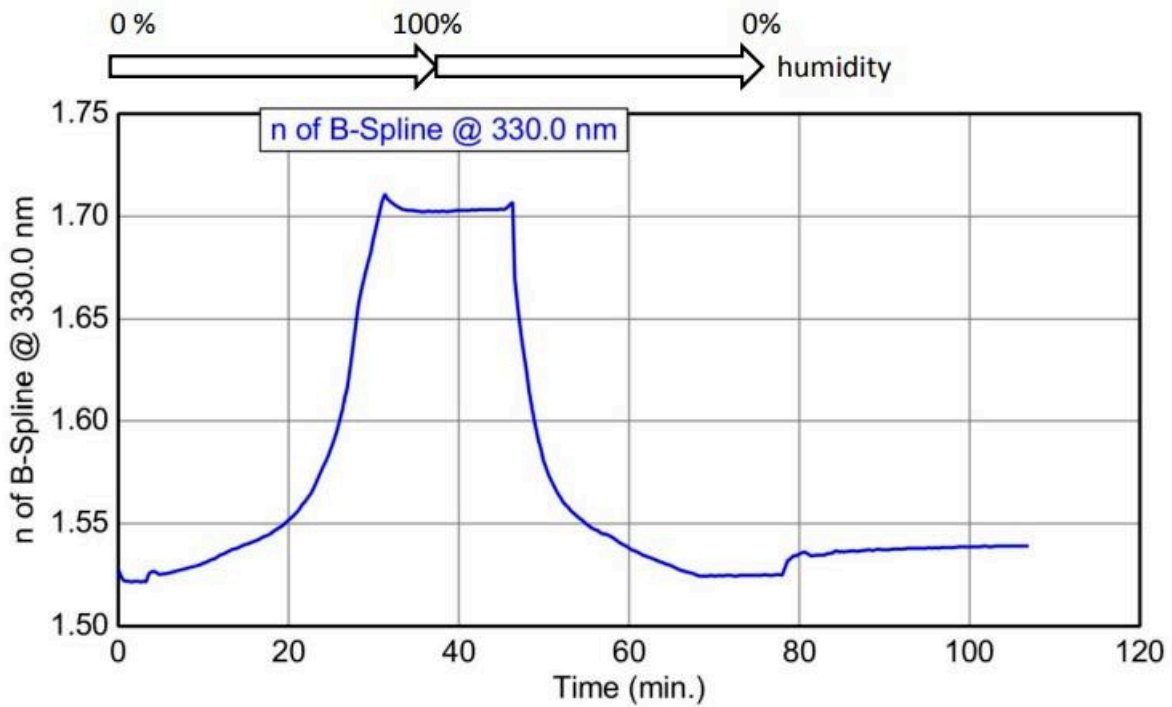


Figure 114: Ellipso-porosimétrie: évolution de l'indice de réfraction d'un film RuO_2 en fonction du temps dans une enceinte fermée dans laquelle l'humidité augmente puis diminue.

Nous avons choisi les valeurs d'indice de réfraction à 330 nm car dans la région UV le film est moins absorbant que dans le visible ou le proche IR, ce qui simplifie l'analyse quantitative.

A partir des données de l'indice de réfraction, l'absorption d'eau en pourcentage volumique a pu être déterminée en utilisant le modèle BEMA (Bruggemann effective medium approximation) à trois composantes⁴⁰:

$$f_{\text{air}} \frac{\epsilon_{\text{air}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{air}} + 2\epsilon} + f_{\text{wall}} \frac{\epsilon_{\text{wall}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{wall}} + 2\epsilon} + f_{\text{water}} \frac{\epsilon_{\text{water}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{water}} + 2\epsilon} = 0$$

f_{air} , f_{water} et f_{wall} représentent la fraction volumétrique et la constante diélectrique de l'air, de l'eau et de la paroi du solide composé de nanoparticule de RuO_2 . Les valeurs de ϵ_{wall} et f_{wall} ont été déterminées en combinant les données ellipsométriques du film « vide » (faible P/P_0) et du film « rempli d'eau » (fort P/P_0) en considérant que f_{wall} à faible P/P_0 est égal à f_{water} à haut P/P_0 . Le volume poreux total ($1-f_{\text{wall}}$) est ainsi quantifié comme étant de 45 %.

La porosité est caractérisée par une hystérésis d'adsorption-désorption étroite suggérant que les pores sont fortement interconnectés par de larges fenêtres de pores. L'isotherme

d'adsorption/désorption révèle une forte augmentation du pourcentage volumique d'eau adsorbé entre 70 et 100 % du pourcentage de P/P_0 en raison de la capillarité de la condensation de la vapeur d'eau dans les pores correspondant aux vides interparticulaires. La distribution de la taille des pores des films poreux a été déterminées à partir de la courbe d'adsorption, en utilisant l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\gamma V' \cos \theta}{r^p RT}$$

Où (P/P_0) est la pression relative et r^p , γ , θ , R et T sont respectivement le rayon des pores de Kelvin, la tension superficielle, le volume molaire du liquide, l'angle de contact, la constante des gaz et la température. Les courbes d'adsorption et désorption d'un film de RuO_2 et la distribution de la taille des pores sont présentées sur la Figure 115.

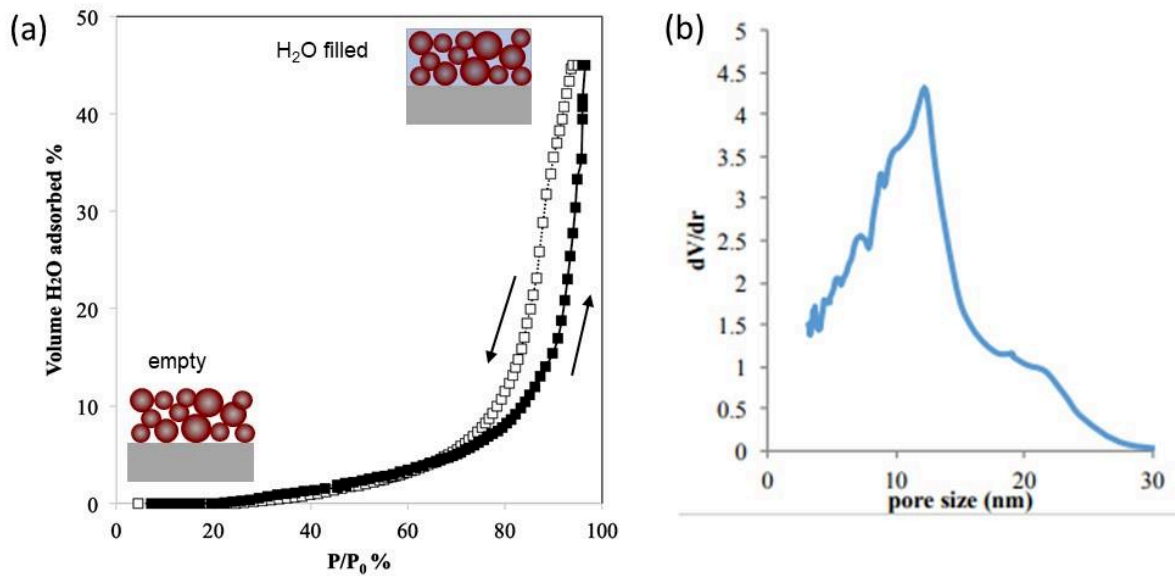


Figure 115: (a) Courbes d'adsorption/désorption d'un film de RuO_2 obtenues par porosimétrie ellipsométrique ; (b) distribution de la taille des pores d'un film de RuO_2 obtenue par ellipsométrie.

La distribution de la taille des pores nous indique une large distribution de la taille des pores avec une taille moyenne de 12 nm en accord avec les observations MEB.

La présence de la nanoporosité ne constitue pas un inconvénient dans le procédé MACE. Comme cela a été démontré pour les métaux nobles, l'utilisation d'un catalyseur nanoporeux est bénéfique pour le processus de gravure⁴², permettant l'accès de l'acide fluorhydrique à la surface du silicium. Les masques de RuO_2 fabriqués par lithographie directe par

nanoimpression ont ensuite été utilisés comme catalyseur pour l'OACE du silicium. Un exemple de nanostructure de silicium obtenu par OACE est présenté sur la Figure 116. Cette géométrie permet de visualiser en coupe transversale la structure interne du Si après gravure. Après gravure, le masque catalytique de RuO_2 est situé au fond du nanomur de silicium, confirmant que pendant la réaction de gravure, le RuO_2 maintient un contact électrique avec le silicium.

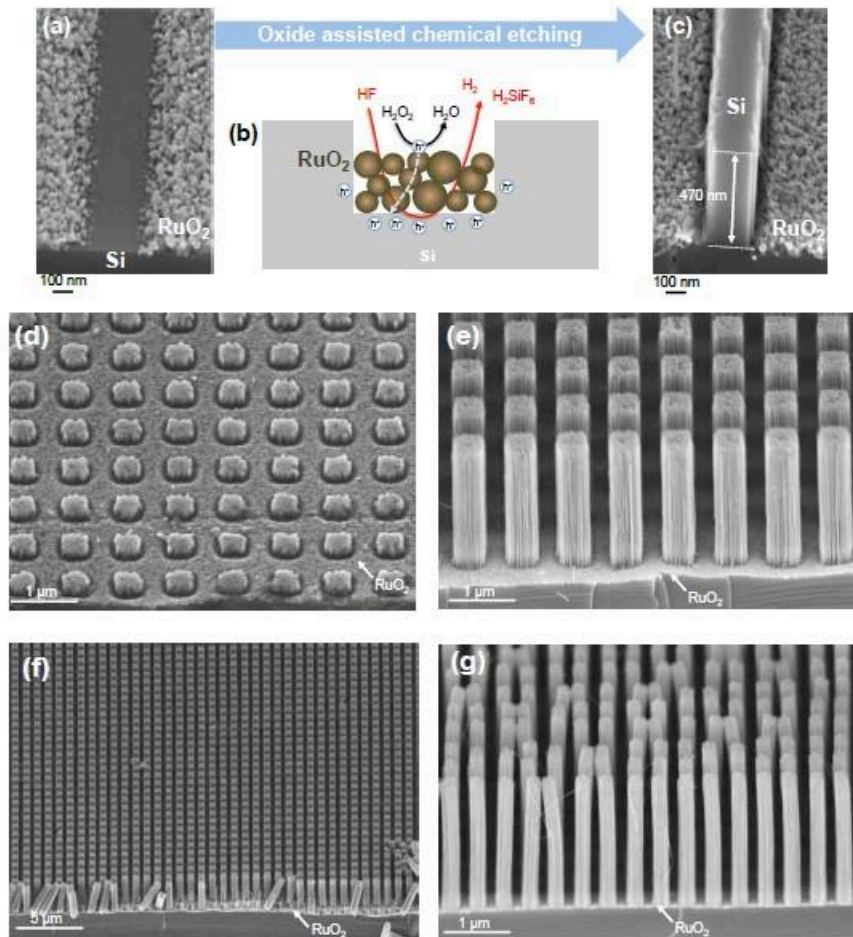


Figure 116: Clichés MEB de canaux de RuO_2 (a) et nanomur de silicium après gravure (OACE) (c) ; (b) schéma proposé du mécanisme OACE ; (d) et (e) images MEB de nanopillier de silicium de 485 nm obtenus après un temps de gravure de 30s et 5 minutes ; (f) image MEB à faible grossissement de l'échantillon (e) ; (g) image MEB de nanopillier de silicium de 230 nm obtenu après 5 minutes de gravure.

Dans notre expérience, nous avons utilisé une solution de gravure contenant du H_2O_2 et HF , nos substrats de silicium étaient dopés p (bore) (orientation 100). Tout de suite après l'immersion dans la solution de gravure, des bulles se développent à la surface du matériau. En effet, les deux composés présents dans la solution de gravure sont nécessaires pour que le

processus ait lieu. Sans H_2O_2 , aucune gravure ni de formation de bulles n'a été observée. En revanche, une délamination de la couche de RuO_2 est observée après plusieurs minutes dans une solution ne contenant uniquement du HF, probablement en raison de la présence d'une fine couche de SiO_2 formée sur le substrat de Si pendant le traitement thermique. Ces observations suggèrent que dans nos conditions, le mécanisme de gravure chimique assisté par oxyde ne diffère pas significativement de la gravure chimique typique assisté par un métal. Le mécanisme proposé est illustré sur la Figure 116(b).

Les Figure 116(e) et (f) montrent des clichés MEB à différents grossissements d'un échantillon composé d'un réseau de nanopiliers de silicium ayant une périodicité de 1000 nm, obtenu après une gravure de 5 minutes. Les piliers ont une taille moyenne de 485 nm et une hauteur de 1750 nm. D'après la Figure 122 en annexe, aucune porosité n'est visible dans les piliers de silicium en MEB ou en TEM. La même expérience a été réalisée sur un réseau avec un temps de gravure plus court (Figure 116 d) ou des dimensions plus petites (Figure 116 g). Dans ce dernier cas, la taille et la hauteur des piliers sont respectivement de 230 et 1900 nm, ce qui donne un rapport d'aspect supérieur à 8. Dans le cas des nanostructures allongées, certaines paires de piliers présentent un regroupement ("clustering") typique dû aux forces capillaires lors du séchage et aux interactions électrostatiques⁴³. Le même procédé a été reproduit sur des motifs présentant des géométries différentes, notamment des rainures triangulaires ou des piliers triangulaires (Figure 117)

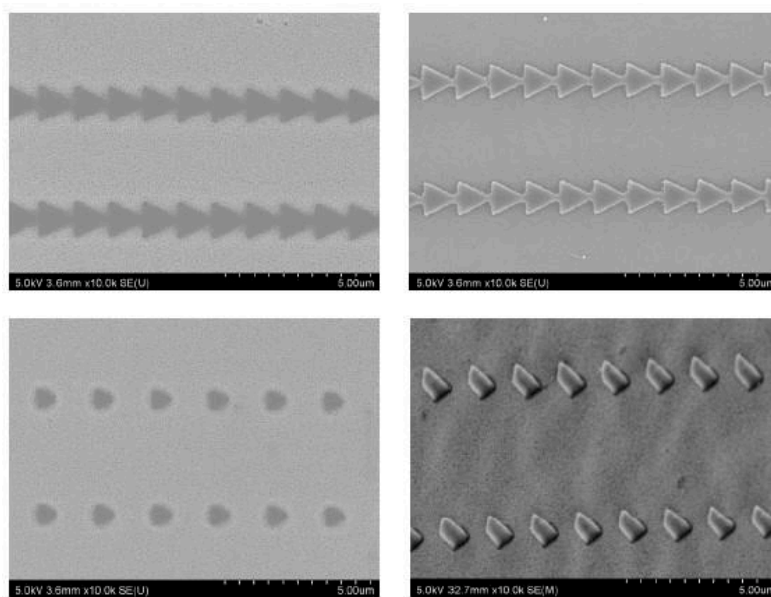


Figure 117: Masques RuO_2 sans couche résiduelle obtenus par nanoimpression (à gauche); nanostructures de silicium obtenus après OACE (à droite).

En raison de la nature polycristalline du RuO_2 et de la taille relativement importante des cristaux à $300\text{ }^\circ\text{C}$, la rugosité des bords de ligne (Line Edge Roughness – LER) des motifs est assez élevée. Cette rugosité latérale sur le bord des motifs peut être un problème pour obtenir des nanostructures de meilleure qualité. Cette rugosité peut être réduite en limitant la croissance des cristaux en utilisant une température de calcination plus basse. Ceci est particulièrement important pour la fabrication de nanostructure à haut rapport d'aspect avec une résolution plus élevée (motifs plus petits), comme le montre l'exemple qui suit.

2.2) Lithographie micellaire de copolymère à bloc

Pour confirmer l'intérêt de l'approche OACE, y compris pour la nanofabrication à des échelles inférieures à 20 nm , une nouvelle méthode de fabrication du masque de gravure est proposée en se basant sur le procédé de nanolithographie micellaire de copolymères à blocs comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Cette stratégie a déjà été développée pour obtenir des couches céramiques nanoporées pour oxydes métalliques tel que le TiO_2 ⁴⁴ mais n'a jamais été démontrée pour les oxydes de métaux nobles jusqu'à présent. Le procédé de fabrication est illustré sur la Figure 118(a).

Un copolymère à blocs PB-b-PEO (15600 g.mol^{-1} ; $\text{PB}_{112}\text{PEO}_{227}$) est d'abord dissous dans une solution hydroalcoolique en présence de RuCl_3 . Dans ces conditions expérimentales, le copolymère à blocs forme des micelles ayant un tête hydrophobe PB et une queue hydrophile PEO⁴⁵. Un film est ensuite obtenu sur le substrat de silicium par dip-coating à partir de cette solution. Les conditions de dépôt sont ajustées afin d'obtenir une monocouche de micelles entourées par le précurseur de Ru. Le film est chauffé à $250\text{ }^\circ\text{C}$ sous air afin de permettre la décomposition du copolymère à bloc PB-b-PEO⁴⁴ et la transformation des espèces $\text{Ru}(\text{Cl}_x\text{OH}_y)$ en espèces conductrices RuO_2 . Après recuit, le film de RuO_2 est composé de pores d'un diamètre de 20 nm et d'une périodicité d'environ 50 nm comme le montre les clichés MEB de la Figure 118(b). Afin de limiter la croissance des cristaux, la température de calcination a été optimisée. Un traitement thermique à $250\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 secondes s'est avéré être le meilleur compromis pour assurer la formation de RuO_2 de type métallique tout en conservant la nanostructuration de la surface. Comme le montrent les clichés MEB de la Figure 119, le recuit à des températures plus élevées ou pendant des durées plus longues conduit à une croissance cristalline et une perte progressive des nano-motifs.

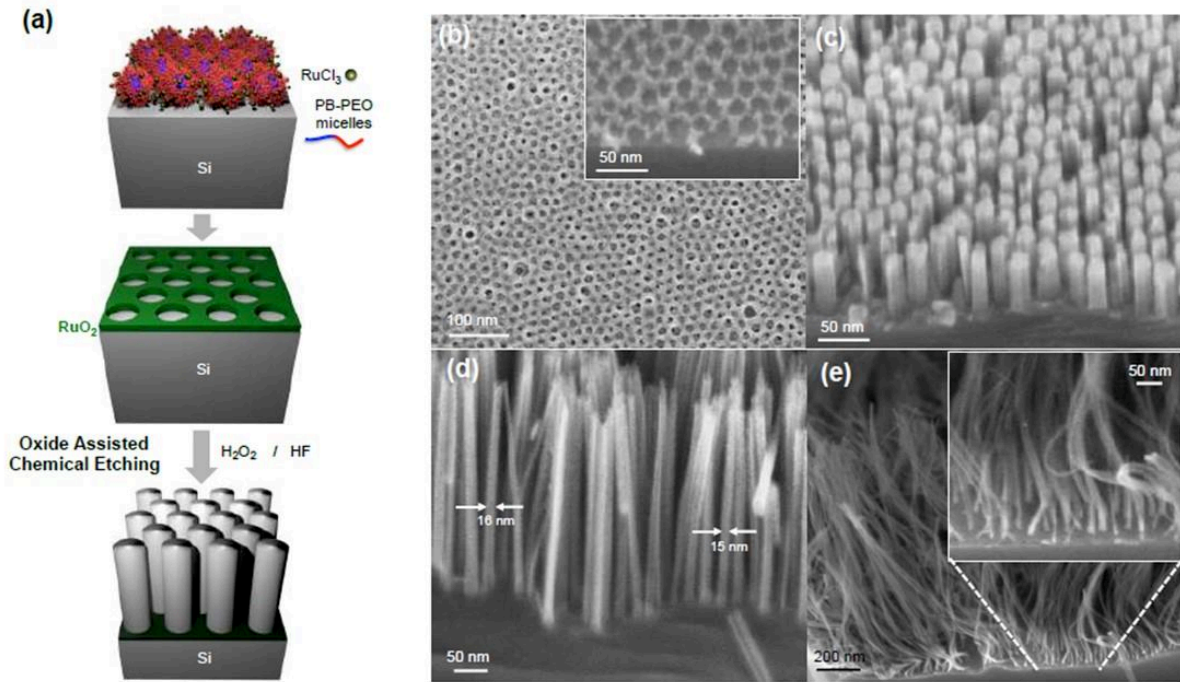


Figure 118: (a) Schéma du procédé de nanolithographie par lithographie micellaire de copolymère à blocs et gravure chimique assistée par oxyde; (b) Couche de RuO₂ structurée par un copolymère à blocs avant gravure chimique; (c)(d) et (e) nanofils de silicium (<20 nm) obtenus après 1, 5 et 30 minutes de gravure

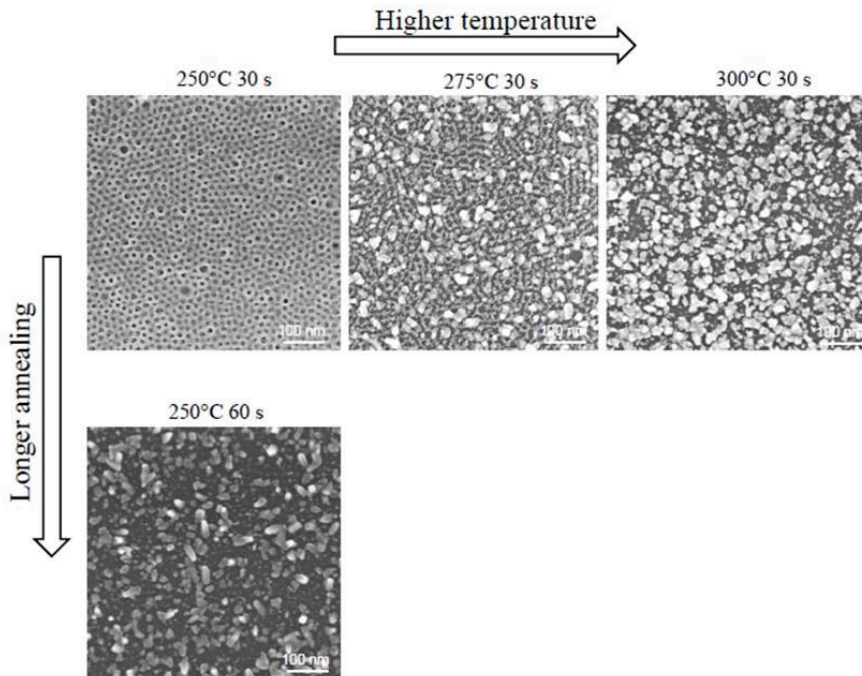


Figure 119: Clichés MEB d'un film de RuO₂ texturé à l'aide d'un copolymère à blocs calciné à différentes températures et différents temps de calcination.

Les clichés MEB de la Figure 118(c), (d) et (e) montrent les échantillons après une gravure chimique assistée par oxyde respectivement pendant 1, 5 et 30 minutes. Le processus de gravure permet l'obtention de nanofils de silicium de moins de 20 nm dont la longueur augmente de manière pseudo-linéaire en fonction du temps de gravure (Figure 123, Annexe).

Les nanofils de silicium obtenus après 30 minutes de gravure présentent des longueurs supérieures à 1,2 μm correspondant à un rapport d'aspect supérieur à 60. Comme le montre la Figure 123(Annexe), le taux de gravure du RuO_2 est plus élevé que celui de nanoparticules d'Ag déposé par un procédé conventionnel « electroless »¹⁰ dans les mêmes conditions expérimentales de gravure (composition, substrat). Bien que cette observation confirme l'efficacité du RuO_2 comme matériau de gravure, des études complémentaires seront nécessaires pour comparer le taux de gravure des oxydes par rapport aux métaux dans des conditions de gravure optimisées et avec une géométrie de masque similaire.

La gravure chimique assistée par oxyde (OACE) ne se limite pas seulement aux oxydes RuO_2 . En suivant les mêmes principes établis auparavant, d'autres oxydes utilisés comme électrocatalyseurs pourraient être envisagés. Parmi eux, IrO_2 est un des électrocatalyseurs les plus actifs et les plus stables pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER, oxygene evolution reaction). Les Figure 120(a et b) présentent la fabrication de réseaux de nanofils (< 20nm) obtenus par OACE à partir de nanomasques d' IrO_2 . Comme décrit précédemment, les masques ont été préparés par lithographie micellaire de copolymères à blocs en présence de IrCl_3 . Après le dépôt, un traitement thermique à 375 °C a été appliqué. En effet, la formation d'oxyde d'iridium se produit à des températures plus élevées que l'oxyde de ruthénium²³. Dans les Figure 120(a et b) nous pouvons également démontrer que la taille des nanofils peut être ajustée en utilisant la même méthode mais avec des copolymères à bloc PB-b-PEO de masses molaires plus élevées (75 500 g mol^{-1} ; $\text{PB}_{640}\text{PEO}_{989}$), ce qui permet d'obtenir des perforations et des nanofils de 60 nm (Figure 120 c et d).

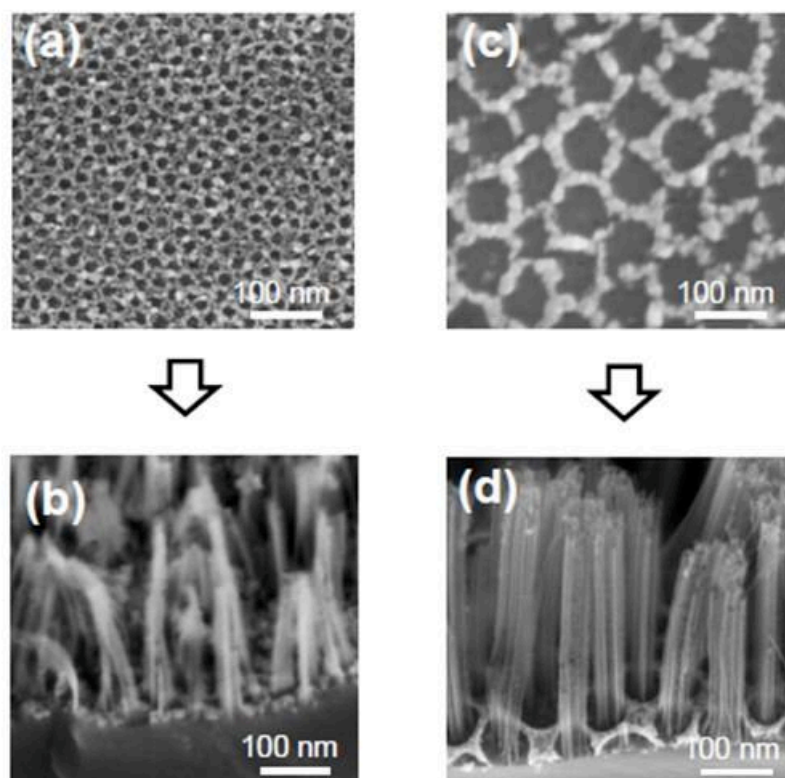


Figure 120: Clichés MEB (a) et (c) films IrO₂ nanoporeux obtenus à partir de copolymères de faibles et de plus fortes masses molaires; (b) et (d) nanofils obtenus après gravure de 5 min.

3) Conclusions et perspectives

En résumé, dans ce chapitre, nous avons démontré que les oxydes peuvent remplacer les catalyseurs métalliques dans la gravure chimique assistée par des métaux pour la nanofabrication de nanofils de silicium. Le concept a été démontré avec RuO₂ et IrO₂ dont la conductivité, la stabilité et les propriétés catalytiques sont déjà exploitées dans d'autres domaines tels que l'électrocatalyse. D'un point de vue applicatif, nous montrons ici que des oxydes nanostructurés peuvent être obtenus dans des conditions de chimie douce et directement texturés afin de fabriquer des masques catalytiques pour de la gravure à grande échelle.

La polyvalence de de cette approche a été démontrée en appliquant deux méthodes compatibles avec une structuration à grande échelle : la lithographie directe par nano-impression douce de films sol-gel et la lithographie micellaire à base de copolymère à blocs. En particulier, la fabrication de nanofils de silicium de taille < 20 nm a été réalisée par OACE. Par rapport au procédé MACE traditionnel, nos résultats sont comparables aux meilleurs exemples rapportés

dans la littérature en termes de résolution, mais en réduisant de moitié le nombre d'étapes de nanofabrication. Ce gain est illustré dans la Figure 121, en comparant notre approche avec un précédent procédé de nanofabrication pour préparer des nanofils de silicium (< 20 nm) par lithographie par copolymères à blocs couplée à la MACE⁴⁶.

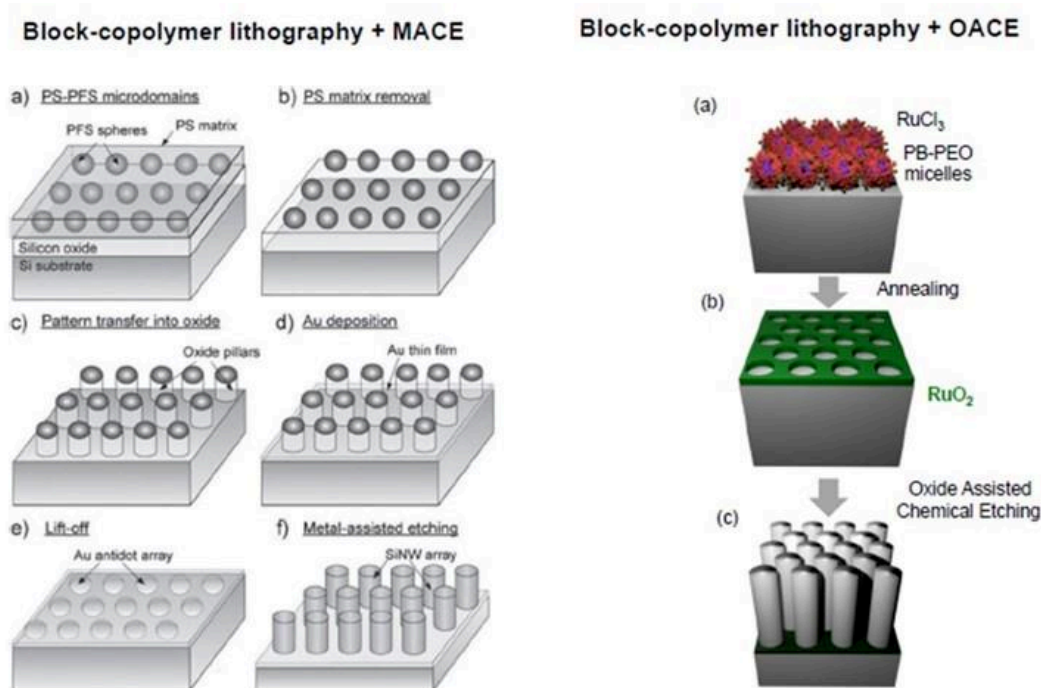


Figure 121: Comparaison entre les deux méthodes pour obtenir des nanofils de moins de 20 nm, à gauche par MACE et à droite par OACE.

En perspective, la préparation des couches catalytiques d'oxydes peut également être étendue à d'autres méthodes de dépôt (revêtement par spray ou spin-coating, impression par jet d'encre ou par rouleau) ou à d'autres technologies telles que l'électrodéposition ou le dépôt chimique en phase vapeur. Cette méthode pourrait également être étendue à d'autres oxydes ou oxydes multimétalliques dans lesquels la composition, la porosité, le dopage ou la cristallinité peuvent être modifiés pour contrôler la vitesse ou la qualité de la gravure. Plus généralement, ces résultats étendent le choix des compositions des catalyseurs ouvrant des perspectives intéressantes en termes de recherche fondamentale sur la gravure catalytique appliquée à la nanofabrication.

4) Partie expérimentale

4.1) Produits utilisés

Les précurseurs métalliques utilisées sont le Ruthenium (III) chloro hydrate ($\text{RuCl}_3, x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) et l'iridium chloro hydrate ($\text{IrCl}_3, x\text{H}_2\text{O}$, alfa Aesar). L'agent porogène utilisé est le poly(butadiène)-poly (oxyde d'éthylène) ($\text{Mn } 5600 \text{ g.mol}^{-1}$ PB et 10000 g.mol^{-1} PEO) (PB-b-PEO).

4.2) Nanoimpression douce

Fabrication du moule en PDMS

Les moules en silicium ont été fabriqués par e-beam lithography au C2N (coll. A. Cattoni), avec un faisceau d'électrons à 100 keV (Vistec 5000+), et par gravure ionique réactive. Une résine positive en PMMA A7 (495 PMMA A resist, solide : 7% dans l'anisole) a été appliquée par spin-coating sur le silicium puis a été cuite pendant 45 minutes à 160 °C. L'échantillon a ensuite été exposé à 10 nA avec une dose de $130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, puis développé pendant 45 secondes dans une solution de méthyl-isobutyl-cétone (MIBK) et d'isopropanol (mélange 1 :3). L'échantillon a été rincé dans de l'isopropanol puis séché doucement avec de l'azote. Le motif a été transféré par gravure ionique réactive en utilisant un mélange gazeux SF_6/CHF_3 .

Le traitement anti adhérent a été effectué en utilisant le 1H,1H,2H,2H Perfluoro-octyltriéthoxysilane (POTS) par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur. Une boîte de pétri en verre scellée contenant le moule en silicium et plusieurs gouttes de POTS a été chauffée dans un four à 120 °C pendant 1 heure pour permettre la réaction entre les groupes OH sur les surfaces du substrat en silicium et le POTS, puis maintenue à environ 150 °C pendant 2 heures afin d'éliminer les molécules de POTS n'ayant pas réagi. Un tampon bicouche en PDMS dur/PDMS a été reproduit, d'abord en appliquant par spin-coating une fine couche de PDMS dur sur le moule en silicium, puis en coulant par-dessus un mélange d'une solution à deux composants (1 :10) disponible dans le commerce (RTV 615 de GE). Le moule bicouche en PDMS dur/PDMS a été dégazé et puis placé au four à 60 °C pendant 48 heures. Enfin après avoir décollé le moule en PDMS du moule en silicium, le moule en PDMS a été traité au trichlorométhylsilane TMCS.

Impression

Le moule en PDMS est placé sous vide pendant 30 minutes. Le substrat de silicium est nettoyé avec une solution d'éthanol et un plasma d'oxygène. Le dépôt par dip-coating a été réalisé dans une chambre fermée à atmosphère contrôlée (humidité relative < 10% et à température ambiante). Dans un premier temps le substrat est immergé dans la solution contenant les précurseurs métallique et le copolymère. Le substrat est laissé immergé pendant trois secondes puis il est retiré à vitesse constante de 10 mm.s⁻¹. L'ensemble est maintenu dans l'enceinte fermé afin de permettre l'évaporation du solvant. Juste après le dépôt, le moule en PDMS est appliqué sur la surface du silicium, l'ensemble est placé dans une étuve à 130 °C pendant 5 minutes⁴⁷. Le moule est ensuite retiré et le film est calciné à 300 °C sous azote.

4.3) Lithographie copolymères à blocs

0,020 g d'agent porogène sont dissout dans un mélange éthanol/eau (7/1 m:m). Le tout est chauffé à 70 °C pendant 30 minutes afin de dissoudre plus efficacement le polymère. Lorsque celui-ci est totalement dissout, 0,122 g de précurseur métallique est ajouté et dissout. Le substrat de silicium est nettoyé avec de l'éthanol et un plasma d'oxygène. Le substrat est revêtu d'une solution d'iridium ou de ruthénium par dip-coating sous atmosphère contrôlée (humidité relative < 10%) et à vitesse constante de 0,7 mm/s. Cette faible vitesse permet l'obtention de monocouche de micelles. L'ensemble est calciné sous air à des températures comprises entre 200 et 300 °C.

4.4) Solution de gravure

La solution de gravure a été préparé en mélangeant 31,6 g d'eau, 0,326 g H₂O₂ et 8,3 mL de HF (48%). Les échantillons sont plongés dans cette solution pendant des temps différents. Après la gravure les échantillons sont nettoyés avec une solution d'éthanol.

5) ANNEXE

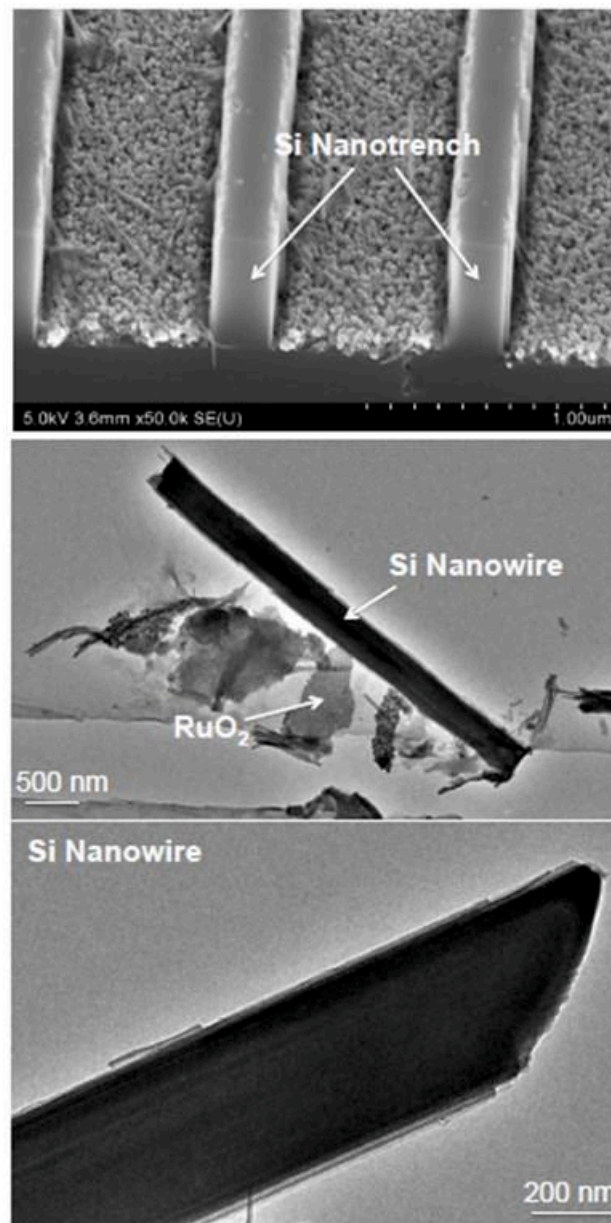


Figure 122: Cliché MEB nanomur de silicium (haut); clichés TEM d'un seul nanofil de silicium à différents grossissements (milieu et bas).

Etching rate

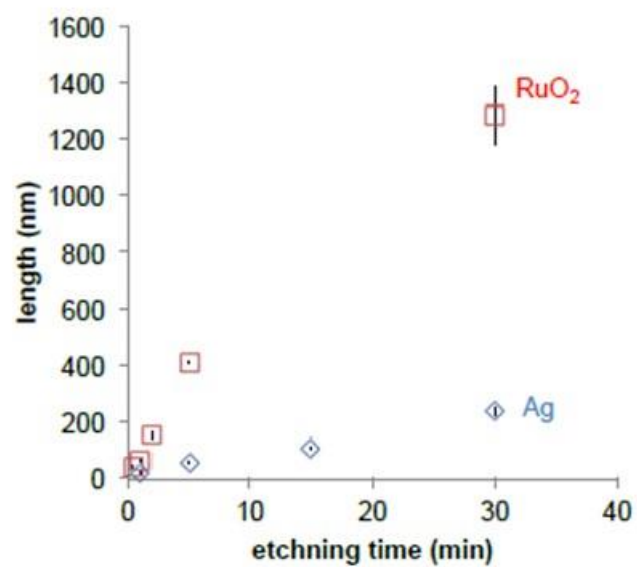


Figure 123: Évolution de la longueur des nanofils obtenus à partir d'un masque RuO₂ avec copolymères à blocs.

6) Références Bibliographiques

1. Gayrard, M. *et al.* Replacing Metals with Oxides in Metal-Assisted Chemical Etching Enables Direct Fabrication of Silicon Nanowires by Solution Processing. *Nano Lett.* **21**, 2310–2317 (2021).
2. Li, X. Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of characteristics and applications in photovoltaics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 71–81 (2012).
3. Narasimhan, V. K., Hymel, T. M., Lai, R. A. & Cui, Y. Hybrid Metal-Semiconductor Nanostructure for Ultrahigh Optical Absorption and Low Electrical Resistance at Optoelectronic Interfaces. *ACS Nano* **9**, 10590–10597 (2015).
4. Van Olmen, J. *et al.* 3D stacked IC demonstration using a through silicon via first approach. *IMAPS Int. Conf. Exhib. Device Packag. DPC 2012 - Conjunction with Glob. Bus. Counc. GBC 2012 Spring Conf.* 76–79 (2012).
5. Chan, C. K. *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31–35 (2008).
6. Peng, K. Q., Wang, X. & Lee, S. T. Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 1–4 (2009).
7. Romano, L. *et al.* Metal assisted chemical etching of silicon in the gas phase: A nanofabrication platform for X-ray optics. *Nanoscale Horizons* **5**, 869–879 (2020).
8. Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W. & Wong, C. P. Hierarchical silicon etched structures for controlled hydrophobicity/ superhydrophobicity. *Nano Lett.* **7**, 3388–3393 (2007).
9. Yamada, Y. M. A., Yuyama, Y., Sato, T., Fujikawa, S. & Uozumi, Y. A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions. *Angew. Chemie* **126**, 131–135 (2014).
10. Ko, D. H. *et al.* Superamphiphobic silicon-nanowire-embedded microsystem and in-contact flow performance of gas and liquid streams. *ACS Nano* **10**, 1156–1162 (2016).
11. Wu, B., Kumar, A. & Pamarthy, S. High aspect ratio silicon etch: A review. *J. Appl.*

- Phys.* **108**, (2010).
12. Faustini, M. *et al.* Self-assembled titanium calcium oxide nanopatterns as versatile reactive nanomasks for dry etching lithographic transfer with high selectivity. *Nanoscale* **5**, 984–990 (2013).
 13. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. & Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Adv. Mater.* **23**, 285–308 (2011).
 14. Li, X. & Bohn, W. Metal-assisted chemical etching in $\{H\}\{F\}/\text{normal}\{H\}_2/\text{normal}\{O\}_2$ produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2572 (2000).
 15. Lai, R. A., Hymel, T. M., Narasimhan, V. K. & Cui, Y. Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8875–8879 (2016).
 16. Faustini, M., Drisko, G. L., Boissiere, C. & Grosso, D. Liquid deposition approaches to self-assembled periodic nanomasks. *Scr. Mater.* **74**, 13–18 (2014).
 17. Cheung, H. Y. *et al.* Mechanistic characteristics of metal-assisted chemical etching in GaAs. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6903–6908 (2014).
 18. Kim, S. H., Mohseni, P. K., Song, Y., Ishihara, T. & Li, X. Inverse metal-assisted chemical etching produces smooth high aspect ratio InP nanostructures. *Nano Lett.* **15**, 641–648 (2015).
 19. Sharstniou, A., Niauzorau, S., Ferreira, P. M. & Azeredo, B. P. Electrochemical nanoimprinting of silicon. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116**, 10264–10269 (2019).
 20. Azeredo, B. P. *et al.* Direct Imprinting of Porous Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2929–2939 (2016).
 21. Kim, J., Lee, D. H., Kim, J. H. & Choi, S. H. Graphene-Assisted Chemical Etching of Silicon Using Anodic Aluminum Oxides as Patterning Templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 24242–24246 (2015).
 22. Kubota, W., Ishizuka, R., Utsunomiya, T., Ichii, T. & Sugimura, H. Chemical etching of

- silicon assisted by graphene oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, (2019).
23. Wilhelm, T. S. *et al.* Ordered Si Micropillar Arrays via Carbon-Nanotube-Assisted Chemical Etching for Applications Requiring Nonreflective Embedded Contacts. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 7819–7826 (2019).
 24. Kim, J. D. *et al.* CMOS-Compatible Catalyst for MacEtch: Titanium Nitride-Assisted Chemical Etching in Vapor phase for High Aspect Ratio Silicon Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 27371–27377 (2019).
 25. Suen, N. T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 337–365 (2017).
 26. Ardizzone, S., Fregonara, G. & Trasatti, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochim. Acta* **35**, 263–267 (1990).
 27. Han, S. Y. & Lee, J. L. Characteristics of Schottky contacts on n-type 4H-SiC using IrO₂ and RuO₂. *J. Appl. Phys.* **94**, 6159–6166 (2003).
 28. Kong, L. *et al.* Evidences for redox reaction driven charge transfer and mass transport in metal-assisted chemical etching of silicon. *Sci. Rep.* **6**, 1–13 (2016).
 29. Pourbaix, M. & Staehle, R. W. *Lectures on electrochemical corrosion. Electrochemical equilibria* (1973).
 30. Faustini, M. *et al.* Hierarchically Structured Ultraporous Iridium-Based Materials: A Novel Catalyst Architecture for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–11 (2019).
 31. Peron, J. *et al.* Hollow Iridium-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ECS Trans.* **80**, 1077–1084 (2017).
 32. Ortel, E., Reier, T., Strasser, P. & Kraehnert, R. Mesoporous IrO₂ films templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: Self-assembly, crystallization behavior, and electrocatalytic performance. *Chem. Mater.* **23**, 3201–3209 (2011).
 33. Mattos-Costa, F. I., De Lima-Neto, P., Machado, S. A. S. & Avaca, L. A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr₁₋

- TiO_2 coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochim. Acta* **44**, (1998).
34. Sassoey, C. *et al.* Block-copolymer-templated synthesis of electroactive RuO_2 -based mesoporous thin films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1922–1929 (2009).
35. Bindini, E. *et al.* The Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process To cite this version: HAL Id: hal-01549056 The Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process. (2017).
36. Louis, B., Krins, N., Faustini, M. & Grosso, D. Understanding crystallization of anatase into binary $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sol-gel optical thin films: An in situ thermal ellipsometry analysis. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3115–3122 (2011).
37. Chehadi, Z., Boissière, C., Chanéac, C. & Faustini, M. Nanoconfined water vapour as a probe to evaluate plasmonic heating. *Nanoscale* **12**, 13368–13376 (2020).
38. Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla Dos Santos, C. & Sasaki, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **72**, 385–390 (2016).
39. Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.* **47**, 1072–1079 (2015).
40. Li, R., Faustini, M., Boissière, C. & Grosso, D. Water capillary condensation effect on the photocatalytic activity of porous TiO_2 in air. *J. Phys. Chem. C* **118**, 17710–17716 (2014).
41. Li, R., Boudot, M., Boissière, C., Grosso, D. & Faustini, M. Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO_2 . *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 14093–14102 (2017).
42. Li, L., Liu, Y., Zhao, X., Lin, Z. & Wong, C. P. Uniform vertical trench etching on silicon with high aspect ratio by metal-assisted chemical etching using nanoporous catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 575–584 (2014).
43. Mallavarapu, A., Ajay, P. & Sreenivasan, S. V. Enabling Ultrahigh-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Using Precise Experiments for Detecting the Onset of Collapse. *Nano Lett.*

- (2020) doi:10.1021/acs.nanolett.0c02539.
44. Faustini, M. & Grosso, D. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *Comptes Rendus Chim.* **19**, 248–265 (2016).
 45. Faustini, M., Grenier, A., Naudin, G., Li, R. & Grosso, D. Ultraporous nanocrystalline TiO₂-based films: synthesis, patterning and application as anti-reflective, self-cleaning, superhydrophilic coatings. *Nanoscale* **7**, 19419–19425 (2015).
 46. Chang, S. W., Chuang, V. P., Boles, S. T., Ross, C. A. & Thompson, C. V. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2495–2500 (2009).
 47. Faustini, M. *et al.* Dynamic Shaping of Femtoliter Dew Droplets. *ACS Nano* **12**, 3243–3252 (2018).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'élaborer des couches nanostructurées de métaux nobles par des voies de chimie douce. Pour cette étude différents métaux ont été étudiés : le ruthénium, le rhodium, l'iridium et l'or. Le procédé « sol-gel » est largement utilisé pour la fabrication et la structuration à l'échelle nanométrique, de couches d'oxyde et de matériaux hybrides. En plus d'être un procédé basse température, ce procédé est compatible avec différentes techniques de texturation de couches minces comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 de ce manuscrit. À travers cette thèse nous avons pu élargir le domaine d'application de la chimie « sol-gel » en l'étendant à la structuration de métaux nobles. Pour ce faire nous avons mis en place différentes approches.

La première approche a consisté à obtenir une nanotexturation métallique en utilisant la chimie douce. Pour cette approche seuls le ruthénium, l'iridium et le rhodium ont été étudiés. Des expériences *in situ* nous ont permis d'émettre des hypothèses sur le mécanisme de réduction. En effet, les expériences GI-SAXS/GI-WAXS réalisées au synchrotron ont permis de montrer que ces métaux nobles pouvaient être réduits lorsqu'ils étaient en présence de PB-b-PEO sous atmosphère inerte. Le copolymère à blocs joue le rôle à la fois d'agent structurant et d'agent réducteur. Une étude ellipsométrique infrarouge sur un film de rhodium a permis de mettre en avant le mécanisme de réduction. Aussi, lors du traitement thermique la réduction se fait en deux étapes. La première étape consiste en la réduction du Rh(III) en Rh(I) par la formation d'un carbonyle. La seconde étape correspond à la réduction du Rh (I) en Rh (0) par le monoxyde de carbone. Pour des solutions ne contenant pas de PB-b-PEO, une calcination sous atmosphère réductrice est nécessaire pour obtenir un film métallique. De plus, il est possible de fabriquer des films nanostructurés métalliques par lithographie directe par nano-impression douce. Afin de prouver la polyvalence de notre approche nous avons aussi réalisé les mêmes expériences sur différents substrats (silicium, verre, polyimide). Enfin, nous avons pu utiliser nos matériaux à base de ruthénium comme catalyseur dans la production d'hydrogène et ils peuvent être intégrés dans des microréacteurs.

Nous avons aussi valorisé les oxydes de métaux nobles. Avec le même procédé que pour obtenir un métal, si le matériau est calciné sous air, on obtient l'oxyde métallique correspondant. Ces oxydes de métaux nobles peuvent être utilisés pour remplacer les catalyseurs métalliques dans la gravure chimique assistée par des métaux pour la fabrication de

nanofils de silicium. Ce procédé a été démontré pour les oxydes RuO_2 et IrO_2 . La polyvalence de cette approche a été démontrée en appliquant deux méthodes de structuration à haut débit et à faible coût : la lithographie directe par nano-impresion douce de films sol-gel et la lithographie micellaire à base de copolymère à blocs. En particulier, la fabrication de nanofils de silicium (< 20 nm) a été réalisée par OACE (Oxide Assisted Chemical Etching). Ceci correspondant, en termes de résolution, aux résultats actuels de la littérature obtenue par MACE (Metal Assisted Chemical Etching), mais en réduisant de moitié le nombre d'étapes permettant la nanofabrication. De plus, notre approche permet la fabrication de masque et de nanofils de silicium à partir de solutions et ne nécessite pas d'équipement particulier. Cette approche pourrait être étendue à d'autres oxydes ou à des oxydes multimétalliques. En adaptant la composition, la porosité, le dopage ou la cristallinité, la vitesse et la qualité de la gravure pourraient être ainsi améliorées.

Une approche alternative a été étudiée, celle de la réduction de précurseur métallique par la lumière avec la technique de Deep X-Ray lithography (DXRL). Pour cette approche nous avons pu réaliser des expériences au synchrotron Elettra (Triest, Italie). Nous avons pu ainsi étudier par analyses GI-WAXS/GI-SAXS l'évolution de la cristallinité et de la mésostructure de nos matériaux après les avoir exposés à différentes doses de rayons X. Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de conclure qu'il est possible de texturer une couche sol-gel à base de rhodium, iridium et ruthénium par DXRL. Cependant, il n'est pas possible d'obtenir directement une couche métallique en irradiant nos matériaux aux rayons X, une calcination sous atmosphère réductrice est en effet nécessaire. L'exposition aux rayons X engendre un changement de solubilité au sein des matériaux. Nous avons pu voir un changement de coloration à l'œil nu, Le développement des films exposés est une étape délicate et déterminante pour obtenir le matériau final. Nous avons pu constater qu'une exposition à une dose de 841 J/cm^2 et un développement dans l'éthanol semblent être le meilleur compris pour obtenir une texturation sur nos films de métaux nobles. Nous avons aussi étudié l'influence d'un agent réducteur (PB-b-PEO et F127) au sein du matériau. L'exposition aux rayons X provoque une décomposition du polymère conduisant à la perte de la mésostructure du matériau. La décomposition du polymère ne provoque pas dans ce cas de réduction au sein du matériau contrairement à l'approche par carboréduction.










Une seconde approche alternative était de réduire localement des particules d'or sur un substrat souple comme le PDMS activé de manière mécanique. Des premiers essais ont permis de montrer qu'il était possible de réduire de l'or sur du PDMS activé par arrachage mécanique.

Le PDMS a été activé par pelage sur différentes surfaces tels que le verre et le silicium. Une fois pelé, le PDMS est placé dans une solution contenant le sel d'or. Après plusieurs jours, une coloration rose typique de la réduction de l'or a été observé sur nos échantillons. Cette preuve nous a permis d'essayer une activation locale à l'aide d'une surface texturée. Pour se faire, nous avons utilisé les structures que nous avons pu obtenir par gravure chimique. L'étape limitante de cette approche réside dans la difficulté à coller et à décoller localement, nous n'avons pas pu ainsi obtenir les résultats espérés. En effet, l'accroche entre le PDMS et le silicium n'est pas suffisante pour générer la formation de radicaux à la surface et ainsi obtenir une réduction localisée. Par ailleurs, nous avons remarqué qu'à partir d'un PDMS moins réticulé, la réduction de l'or était possible à la surface du PDMS ; ce qui nous a permis d'émettre l'hypothèse suivante : le PDMS non réticulé peut servir de réservoir de réduction de l'or par la présence de groupements hydrure résiduels (Si-H). Aussi, nous nous sommes servis d'un PDMS réticulé contenant des « trous » que nous avons remplis par la suite de PDMS non réticulé. Nous avons placé l'ensemble dans une solution à base d'un sel d'or. Après un jour dans la solution, le PDMS est retiré puis nettoyé. Les résultats obtenus, encore qualitatifs, nous ont montré que cette approche fonctionne par la formation de nanoparticules d'or. Cette nouvelle piste semble la plus prometteuse pour obtenir une réduction localisée de nanoparticules d'or. Une étude plus approfondie est cependant encore nécessaire pour optimiser cette approche.

Bien entendu, de nombreuses questions restent en suspens. Notre approche basée sur la carboréduction est-elle généralisable à d'autres métaux ? Si oui, le mécanisme est-il identique ? Peut-on utiliser la Deep X-ray lithography pour réduire et texturer d'autres métaux ? Quel est le mécanisme qui se produit lors de l'exposition aux rayons X ? Une étude ellipsométrique couplé à l'infrarouge serait intéressante pour comprendre la modification de la couche sol-gel et des copolymères. Concernant la réduction directe sur substrat, peut-on réduire d'autres métaux que l'or et l'argent sur le PDMS ? Peut-on améliorer le pelage pour localiser la formation des radicaux à la surface du PDMS ? Quel est le mécanisme de réduction de l'or à la surface du PDMS ? etc.

Articles publiés

The origin of the high electrochemical activity of pseudo-amorphous iridium oxides

Marine Elmaalouf^{1,6}, Mateusz Odziomek^{2,6}, Silvia Duran³, Maxime Gayraud², Mounib Bahri ⁴, Cédric Tard ³, Andrea Zitolo ⁵, Benedikt Lassalle-Kaiser ⁵, Jean-Yves Piquemal¹, Ovidiu Ersen ⁴, Cédric Boissière², Clément Sanchez ², Marion Giraud ¹✉, Marco Faustini ²✉ & Jennifer Peron ¹✉

Combining high activity and stability, iridium oxide remains the gold standard material for the oxygen evolution reaction in acidic medium for green hydrogen production. The reasons for the higher electroactivity of amorphous iridium oxides compared to their crystalline counterpart is still the matter of an intense debate in the literature and, a comprehensive understanding is needed to optimize its use and allow for the development of water electrolysis. By producing iridium-based mixed oxides using aerosol, we are able to decouple the electronic processes from the structural transformation, i.e. Ir oxidation from IrO₂ crystallization, occurring upon calcination. Full characterization using in situ and ex situ X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy allows to unambiguously attribute their high electrochemical activity to structural features and rules out the iridium oxidation state as a critical parameter. This study indicates that short-range ordering, corresponding to sub-2nm crystal size for our samples, drives the activity independently of the initial oxidation state and composition of the calcined iridium oxides.

¹ITODYS, CNRS, UMR 7086, Université de Paris, Paris, France. ²Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, LCMCP, UMR 7574, Paris, France. ³Laboratoire de Chimie Moléculaire (LCM), CNRS, Ecole Polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, Palaiseau, France. ⁴IPCMS, CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France. ⁵Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, Gif-sur-Yvette, France. ⁶These authors contributed equally: Marine Elmaalouf, Mateusz Odziomek. ✉email: marion.giraud@u-paris.fr; marco.faustini@sorbonne-universite.fr; jennifer.peron@u-paris.fr

Hydrogen is expected to be a key player and to have a pivotal role in the future energy economy since, as an energy vector, it can be used as a fuel, but also as an efficient way to store energy at a very large scale.¹ The use of dihydrogen is however a sustainable solution for the environment only if H₂ is produced from abundant sustainable molecules such as water, using renewable energy sources such as the sun or wind. Among the water electrolysis technologies, Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers² are expected to play a key role in particular for the coupling with intermittent conversion systems. One of the limitations of this technology is the high overpotential required at the anode for the Oxygen Evolution Reaction (OER) which directly impacts the price of hydrogen. To date, the only OER catalyst combining sufficient activity and stability is iridium oxide. Iridium-based materials including non-noble metals to form mixed oxides^{3,4} or perovskites⁵ are frequently proposed in the literature with higher electrochemical activity compared to pure IrO₂. These materials are usually prone to rapid degradation often resulting from the non-noble metal leaching and this, very interestingly, can sometimes lead to increased performance because of the modification of the iridium oxide structure. For a long time, it has been experimentally observed that iridium oxide materials presenting an amorphous or poorly crystalline (pseudo-amorphous) character (electrochemically synthesized or thermally obtained at low temperature) are more active than their crystalline counterparts (obtained after calcination at a higher temperature), but usually it is at the expense of their stability. From a fundamental point of view, tremendous efforts are currently being done for a better understanding of the structure-activity relationships^{6–8} and the mechanisms of the electrochemical OER onto iridium oxide materials.^{9–11} The development of advanced characterization techniques gives insights on both the actual electrocatalytic sites, the electrochemical reaction pathways, and the electrochemical species behavior during the OER. In particular, operando characterizations including X-ray absorption spectroscopy (XAS)^{12–14} or near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy^{10,15} are being intensively developed for mechanistic investigations even if they can still lead to contradictory interpretations. Despite extensive studies, the origin of the higher activity of amorphous materials is also still a matter of strong debate. The presence of hydroxo groups coordinated to iridium at the surface of highly active catalysts has been established.^{16,17} On one hand, in recent papers, Strasser's group has proposed that the high activity of Ir-based material is related to the presence of Ir(III) or to a high OH concentration at the particles surface¹⁸. On the other hand, Willinger et al. have stressed the importance of a short-range order by preparing hollandite clusters stabilized by K⁺ ions.⁶ In the same trend, Sun et al. have proposed that a specific structural organization can lead to enhanced OER activity and have shown by DFT calculations that the distortion in IrO₆ geometry can optimize the binding strength between Ir-5d and O-2p¹⁹ and that increasing the lattice strain can increase the OER activity,^{20,21} similarly to Pt catalysts for fuel cells.²² Understanding the origin of iridium oxide activity and, in particular distinguishing the role of the oxidation state from the structural organization is of paramount importance since it also probably dictates the stability of the catalyst.²³

In typical IrO₂ synthesis starting from Ir³⁺ precursors, including solution synthesis or thermal treatment, the crystallization of the rutile structure occurs concomitantly with the oxidation of Ir(III) species into Ir(IV).²⁴ It is therefore very difficult if not impossible to decouple the oxidation of Ir species from the crystallization of the material, and it is thus not possible to discriminate unambiguously the impact of these factors on the electrochemical activity of the materials. We have recently

proposed an aerosol synthesis route for the preparation of highly porous noble-metals and noble-metal alloys²⁵ as well as noble-metal pure and mixed oxides.²⁶ Tuning the crystallinity of the IrO_x materials obtained through this method enables optimizing both activity and stability, and lead to materials outperforming many supported and non-supported Ir-based catalysts.²⁷ In this work, we are taking the advantage of the versatility of this green, cheap and scalable synthesis technique to prepare a large panel of porous iridium-non-noble metal mixed oxides and, in particular, iridium–molybdenum mixed oxides with tunable stoichiometry and crystallinity. By introducing molybdenum next to iridium into the structure, we are able to delay the crystallization of the materials while the oxidation of iridium (III) precursor into Ir (IV) occurs in the same temperature range as for pure iridium oxide. This unique behavior allows us to decouple the influence of the oxidation state from the structure of the material. Supported by a large set of techniques including surface XPS and bulk and operando XAS characterizations, we provide unambiguous evidence for the impact of the interatomic ordering onto the electrochemical activity of iridium-based materials towards the OER.

Results

Formation of iridium-based mixed oxides. The general strategy to obtain porous iridium-based mixed oxides is illustrated in Fig. 1a for the case of Mo. The catalysts are prepared by templated spray-drying synthesis, starting from solutions containing Ir³⁺ and Mo⁵⁺ chlorides precursors with controlled Ir/Mo ratio, and PMMA beads as templating agent. With respect to typical solution synthesis based on nucleation and growth, the preparation of materials by spray-drying enables quenching of a metastable phase during fast drying in which the metallic precursors are intimately mixed. After spray-drying, Ir_xMo_(1-x)Cl_y/PMMA nanocomposite microspheres are obtained with a Ir/Mo ratio depending on the composition of the initial solution. A subsequent heat-treatment in air between 400 and 800 °C allows for the removal of the PMMA template (between 350 and 400 °C), decomposition of the chlorides and depending on the calcination temperature, crystallization of the inorganic phase.²⁶ The resulting highly porous Ir-based mixed oxides structure is exemplified in the TEM micrograph in Fig. 1a. This strategy was also extended to prepare a series of iridium-based mixed oxides including Mn, Co, Ti, and Mo (Fig. S1). Depending on the annealing temperature and on the composition of the material, the crystallization of the mixed oxide can be controlled as we will discuss it extensively later on.²⁶ Surprisingly, the crystallization and crystallite growth occur at the same temperature for pure iridium oxide and all the studied mixed oxides (around 450 °C) except for those containing Mo in which the crystallization is delayed (Fig. S1). The peculiarity observed in the case of Ir_xMo_(1-x)O_x has driven us to pursue a deeper investigation of these materials. We have thus prepared a series of IrMo-based oxides with Mo contents of 10, 30, 50 and 70% annealed at different temperatures as well as pure IrO₂ obtained in the same conditions.

Morphology of the catalysts. SEM micrographs corresponding to IrO₂ and IrMo mixed oxides prepared with 10, 30 and 50% Mo illustrate this series of catalysts obtained after calcination at 500 °C. From 10 to 50% of Mo, SEM images show that the materials morphologies are very similar to pure IrO₂ and consist in porous microspheres with a broad size distribution, both features being characteristic of materials obtained by aerosol.²⁸ Each microsphere contains several cavities of ca. 250 nm which corresponds to the initial polymer beads diameter considering a slight contraction. However, while large nanocrystals can be observed on the surface of IrO₂ samples, no visible crystals are

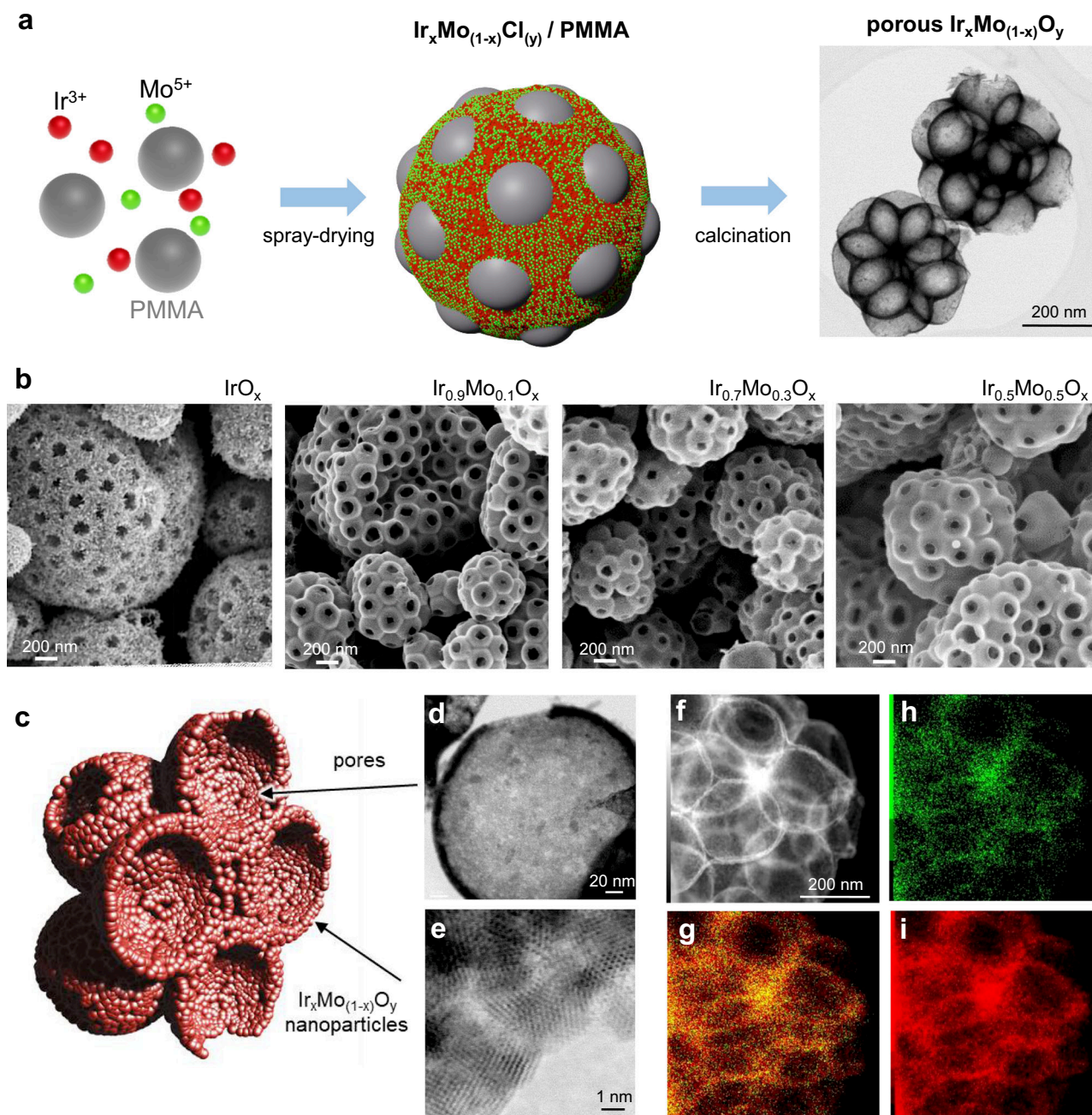


Fig. 1 Synthesis and morphology of the porous catalyst. **a** Schematic illustration of the synthetic process for the formation of porous $\text{Ir}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_y$ catalysts represented in the TEM micrograph (right side). **b** SEM micrographs sequence of IrO_x , $\text{Ir}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_x$, $\text{Ir}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_x$ and $\text{Ir}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$ porous catalysts obtained at 500 °C. **c** Illustration of the morphology of a typical nanocrystalline catalyst. **d** and **e** HR-TEM micrographs of a single pore and of nanocrystalline wall respectively. **f** STEM image and corresponding EDX analysis of catalysts containing 30% of Mo and calcined at 550 °C. **h** Mo L edge (green), **i** Ir M edge (red), and **g** overlapping of the two elements.

seen on $\text{Ir}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_x$ compounds and a rather smooth surface is observed.

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was then used to deeper investigate the nanostructure of mixed oxides catalysts. TEM micrograph in Fig. 1d represents a single pore of a catalyst prepared with 30 mol% Mo and calcined at 550 °C. The pore size is of ca. 250 nm. The walls of the porous microspheres are very thin, typically below 15 nm. For this sample, the HR-TEM micrograph in Fig. 1e highlights that the pores' walls are composed only of a few layers of sub-5 nm crystalline nanoparticles. The morphology of a typical mixed-oxide catalyst is thus illustrated in Fig. 1(c): the microspheres are highly porous

(typically 75% vol.²⁶) composed of an interconnected macroporosity with thin walls that can be amorphous or composed by randomly oriented nanocrystals depending on the calcination temperature. This morphology is ideally suited for fundamental studies. The high accessibility of the porosity and the thin walls lead to a maximization of the Ir-based material involved in the catalytic reactions. As discussed in the next section, this will allow probing both surface and core Ir-based materials by bulk-sensitive techniques. These samples have allowed us to investigate the influence of the calcination temperature and composition on the morphology, structure, and electrochemical properties of these OER catalysts and elucidate some fundamental aspects of

the evolution of electroactivity of iridium-based oxides upon calcination.

To confirm the formation of mixed-oxides nanocrystals, materials structure and composition were probed by XRD, XRF, and TEM-EDX, respectively. Selected diffractograms of Ir-Mo samples prepared with 10, 30, 50% Mo and calcined at 550 °C, as well as that of MoO₃ are reported in Fig. S2. From 10 to 50% Mo, one single phase is observed with peaks characteristic of rutile IrO₂-type structure (ICSD 98-008-4577). The sample prepared with 70% Mo (Fig. S3) is made of two phases: MoO₃ and Ir_{0.5}Mo_{0.5}O_x according to X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) analysis evidence large platelets containing only Mo and O along with the porous microspheres characteristic of Ir-Mo mixed oxides. For all the samples, the Mo content determined by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) corresponds very well to the initial stoichiometry of the precursors (Table S1). This is confirmed by TEM/EDX analysis of Ir_{0.7}Mo_{0.3}O₂ calcined at 550 °C which shows a homogeneous distribution of Ir and Mo throughout the microsphere pore walls (Fig. 1f–i). The formation of true iridium-molybdenum mixed oxides with a Mo content up to 50% is then achieved by the spray-drying method. In addition, as mentioned above, the presence of Mo delays the crystallization. This behaviour was probed by XRD for IrO₂ and all the IrMo mixed oxides prepared with 10, 30, and 50% Mo and calcined between 400 and 800 °C. As shown in Fig. S4, the crystallization temperature increases with the Mo content from 450 °C for pure IrO₂ to 550 °C for Ir_{0.5}Mo_{0.5}O_x.

Electrochemical activity of IrMo-mixed oxides. The activity toward the OER of IrMo-mixed compounds prepared with 10 to 50% Mo was then evaluated using a three-electrode set-up (see “Methods”). For each Mo content, the activity of the materials calcined at 400, 450, 500, 550, 600, and 800 °C was measured (Fig. S5) and the current density values recorded at 1.5 V are plotted vs. calcination temperature for each sample on Fig. 2a.

It is well known that for pure iridium oxide, the calcination temperature strongly influences its electrochemical performance, lower calcination temperature leading to more active materials but often at the expense of the stability. Confirming these observations, in the case of pure IrO₂ porous microspheres, we have shown that the most active catalysts were those calcined at 400 and 450 °C, higher calcination temperature lowering the performance.²⁶

Surprisingly, in the case of IrMo mixed materials, the highest performance does not systematically correspond to the lowest calcination temperature but it is shifted toward higher temperatures as the Mo content in the material increases. For most of samples, the Tafel slopes range from 70 and 90 mV/dec with a typical value of 70–74 for the most active materials of each series (SI6). The activities of the most active materials, i.e. obtained at the optimal calcination temperature, for each Mo content can be compared on the bar diagram reported in Fig. 2b. At the optimal calcination temperature, the activity of the various materials decreases with increasing Mo content, but the activity reported to the actual mass of iridium remains almost constant. This suggests that Mo does not affect the intrinsic activity of iridium but its presence modifies the temperature at which iridium oxide is the most active. Instead, the most active catalysts of each series are obtained around the temperature of crystallization, more amorphous or more crystalline catalysts of each series being systematically less active. The origin of the electroactivity of these pseudoamorphous (or less crystalline) materials can be attributed to several parameters that will be investigated in detail and discussed in the following sections.

Possible influence of Ir oxidation state. Previous literature suggested that the Ir oxidation state of the catalyst might play a crucial role on its activity.⁷ In order to verify the possible role of Ir oxidation state on the evolution of the activity of IrMo mixed oxides, we have probed the iridium surface oxidation state by XPS and followed the evolution of iridium bulk oxidation state analyzing the X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra both ex situ on pellets made with catalysts powder and in situ in a electrochemical cell under electrolysis conditions. In addition, we have followed the structural evolution of the materials and probed the local environment of iridium analyzing the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra.

We first analyzed the Ir oxidation state of the initial catalysts in Fig. 3a, the most electroactive materials for each composition are highlighted by the dotted-red line. Both from XPS measurements and XANES spectra analysis, we observe that the transition of iridium (III) into iridium (IV) occurs at the same temperature whatever the Mo content. In addition, iridium oxidation at the surface (XPS) and in the bulk (XANES) occurs quasi-simultaneously with a slight delay for a complete oxidation of the bulk (450 °C vs. 500 °C). The Ir XPS spectra recorded after calcination at various temperatures for each Mo content are

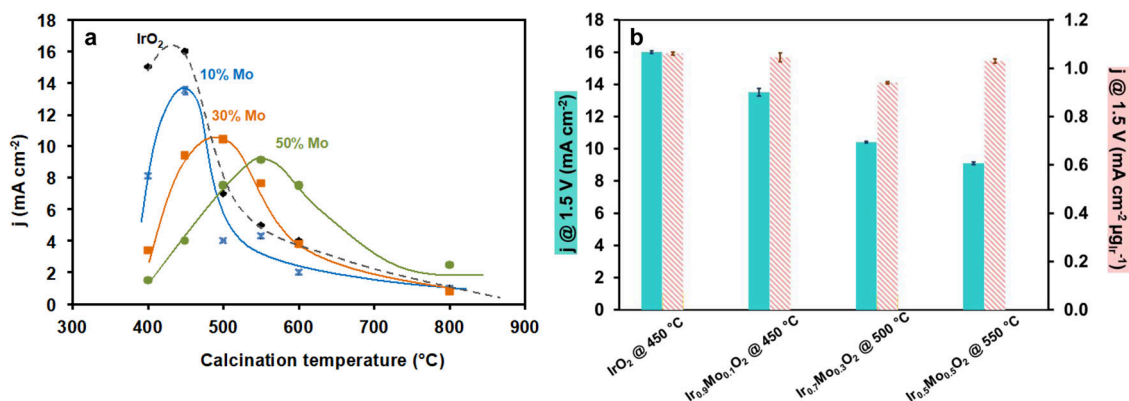


Fig. 2 Electrochemical activity of the materials. **a** Current densities values recorded at 1.5 V vs. NHE for pure IrO₂ (diamonds, black) samples prepared with 10% (crosses, blue), 30% (squares, orange), and 50% (circles, green) of Mo as a function of temperature of calcination—lines are guide for the eyes. SD error bars calculated from measurements performed on four different deposited inks are included and represented in black for each point; **b** Current density recorded at 1.5 V vs. NHE for each sample at the optimal calcination temperature. The current density is reported to the geometrical surface of the electrode (plain bars) or to the mass of iridium calculated using the stoichiometry of the mixed oxide (dashed bars). SD error bars included. Source data are provided as a data source file.

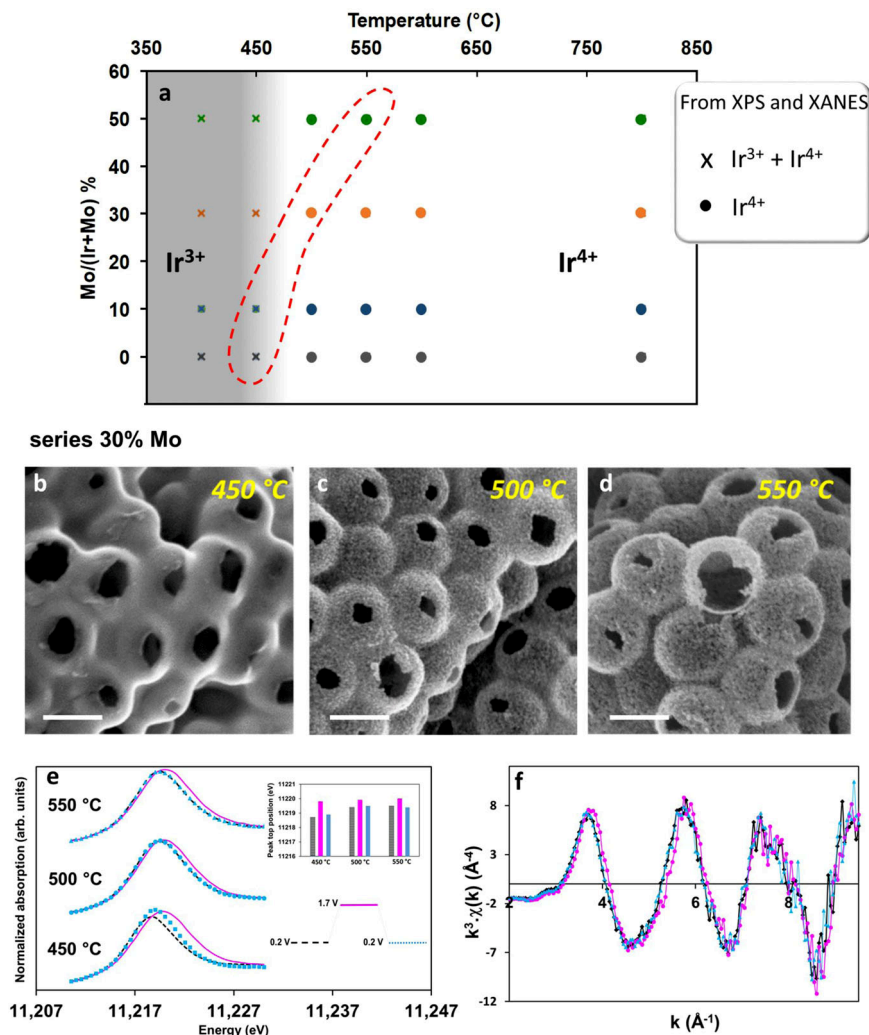


Fig. 3 Initial iridium oxidation state does not drive electrochemical activity. **a** Graph summarizing the main oxidation state observed from XPS spectra and XANES region spectra analysis for the different Mo content (theoretical %) as a function of calcination temperature. **b–d** SEM images of the series prepared with 30% Mo and calcined at 450 °C, 500 °C and 550 °C, scale bar 200 nm, and corresponding operando characterization at the Ir L₃-edge: **e** XANES spectra recorded at 0.2 V vs. NHE, 1.7 V vs. NHE and back to 0.2 V vs. NHE and the corresponding peak-top values; **f** Superposition of the EXAFS spectra of the 30% Mo series (calcined at 500 °C) at 0.2 V vs. NHE (black diamonds), 1.7 V vs. NHE (pink circles) and back to 0.2 V vs. NHE (blue triangles). Source data are provided as a data source file.

displayed in Fig. S7. The peaks characteristic of Ir 4f_{7/2} and 4f_{5/2} centered at 62.3 and 65.3 eV (typical of Ir(III)) at 400 °C shift to 61.7 and 64.7 eV (typical of Ir(IV)) at 450 °C and remain at the same position as the temperature increases. The transition from Ir(III) to Ir(IV) happening between 400 and 450 °C is accompanied by the decrease in the intensity of O 1s peak located at 531 eV (characteristic of O in metal-(OH) bonds) and the increase in the O 1s contribution located at 530 eV characteristic of metal–oxygen bond in oxides (Figure S8). It is noteworthy that the ratio of the M(OH)/MO peaks does not change significantly when increasing the calcination temperature. The transition from Ir(III) into Ir(IV) is also observed looking at the position of either the peak top position or the absorption edge value of the XANES spectra, but at a slightly higher temperature; a shift characteristic of Ir(IV) is observed at 500 °C and above (Figs. S9 and S10). The diffusion of the oxygen in the bulk of the particles for the complete oxidation of the materials is probably responsible for these slight differences. For all the samples, including pure IrO₂, we observe that iridium only exists as Ir(IV) above 500 °C, whereas the most active electrocatalysts containing 30 and 50% of molybdenum are those calcined at 500 °C and 550 °C,}

respectively. While we cannot exclude that the initial oxidation state of iridium, and especially the presence of Ir(III), (or a higher initial OH amount at the material surface) has an influence on the activity, these results suggest that this is not the predominant parameter to explain the origin of the most active electrocatalysts. The initial Ir oxidation state (measured ex situ) of the as-prepared catalysts is a very important parameter when designing a catalyst and it is routinely reported by the community working on synthesis of Ir-based materials for OER. However, it has been shown that the Ir oxidation state can increase at high potential,^{10,12,29} and one could argue that Ir oxidation state can evolve irreversibly during the OER, raising doubts about our conclusions on the minor role of the Ir oxidation state of the initial catalyst.

All the above mentioned discussion is based on the initial chemical and structural state of the Ir-based catalysts investigated by ex situ analysis. To gain a better understanding, we have performed in situ XAS experiments at Ir L₃-edge in an electrochemical cell and followed the evolution of both the oxidation state and the material structure during operando measurements for the series of catalysts prepared with 30% Mo

and calcined at different temperatures (450, 500, 550 °C). This series was chosen because all the materials have similar Mo content but different Ir initial oxidation state. The SEM micrographs of the three samples are shown in Fig. 3b–d. All the materials have similar morphology, but while the sample calcined at 450 °C is amorphous, the samples calcined at 500 and 550 °C exhibit crystalline pore's walls. As discussed above, the peculiar porous morphology with thin pore's wall enables maximizing the Ir atoms participating in the reaction. We have thus followed Ir oxidation state during OER by in situ XAS experiments.

XANES spectra of the materials recorded at various potential and corresponding peak top values are plotted on Fig. 3e. The initial XANES peak top positions measured in the electrochemical cell at 0.2 V vs. NHE confirmed ex situ measurements: the oxidation state is lower (corresponding to Ir(III) + Ir(IV)) for materials calcined at 450 °C and increases to Ir(IV) for materials calcined at 500 and 550 °C. At 1.7 V vs. NHE, under OER conditions, as expected, the oxidation state of all the materials increases. More importantly, whatever the initial oxidation state, all of them tend to have a similar oxidation state during OER (>Ir(IV)). This higher oxidation state (formally >+4) observed at high potential is in agreement with results from the literature where it has been shown that the Ir oxidation state can increase at high potential.^{10,12,29} Since the XAS experiment probes all the Ir atoms of the material, this significant increase in XANES peak top position is comparable to previous in situ studies¹² and is an additional evidence that the reaction is not occurring only at to outer surface of the micrometric spheres. Since the microspheres are highly porous, the catalytic reaction takes place also in the inner surface of the sphere. Coming back to 0.2 V vs. RHE, all the materials recover their initial oxidation state, meaning that OER conditions did not affect the electronic structure of the material permanently. To assess the material structure evolution during OER, we have analyzed the Ir EXAFS spectra of the most active material of the series (calcined at 500 °C) and recorded prior-to, during and after OER conditions (Fig. 3f). Although the data quality obtained operando allows to analyze *k*-values only up to 9 Å⁻¹, we can see that the spectra recorded prior-to and after OER perfectly overlap; this observation rules out a strong evolution of the local order around Ir or of the material structure in OER conditions over the course of the experiment. Indeed, considering the results of the in situ experiments, we can emphasize that whatever the initial oxidation state of our catalysts, during OER the Ir oxidation state increases toward similar values. This implies that the differences in electrochemical activity measured for the 30% Mo series (calcined at 450, 500 and 550 °C) do not depend on the oxidation state during OER. In addition, the reversibility of the process indicates that there is no major structural or chemical changes after OER. The experiments performed both ex situ and in situ indicate that the electroactivity trend shown in Fig. 2a cannot be correlated with initial iridium oxidation state, nor the one measured operando.

Possible influence of Mo and Cl. Since we are comparing pure iridium-based materials with iridium-molybdenum mixed compounds, we need to investigate as well a particular effect of Mo onto Ir electronic structure that could strongly impact Ir electronic structure and therefore the material performance. Similarly, since chloride precursors were used for both Ir and Mo, we have probed the chlorine content for each series of materials as a function of temperature and looked if a correlation between Cl and electrochemical activity of the materials could be found. As observed on Mo XPS spectra (Fig. S8), Mo chemical transformation occurs at the same temperature whatever the Mo content

in the material. For the three series of materials containing 10%, 30%, or 50% Mo, at 400 °C, Mo(VI) is observed at the materials surface and it is reduced into Mo(V) between 400 and 500 °C. It remains in the same oxidation state up to 600 °C, while at 800 °C, a small contribution of Mo(IV) is observed along with Mo(V) (Fig. S8). The overlapping of Ir XANES edges and peak top positions (Fig. S10), as well as Ir 4f peaks positions seen on XPS spectra of the samples with different compositions but calcined at a similar temperature, also rules out a strong electronic effect of Mo onto Ir. For all the samples prepared without Mo and with 10, 30, and 50% Mo we have calculated the average number of Cl and O in the coordination sphere of Ir from EXAFS spectra and determined the chlorine content as a function of the calcination temperature from XPS experiments; values are reported in Tables S2 and S3, respectively. Temperature-resolved Fourier transform (FT) of the Ir L₃-edge EXAFS spectra for pure Ir-sample and for the sample prepared with 30 and 50% Mo upon calcination are shown in Figure S11. Between 400 and 450 °C, the Ir-Cl peak at *R*' = 1.99 Å (uncorrected for phase shift) disappears concomitantly with the appearance of the characteristic Ir-O peak at *R*' = 1.65 Å.²⁵ From EXAFS fitting, at 400 °C, the average number of Cl neighbors is higher than the oxygen one (ca. 3.7 vs 2.1). At 450 °C, the trend reverses, and the number of O neighbor is predominant. It then reaches a constant value up to 800 °C. Whatever the Ir/Mo ratio, chloride content varies similarly. No distances characteristic of Ir-Cl bond are observed on EXAFS spectra above 450 °C. From XPS measurements, we also observe that Cl content strongly decreases from 400 °C to 450 °C (Table S3), and then reaches a constant value from 500 °C up to 800 °C of ca. 0.05 for the ratio Cl/(Ir+Mo). The main conclusion is that highly active materials are obtained around the crystallization temperature with and without Cl. The most active materials prepared without Mo and with 10% of Mo contain a rather high amount of residual chlorine. Inversely, the material prepared with 30 and 50% of Mo are converted into corresponding oxides (without Cl) at 500 °C, while most active materials are observed at 500 °C and 550 °C for these two series, respectively. Therefore, the presence of chlorinated species cannot be accounted for explaining the higher/lower activity of the catalysts.

Influence of surface area and crystallinity. Since chemical transformations occurring upon calcination cannot be accounted for the evolution of the electrochemical activity, we have looked at the material surface area and structure. XRD results are summarized in Fig. 4a where the crystallite size, determined from Rietveld refinement when possible, is depicted for each composition and each calcination temperature (XRD diffractograms of all the samples are given in Fig. S4). We first observe that the introduction of Mo into the mixed oxide delays the crystallization temperature and while the sample prepared with 10% Mo is already crystallized at 450 °C, typical peaks from the rutile structure only appear at 550 °C for the sample prepared with 50% Mo. The other important observation is that for the same calcination temperature, smaller crystallites (broader peaks) are obtained with higher Mo content (Fig. S2). This is observed in the whole range of temperature studied, and this decrease is more pronounced as the Mo content in the mixed oxide increases. At 600 °C, the crystallite size is of 15.8 nm for pure IrO₂, 6.5 nm with 10% of Mo, 4.5 nm with 30% of Mo, and of only 2.5 nm for the sample prepared with 50% of Mo. The position of the (110) peak shifts towards low 2θ values as the Mo content increases in the IrMo-mixed oxide while the (011) peak shifts toward higher 2θ. This is indicative of an increase in the *a* unit-cell parameter and a concomitant decrease in the *c* parameter as illustrated in Fig. S12.

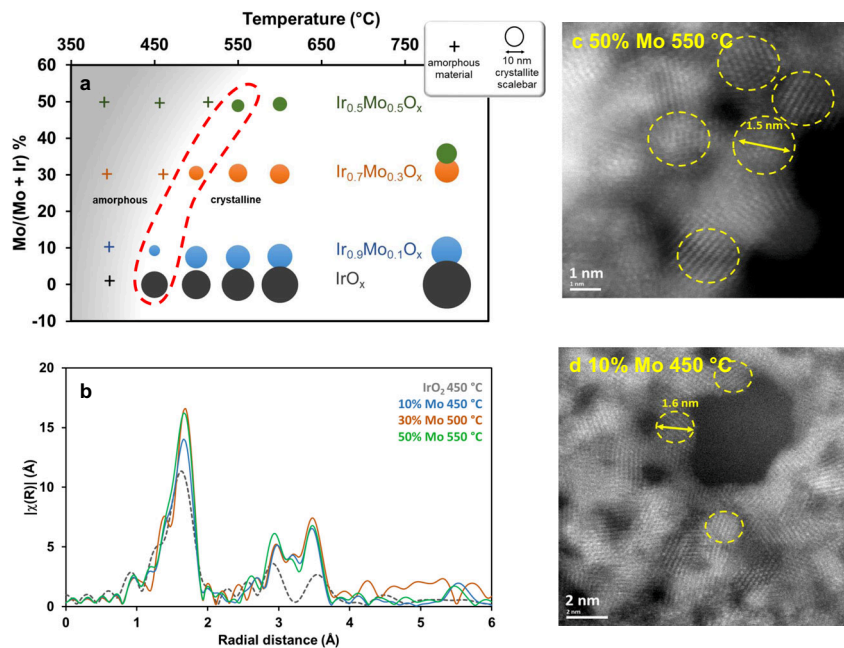


Fig. 4 Most active materials present similar structural features. **a** Graph summarizing X-Ray Diffractograms analysis and chemical composition determined by EDXRF: amorphous samples are labeled with crosses (+), crystalline samples are marked with plain circles (●) and the circle diameter is proportional to the crystallite size determined by Rietveld analysis, the position of each symbol in the y axis corresponds to the Mo content determined from EDXRF analysis. The most electroactive materials for each composition are highlighted by the dotted-red line. **b** Superposition of the FT-EXAFS spectra recorded for the most electrochemically active materials of each Mo content i.e. pure IrO_2 calcined at 450 °C, $\text{Ir}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_x$ calcined at 450 °C, $\text{Ir}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_x$ calcined at 500 °C and $\text{Ir}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$ at 550 °C. STEM-HAADF images of the samples prepared with **c** 50% Mo calcined at 550 °C and **d** 10% Mo calcined at 450 °C. Source data are provided as a data source file.

From the peak width, we can see that the particles initially grow along the *c* direction and since the *c* parameter is smaller than *a*, the particles present a rather isotropic shape as confirmed by TEM micrographs (Fig. 4c, d). As a consequence, the morphology of the $\text{Ir}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_y$ particles differs drastically from that of pure IrO_2 (Fig. S11). While pure IrO_2 crystallizes into strongly anisotropic structures (typically nanoneedles),²⁶ isotropic nanoparticles compose the walls of the porous microspheres obtained with Ir-Mo mixed oxides. Within each series containing Mo, *a* and *c* parameters only weakly vary with temperature (Table S4). This also suggests that no variation in lattice strain is expected with the temperature for the materials with the same composition.²⁰

Looking at the area highlighted by the red-dotted line in Fig. 4a, we observe that the most active materials present similar structural features. For each composition, the most active material is not amorphous but it is the one presenting the smallest crystallite size (along the separation line between amorphous and crystalline materials). In this area, with such small particles and very broad peaks, a better insight of local order around iridium atoms can be obtained by analyzing EXAFS spectra at different stages of the formation of the materials. Temperature-resolved Fourier transform (FT) of the Ir L_{3-} edge EXAFS spectra for pure Ir-sample, samples prepared with 30 and 50% Mo upon calcination are shown in Fig. S11. For all the materials, as mentioned above, between 400 and 450 °C, the Ir-Cl peak disappears concomitantly with the appearance of the characteristic Ir-O peak.²⁵ As the temperature increases, the peaks characteristic of Ir-Ir interaction appear at $R' = 2.91$ Å and 3.55 Å and grow as the calcination temperature increases due to the crystallization of the material.^{16,30,31} However, this peak, characteristic of Ir-Ir interaction, appears at different temperatures depending on the Mo content. As the Mo content increases, the temperature at which the peak appears increases. For the

sample prepared with 50% of Mo, below 550 °C (optimal calcination temperature), only the peak corresponding to the first shell of oxygen atoms is visible, which is characteristic of an amorphous structure. Above this optimal temperature, two peaks characteristic of Ir-M (*M* = Ir, Mo) interactions (observed at 2.97 and 3.60 Å) increase in intensity which indicates a longer-range ordering. The presence of the additional peak at 3.11 Å, not observed for pure IrO_2 , strongly supports the other analyses on the presence of Mo in the rutile lattice of Ir-based oxide. Figure 4b displays the FT-EXAFS spectra of the most active catalysts for each Mo content (i.e., the optimal calcination temperature for each Ir/Mo ratio). Importantly, all the spectra, including the one for the most active pure iridium oxide calcined at 450 °C, present strikingly similar features i.e. no peaks typical for long-range ordering and the intensity of second and higher shells peaks much lower than that observed for bulk with respect to the intensity of the first-neighbors peak. As observed and calculated for metals,³² this strongly indicates that the clusters of IrO_x are so small that the average number of neighbors of M absorbers in the second shell differs drastically from the expected values in bulk crystalline IrO_2 . HR-TEM analysis was performed on the most active materials prepared with 10 and 50% of Mo and calcined at 450 °C and 550 °C, respectively (Fig. 4c, d). In both cases, small crystalline domains below 2 nm can be observed which confirms the structural similarities between the most active materials, regardless of the composition.

To get a better insight on the evolution of the materials, physisorption measurements were performed for each sample. Since the ECSA cannot be determined reliably for Ir-based oxides (not shaped as model films), BET surface area was determined. The evolution of specific surface by BET is a good indicator to verify whether the increase or decrease of activity can be due to an evolution of surface area of the material. It is also worth reminding that the Ir/Mo ratio in the surface and in the

bulk is similar, ruling out a possible Ir segregation on the surface. Data are presented in Fig. S14. In each series, we observe that the surface area increases until the crystallization temperature is reached. Indeed the beginning of the crystallization corresponds to formation of small nanoparticles characterized by a high surface area. Increasing the calcination temperature leads to crystal growth that is usually accompanied by a decrease of surface area. This decrease is clearly observed for the series prepared without Mo and with 10% Mo characterized by larger crystal sizes. However, the surface area of materials prepared with 30 and 50% does not vary and stabilize at ca. $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; this is probably due to the formation of mesopores within the walls (BET isotherms in Fig. S15) which counterbalances the decrease in surface area that should be observed due to particle growth. While it is not straightforward to establish a direct correlation, the increase of the activity between amorphous and crystalline materials could be attributed to an increase in surface area. On the other hand, the decrease in activity observed between very small crystallites and larger ones unlikely depends on surface area that remains almost constant for higher Mo content showing small particle sizes.

Discussion

As shown above, the most active materials of each series (calcined at higher temperature for higher Mo content) present different iridium and molybdenum oxidation states but similar structural features. These results show that the electrochemical activity of the material is independent on the initial Ir oxidation state. The in situ experiment is also strengthening our conclusion on the predominant role of the structure to explain the trend of the electrochemical activity of the samples since all the materials present similar oxidation state in OER conditions.

In addition, the most active materials are not fully amorphous, their X-ray diffractograms present broad peaks indicative of the presence of very small crystallites, and optimal intensity of peaks characteristics of Ir-Ir distances are observed in the FT-EXAFS spectra. It is very important to point out that for pure iridium oxide, this degree of structural order (ultra-small crystallite size) is usually reached upon calcination at the temperature corresponding to the transition of Ir(III) into Ir(IV) making it is almost impossible to disentangle the effects of the structure from that of the oxidation state ones. In line with work of Guan et al.³³ we show that ultrasmall IrO_2 nanoparticles (below 2 nm) show the highest activity. The peculiar crystallization mode of IrMo mixed oxides compared to pure IrO_2 or other mixed oxides allows decoupling oxidation and crystallization processes occurring upon calcination, therefore discriminating the influence of these different parameters onto the electrochemical activity of the materials. In light of these results, this paper is much in favor of the influence of a particular structural organization and a short-range order to account for the high activity of iridium oxides calcined at low temperature than of the impact of iridium oxidation state.

Regarding the structure, we observed that the highest electrochemical activity is obtained for the smallest crystallites in each series. This cannot only be related to an increase in surface area. Combining isotope labeling and atom probe tomography, Schweinar et al. have shown recently that during OER, even in the case of rutile IrO_2 , O atoms could be exchanged between the oxide lattice and water down to 2.5 nm below the surface, and this depth could be even higher in the case of amorphous materials.³⁴ If this is the case, this would mean that for ultrasmall particles, all the atoms could participate in the catalytic reaction, making surface area a less relevant parameter. However, recent results from the literature suggest the importance of the short-range

order as reported by Willinger et al. for K-IrO_x materials.⁶ This assumption is also supported by comparing our findings with EXAFS spectra reported in the literature,^{16,35} and this despite various synthesis procedures or even different types of materials. For instance, Gao et al. recently reported highly active Li-IrO_x “amorphous” materials, for which the EXAFS spectra show features very similar to our most active materials, i.e. indeed no long range order but a weak signal for short range Ir-Ir distance.³⁵ Abbott et al.¹⁶ also reported very active iridium oxide synthesized at 350°C from $\text{Ir}(\text{acac})_3$ using a modified Adams fusion method, consisting of $1.7 \pm 0.4 \text{ nm}$ particles with a specific surface area of $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the corresponding EXAFS spectrum is also very similar to those presented in Fig. 4b. This short-range order could also account for the enhanced activity observed in “leached-mixed oxides”. For instance, Reier et al. proposed that Ni leaching from IrNi-mixed oxides acts as promoters for the formation of reactive OH groups, reducing at the same time the quantity of inactive oxide surface termination.¹⁷ They hence attributed the high activity to the high number of OH groups. Actually, the proposed scheme for the resulting surface considers small metal oxide clusters with an increased number of edges and corner atoms, very similar to what we currently propose.

In conclusion, using aerosol synthesis, we have been able to obtain a wide range of binary iridium-based metal oxides with tunable stoichiometry and crystallinity. Among them, IrMo-mixed oxides present a unique behavior, which allows decoupling oxidation from crystallization processes occurring upon calcination. A wide range of characterization techniques, including operando XAS, were used for a systematic analysis of the materials structure and chemical composition as a function of composition and calcination temperature. Using these data, we unambiguously evidenced the role of the material structure on its OER electrochemical activity, whatever its initial oxidation state. We, therefore, propose that the high electrochemical activity of iridium-based oxides calcined at low temperature is unlikely due to the iridium oxidation state, but rather strongly depends on the material structure. In addition, within crystalline materials, we show that smallest particles lead to increased activity. Besides these important findings, this study showcases that aerosol synthesis combined with controlled thermal treatment represents an ideal playground for material synthesis with tunable composition and offers promising perspectives in terms of applications as well as fundamental studies in the field of electrocatalysis.

Methods

Chemicals. $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (98%) was purchased from Alfa-Aesar and $\text{MoCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (98%) from Sigma-Aldrich. PMMA beads were synthesized by radical polymerization from methyl methacrylate following the protocol described in ref. ^{11,36} wt% dispersion of 300 nm PMMA beads in water was used for the hybrid materials preparation. Commercial iridium (IV) oxide, Premion[®], 99.99% (metals basis) and Ir were purchased from Alfa-Aesar.

Catalyst preparation. In a typical synthesis, $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MoCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2.77 mmol of Ir+Mo) mixture was dissolved in water (27 ml) under stirring over 30 min. The 5.5 g of 11 wt% polymer dispersion was then added to the metal-containing solution to obtain a final polymer/metal precursor ratio of 0.22 g/mmol. After 10 min stirring, the solution was spray-dried with a B-290 atomizer from Büchi. The spray-dryer parameters were set as follows: input temperature: 220°C , pump flow: 5 ml min^{-1} . The recovered powder was then calcined at a temperature comprised between 400 and 800°C for 15 min under static air. The temperature ramp from ambient to the desired temperature was of 2°C min^{-1} .

Scanning electron microscopy (SEM). SEM-FEG images were obtained using a Zeiss SUPRA 40 FESEM, operating at 5 kV.

Transmission electron microscopy (TEM). TEM analyses in the TEM and scanning TEM (STEM) modes were carried out using a JEOL 2100 FEG S/TEM microscope operated at 200 kV equipped with a spherical aberration probe corrector. Before analysis, the samples were dispersed in ethanol and deposited on a

holey carbon-coated TEM grid. In STEM, the images were recorded using a high-angular annular dark field (HAADF) detector with inner and outer diameters of about 73 and 194 mrad. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy mapping was performed using a JEOL Silicon Drift Detector (DrySD60GV, sensor size 60 mm²) with a solid angle of ~0.6 srad.

X-ray diffraction (XRD). XRD measurements were carried out using a Panalytical X'pert pro diffractometer equipped with a Co anode ($\lambda_{K\alpha} = 1.79031 \text{ \AA}$) and a multichannel X'celerator detector. All the diffractograms were fitted via MAUD program (Material Analysis Using Diffraction), a general X-ray diffraction program based mainly on the Rietveld refinement method,³⁷ and allowing determination of *a* and *c* parameters as well as the calculated crystallites sizes for each diffraction peak.

Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Elemental analyses of the powders were conducted by EDXRF using an epsilon 3XL spectrometer from Panalytical equipped with a silver X-ray tube. The calibration was performed by depositing a mass in the range 5–20 μg of the standard solution of each element on a polycarbonate membrane. The same conditions were adopted for all samples. The detection limits for Ru and Ir were determined to be 3.7 and 12 ng, respectively.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS spectra were recorded using a K-Alpha+ spectrometer from ThermoFisher Scientific, fitted with a microfocused, monochromatic Al K_{α} X-ray source ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$; spot size = 400 μm). The pass energy was set at 150 and 40 eV for the survey and the narrow regions, respectively. Spectral calibration was determined by setting the main C1s (C–C, C–H) component at 285 eV.

Physisorption. Physisorption studies were performed with N₂ at 77 K using a Belsorp-max apparatus from MicrotracBEL. Before analysis, the samples were outgassed at 423 K for 12 h under 0.1 Pa. The BET processing was carried out in the relative pressure range 0.05–0.25.

Electrochemical characterization (OER protocol). The potentiostat used for cyclic voltammetry was an Autolab PGSTAT 12, and ohmic drop was compensated in all cases (typically 30 Ω). The working electrode was a 5 mm diameter glassy carbon rotating disk electrode (Pine Instrument), carefully polished and ultrasonically rinsed in absolute ethanol before use. The counter electrode was a platinum wire and the reference electrode an aqueous saturated calomel electrode. All experiments were carried out in air at 10 mV/s and at a rotating rate of 1600 rpm. A 0.05 mol L⁻¹ sulfuric acid solution (sulfuric acid, 0.1 N standardized solution, Alfa Aesar) was used as supporting electrolyte. From a mixture of 1 mg of synthesized material or iridium oxide (99.99%, Alfa Aesar), 2 mg of carbon Vulcan XC72R (Cabot), 250 μL of NaFon solution (5% w/w, Alfa Aesar), and 250 μL of deionized water (0.059 $\mu\text{S cm}^{-2}$), 8 μL of this suspension were deposited on the electrode surface, which was then dried in air and left for 30 min at 60 °C in an oven. Catalysts were then submitted to 50 cycles between -0.2 and 1.2 V at 200 mV s⁻¹, and the 50th forward scan recorded at 10 mV/s in 0.05 M H₂SO₄ is presented.

X-ray absorption spectroscopy (XAS). Ir L₃-edge X-ray absorption spectra were collected in transmission mode at the SAMBA beamline (Synchrotron SOLEIL) at a ring energy of 2.75 GeV and a nominal current of 500 mA. The energy was monochromatized using a sagittally focusing Si 220 monochromator and two Pd-coated mirrors that were used to remove X-rays harmonics. Each sample was dispersed in boron nitride with a 16 wt% proportion (to get a suitable Ir L₃-edge jump) and the resulting powders were processed as 3 mm diameter pellets. Data reduction and analysis was performed using the Athena software.³⁸ The XAS data were binned, summed, and normalized using Athena, a program in the IFFFIT package.³⁸ The absorption edge E_0 was measured as the first inflection point in the derivative spectrum and calibrated vs. an Ir foil. The XANES and EXAFS spectra were normalized from 42 to 115 eV below the edge and 150 to 1470 eV above the edge, respectively.

Operando XAS. Ir L₃-edge X-ray absorption spectra were collected in fluorescence mode at the SAMBA beamline (Synchrotron SOLEIL, see characteristics below). Cyclic voltammograms and constant potential electrolysis procedures were performed using a Bio-logic SP-300 potentiostat, connected to a custom-made electrochemical cell suitable for in situ/operando XAS measurements. The cell is made of a single, square-shaped glass compartment (3 × 3 cm), fitted at the top with a cylindrical screw cap (4.5 cm inner diameter). A hole is made in one of the walls of the square part containing the electrolyte. A glassy carbon plate (500 μm thickness) working electrode was fixed with glue from the outside in front of the hole in the electrochemical cell wall. The actual working electrode surface in contact with the electrolyte was ca. 0.5 cm² ($R = 0.4 \text{ cm}$). A plastic disk was fitted in between the screw cap and the cell top entrance, with holes to allow other electrodes. The counter electrode was a Pt mesh inserted in a glass compartment in contact with the electrochemical solution through a fritted glass. The reference electrode was an

Ag/AgCl ($E = +0.2 \text{ V}$ vs. NHE) electrode. The incoming photon intensity was monitored using a N₂/He-filled ionization chamber. In situ/operando XAS data were collected as fluorescence excitation spectra using a 36-pixels Ge detector (Canberra) with a 45° outgoing angle. Constant electrochemical potentials were applied to the working electrode for 5 min before the accumulation of XAS spectra. Each spectrum was accumulated in 10 min. For 20 min, during which time the potential was kept constant. The absorption edge E_0 was measured as the first inflection point in the derivative spectrum and calibrated vs. an Ir foil. The XANES and EXAFS spectra were normalized from 30 to 93 eV below the edge and 96 to 554 eV above the edge, respectively. For all XAS experiments (ex situ and in situ), uncertainties on energy values were estimated to be ca. $\pm 0.25 \text{ eV}$.

Data availability

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request. Source data are provided with this paper.

Received: 8 September 2020; Accepted: 2 June 2021;

Published online: 24 June 2021

References

- Staffell, I. et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* **12**, 463–491, <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E> (2019).
- Bessarabov, D., Wang, H., Li, H. & Zhao, N. PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. (CRC Press, 2016).
- Kim, Y.-T. et al. Balancing activity, stability and conductivity of nanoporous core-shell iridium/iridium oxide oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **8**, 1–8, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01734-7> (2017).
- Nong, H. N., Gan, L., Willinger, E., Teschner, D. & Strasser, P. IrOx core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting. *Chem. Sci.* **5**, 2955–2963, <https://doi.org/10.1039/c4sc01065e> (2014).
- Strickler, A. L., Higgins, D. & Jaramillo, T. F. Crystalline strontium iridate particle catalysts for enhanced oxygen evolution in acid. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 5490–5498, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00658> (2019).
- Willinger, E., Massué, C., Schlögl, R. & Willinger, M.-G. Identifying key structural features of IrOx water splitting catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12093–12101, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07079> (2017).
- Spöri, C. et al. Experimental activity descriptors for iridium-based catalysts for the electrochemical oxygen evolution reaction (OER). *ACS Catal.* **9**, 6653–6663, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00648> (2019).
- Naito, T., Shinagawa, T., Nishimoto, T. & Takanabe, K. Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide. *Inorg. Chem. Front.* <https://doi.org/10.1039/D0QI01465F> (2021).
- Pfeifer, V. et al. In situ observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **8**, 2143–2149, <https://doi.org/10.1039/C6SC04622C> (2017).
- Saveleva, V. A. et al. Operando evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3154–3160, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00810> (2018).
- Grimaud, A. et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyze oxygen evolution. *Nat. Chem.* **9**, 457–465, <https://doi.org/10.1038/nchem.2695> (2017).
- Nong, H. N. et al. A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiOx core-shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-0153-y> (2018).
- Minguzzi, A. et al. Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts. *Chem. Sci.* **5**, 3591, <https://doi.org/10.1039/c4sc00975d> (2014).
- Minguzzi, A. et al. Easy accommodation of different oxidation states in iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. *ACS Catal.* **5**, 5104–5115, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01281> (2015).
- Sanchez Casalongue, H. G. et al. In situ observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7169–7172, <https://doi.org/10.1002/anie.201402311> (2014).
- Abbott, D. F. et al. Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from operando XAS. *Chem. Mater.* **28**, 6591–6604, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02625> (2016).
- Reier, T. et al. Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13031–13040, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07788> (2015).
- Spoerl, C., Kwan, J. T. H., Bonakdarpour, A., Wilkinson, D. & Strasser, P. The stability challenges of oxygen evolving electrocatalysts: towards a common

- fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5994–6021, <https://doi.org/10.1002/anie.201608601> (2017).
19. Sun, W. et al. OER activity manipulated by IrO₆ coordination geometry: an insight from pyrochlore iridates. *Sci. Rep.* **6**, 38429, <https://doi.org/10.1038/srep38429> (2016).
 20. Sun, W. et al. Effect of lattice strain on the electro-catalytic activity of IrO₂ for water splitting. *Chem. Commun.* **54**, 996–999, <https://doi.org/10.1039/C7CC09580E> (2018).
 21. Sun, W., Zhou, Z., Zaman, W. Q., Cao, L.M. & Yang, J. Rational manipulation of IrO₂ lattice strain on α -MnO₂ nanorods as a highly efficient water splitting catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 41855–41862, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12775> (2017).
 22. Strasser, P. et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nat. Chem.* **2**, 454–460, <https://doi.org/10.1038/nchem.623> (2010).
 23. Kasian, O. et al. Degradation of iridium oxides via oxygen evolution from the lattice: correlating atomic-scale structure with reaction mechanisms. *Energy Environ. Sci.* **12**, 3548–3555, <https://doi.org/10.1039/C9EE01872G> (2019).
 24. Jang, H. & Lee, J. Iridium oxide fabrication and application: a review. *J. Energy Chem.* **46**, 152–172, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.10.026> (2020).
 25. Odziomek, M. et al. Aerosol synthesis of thermally stable porous noble metals and alloys by using bi-functional templates. *Mater. Horiz.* **7**, 541–550, <https://doi.org/10.1039/C9MH01408J> (2020).
 26. Faustini, M. et al. Hierarchically structured ultraporos iridium-based materials: a novel catalyst architecture for proton exchange membrane water electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1802136, <https://doi.org/10.1002/aenm.201802136> (2019).
 27. Daiane Ferreira da Silva, C. et al. Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported IrOx electrocatalysts. *ACS Catal.* **11**, 4107–4116, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04613> (2021).
 28. Boissiere, C., Grosso, D., Chaumonnot, A., Nicole, L. & Sanchez, C. Aerosol route to functional nanostructured inorganic and hybrid porous materials. *Adv. Mater.* **23**, 599–623, <https://doi.org/10.1002/adma.201001410> (2011).
 29. Hillman, A. R., Skopek, M. A. & Gurman, S. J. X-Ray spectroscopy of electrochemically deposited iridium oxide films: detection of multiple sites through structural disorder. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5252–5263, <https://doi.org/10.1039/C0CP01472A> (2011).
 30. Bestaoui, N. & Prouzet, E. A chimie douce route to pure iridium oxide. *Chem. Mater.* **9**, 1036–1041, <https://doi.org/10.1021/cm9606282> (1997).
 31. Prouzet, E. Multiple-scattering contribution in extended X-ray absorption fine structure for iridium oxide IrO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8027–8033, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/41/011> (1995).
 32. Glasner, D. & Frenkel, A. I. Geometrical characteristics of regular polyhedra: application to EXAFS studies of nanoclusters. *AIP Conf. Proc.* **882**, 746–748, <https://doi.org/10.1063/1.2644651> (2007).
 33. Guan, J. et al. Synthesis and demonstration of subnanometric iridium oxide as highly efficient and robust water oxidation catalyst. *ACS Catal.* **7**, 5983–5986, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02082> (2017).
 34. Schweinar, K., Gault, B., Mouton, I. & Kasian, O. Lattice oxygen exchange in rutile IrO₂ during the oxygen evolution reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 5008–5014, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01258> (2020).
 35. Gao, J. et al. Breaking long-range order in iridium oxide by alkali ion for efficient water oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3014–3023, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11456> (2019).
 36. Hatton, B., Mishchenko, L., Davis, S., Sandhage, K. H. & Aizenberg, J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc. Natl Acad. Sci.* **107**, 10354–10359, <https://doi.org/10.1073/pnas.1000954107> (2010).
 37. Lutterotti, L., Matthies, S. & Wenk, H.-R. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. *IUCr: News. CPD* **21**, 14–15 (1999).

38. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).

Acknowledgements

The work of M.O. was financially supported by College de France. This work was partially financed by SATT Lutech. M.F. acknowledges funding from the European Research Council (ERC) under European Union's Horizon 2020 Programme (Grant Agreement no. 803220, TEMPORE). The XAS experiments were performed on SAMBA beamline at Synchrotron Soleil (Proposal 20181713). We would like to acknowledge Guillaume Alizon for his assistance with the in situ XAS data measurements. The authors thank Maria de Marco for her help in spray-drying. Sophie Nowak is gratefully acknowledged for EDXRF measurements. Philippe Decorse is gratefully acknowledged for XPS experiments. XPS equipment was funded by the Région Île-de-France, convention SESAME n°16016303 and the Labex SEAM (Science and Engineering for Advanced Materials and devices). M.O. acknowledges Foundation for Polish Science (FNP) for a START scholarship.

Author contributions

M.E., M.O., and M.Ga. performed material synthesis. S.D. and C.T. performed electrochemical measurements and data analysis. M.B. and O.E. performed TEM experiments. J.-Y.P., C.B., C.S. contributed to materials characterization and fruitful discussion. M.G., A.Z., B.L.-K. conceived XAS experiments and analyzed the data. M.F. and J.P. supervised the project and wrote the manuscript.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24181-x>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to M.G., M.F. or J.P.

Peer review information *Nature Communications* thanks Elena Willinger and other, anonymous, reviewers for their contributions to the peer review of this work. Peer review reports are available.

Reprints and permission information is available at <http://www.nature.com/reprints>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2021

Block-Copolymers Enable Direct Reduction and Structuration of Noble Metal-Based Films

Maxime Gayrard, Francois Chancerel, Maria Letizia De Marco, Denys Naumenko, Cédric Boissière, Laurence Rozes, Heinz Amenitsch, Jennifer Peron, Andrea Cattoni, and Marco Faustini*

Noble metal nanostructured films are of great interest for various applications including electronics, photonics, catalysis, and photocatalysis. Yet, structuring and patterning noble metals, especially those of platinum group, is challenging by conventional nanofabrication. Herein, a new approach based on solution processing to obtain metal-based films (Rh, Ru, or Ir in presence of residual organic species) with nanostructuration at the 20 nm-scale is introduced. Compared to existing approaches, the dual functionality of block-copolymers acting both as structuring and as reducing agent under inert atmosphere is exploited. A set of in situ techniques has allowed capturing the carbothermal reduction mechanism occurring at the hybrid organic/inorganic interface. Differently from the previous literature, a two-steps reduction mechanism is unveiled with the formation of a carbonyl intermediate. From a technological point of view, the materials can be solution-processed on large scale by dip-coating as polymers and simultaneously structured and reduced into metals without requiring expensive equipment or treatments in reducing atmosphere. Importantly, the metal-based films can be patterned directly by block-copolymer lithography or by soft-nanoimprint lithography on various substrates. As proof-of-concept of application, the authors demonstrated that nanostructured Ru films can be used as efficient catalysts for H₂ generation into microfluidic reactors. This chemical route based on cost-effective solution processing and patterning provides new possibilities for device fabrication.

1. Introduction

Due to their outstanding electronic properties and their stability, noble metals films play a key role for a variety of traditional and emerging applications. Among noble metals, those of the platinum group metals, present the highest thermal

and corrosion resistances and high catalytic activities, arising from their partially filled d-subshells.^[1,2] Shaped as nanoparticles they are widely used in the catalysis industry. For instance, rhodium, ruthenium, or iridium are ubiquitous in heterogeneous catalysis, playing a crucial role in the petroleum refinement^[3] and energy conversion via hydrogen generation by water electrolysis^[4] or in fuel cell technology.^[5] Beyond nanoparticles, Rh, Ru, and Ir play an important role in several fields if shaped as nanostructured thin films. In catalysis, supported nanostructured and nanoporous noble metal films with high surface area can be integrated in microfluidic reactors enabling running catalytic processes in a continuous way and safer conditions (i.e., in presence of toxic chemicals).^[6,7] Beyond catalysis, rhodium has recently gained attention as a material for ultraviolet (UV) plasmonics with the advantages of its oxide-free nature and of the plasmon resonant modes at very short wavelengths.^[8] Ruthenium films are already developed in electronics as a barrier metal for future-

generation metal interconnects in logic devices and as a metal electrode for DRAM capacitors.^[9] Nanostructured Ir layers are strong candidates as mirrors and metasurfaces for space-based X-ray optics (such as telescopes) because they exhibit high reflectivity in the X-ray regime and high oxidation resistance ensuring stable performance over the lifetime of the device.^[10]

M. Gayrard, F. Chancerel, M. L. De Marco, C. Boissière, L. Rozes, M. Faustini
Sorbonne Université
CNRS
Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)
Paris F-75005, France
E-mail: marco.faustini@sorbonne-universite.fr

F. Chancerel, A. Cattoni
Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF)
CNRS UMR 9006
Palaiseau, France

F. Chancerel, A. Cattoni
Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N)
CNRS UMR 9001
Université Paris-Saclay
Palaiseau, France

D. Naumenko, H. Amenitsch
Institute of Inorganic Chemistry
Graz University of Technology
Graz, Austria

J. Peron
Université de Paris
ITODYS
CNRS UMR 7086
15 rue J-A de Baïf, Paris F-75013, France

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/smll.202104204>.

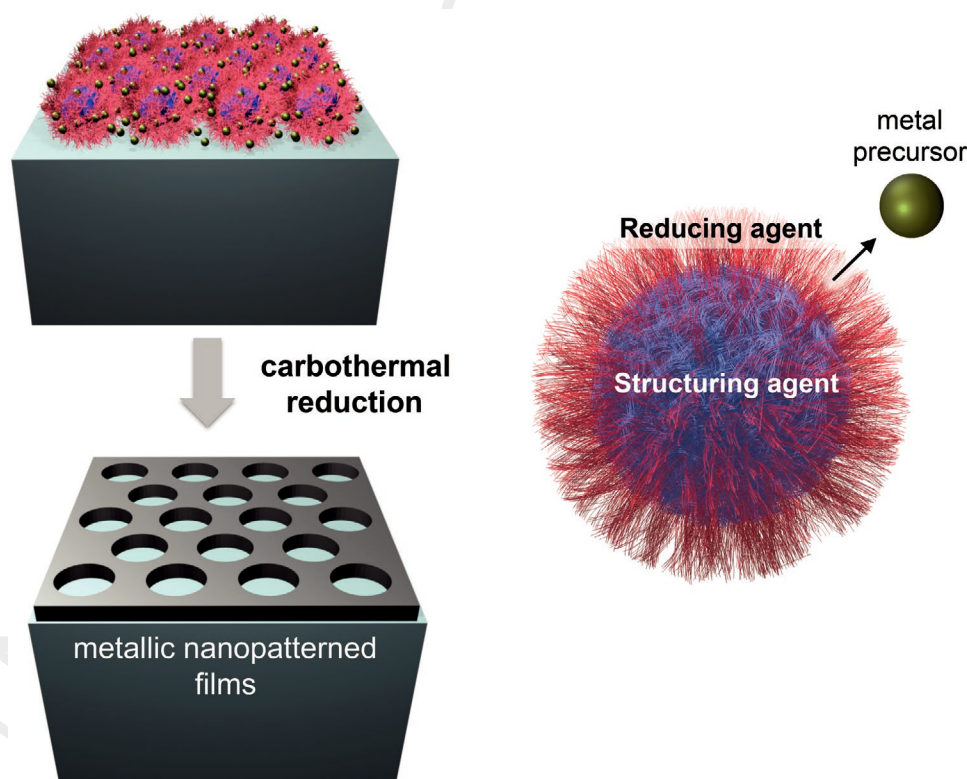
DOI: 10.1002/smll.202104204

To progress in this area, some technological challenges need to be overcome. Ru, Ir, or Rh coatings have been obtained by physical deposition (such as sputtering) or electrochemical deposition on conductive substrates. However, these processes require dedicated equipment and lack of versatility as respect to solution processing to be applied on substrates with arbitrary composition or shape. Even more importantly, structuring and patterning noble metals at the nanoscale remains a critical step, still underexplored. Classical nanofabrication schemes based on lift-off and etching are challenging due to the significant loss of materials during the process and to the intrinsic chemical stability of those metals; for these reasons, patterning methods have not been demonstrated (for Rh or Ir) or requires multi-step processes (for Ru).^[11] Herein, we report a straightforward approach to obtain patterned metallic films such as Rh, Ru, or Ir directly from solution processing. The patterning and metal formation are directly obtained from films containing metal chlorides and poly(butadiene)-poly(ethylene oxide) (PB-PEO) block-copolymers micelles as structuring agent for nanolithography. Polymer and block-copolymers-assisted patterning were previously demonstrated leading to several kind of isolated and percolated metallic particles by a successive reduction of the metallic precursors.^[12] Using block-copolymers as templating agents to obtain mesoporous noble films was also already reported;^[13] however, this previous strategy was based on electrochemical deposition that requires a conductive substrate, a technological constraint for device fabrication.

In the present work, we overcome this limitation by proposing a new strategy to directly reduce and structure the metal containing films. We exploit the intrinsic dual functionality

of the block-polymers during thermal treatment under inert atmosphere.

An example of patterning by this chemical approach is illustrated in **Scheme 1**. In this process, ideally, a hybrid film composed of a monolayer of PB-*b*-PEO micelles surrounded by metal precursors can be directly converted into nanopatterned metal-based mesh by heat treatment in inert atmosphere. Our hypothesis is that each block plays a crucial role. During the thermal treatment in mild conditions, the micelle core (PB) would act as templating agent to obtain the nanopatterns. The PEO corona, in close contact with the metal precursor, would act as a reducing agent. This assumption is guided by a rich literature indicating that PEO-based homo- or co-polymers can act at the same time as chelating agent and reducing agents in aqueous solution to form metallic nanoparticles (such as Au, Pd, and Ag).^[14,15] In our approach we take inspiration from this chemistry in aqueous solution and attempt to transpose the same principle at the solid state for other noble metals (Rh, Ru, Ir). To demonstrate that, in the first part of the article, the evolution of the chemical composition, crystallinity, and nanostructure along the film preparation are investigated by a set of in situ techniques adapted to study thin films including simultaneous grazing-incidence small-angle and wide-angle X-ray scattering (GI-SAXS/GI-WAXS), X-ray diffraction (XRD), and infrared (IR) ellipsometry equipped by thermal environmental chambers. Thanks to this analytical study, we unveil an in situ reduction mechanism that involves PEO degradation and reductive carbonylation of the metallic precursors. In the second part of the article, we adapt this chemical approach to directly pattern metal-based films by micellar block-copolymer lithography



Scheme 1. Example of fabrication of nanopatterned films by in situ carbothermal reaction.

1 on rigid as well as on flexible substrates. In addition, the same
2 approach is extended to fabricate hierarchically structured
3 metallic films by direct soft-nanoimprint lithography. In the
4 third part, we demonstrate, for the case of Ru, that this nano-
5 structured films can be used as efficient catalyst for H₂ genera-
6 tion and even easily integrated in microfluidic reactors. This
7 new chemical route is simple, does not require electrochemical
8 assistance nor expensive equipment or treatments in reducing
9 atmosphere. As importantly, it is compatible with large-scale
10 deposition and patterning. Therefore it could open perspectives
11 for its utilization in optics, electronics/data storage,^[16,17] as cata-
12 lytic platform,^[3] etching masks,^[18] or nanoelectrodes.^[19]

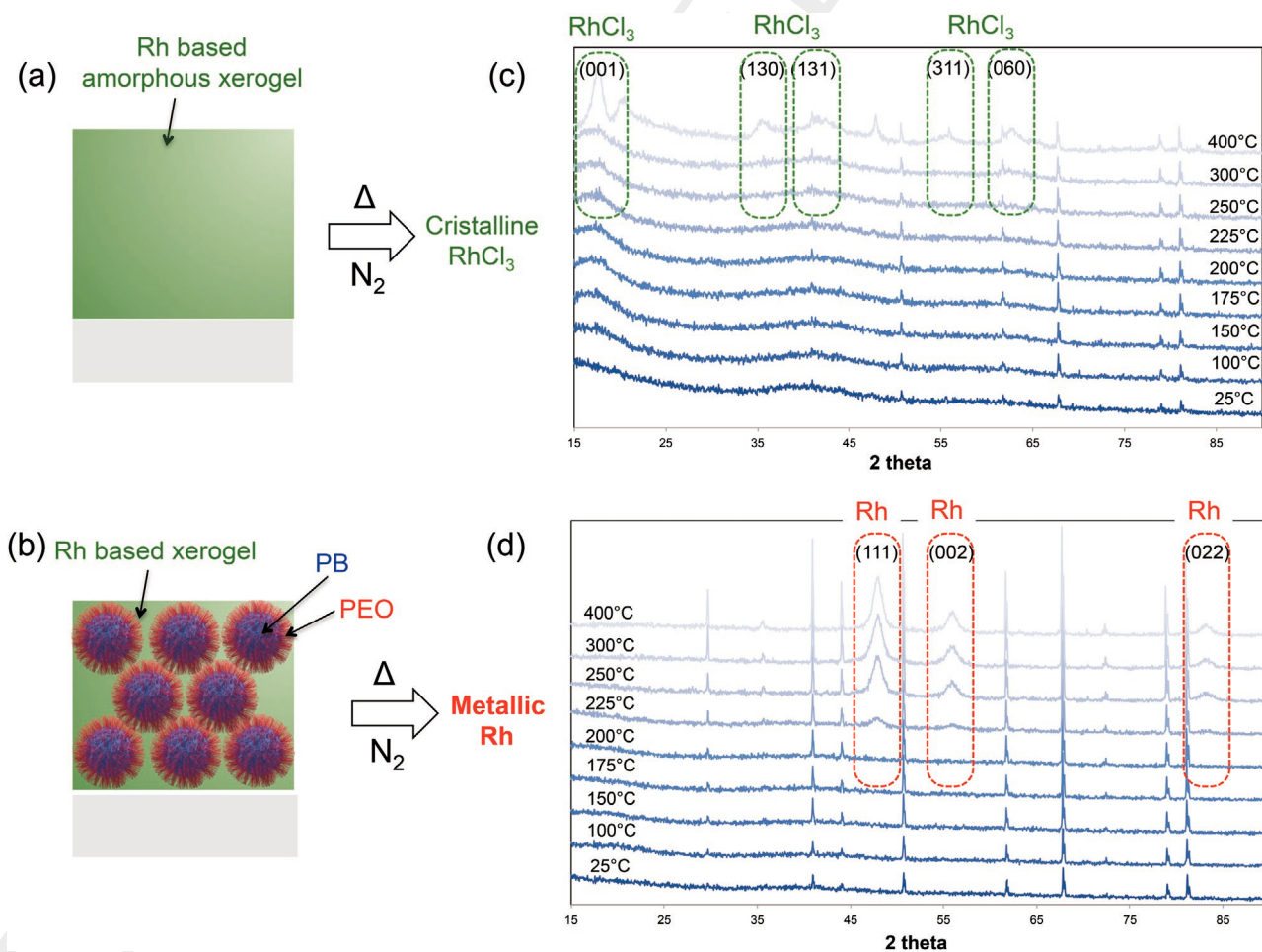
15 2. Results and Discussion

17 2.1. Reduction Mechanism

19 The chemical role of the block-copolymer and the reduction
20 mechanism to fabricate nanostructured metallic films was
21 investigated by combining three in situ techniques: XRD, IR
22 ellipsometry, and GI-WAXS. To improve the sensitivity for
23 this mechanistic study, we analyzed thick films composed of

1 multilayers of micelles having the same structure/composition
2 as the one illustrated in Scheme 1 but with a higher amount of
3 material. We illustrate the case of rhodium, an important mate-
4 rial for catalytic and plasmonic applications.

5 The role of the block-copolymer as reducing agent is first
6 investigated by in situ XRD. A schematic picture illustrating
7 the synthetic routes toward nanostructured Rh-based films
8 is shown in **Figure 1**. Briefly, rhodium chloride is dissolved
9 in a solution containing water and ethanol. In the first case
10 (Figure 1a), a film composed of the Rh-based precursor is
11 formed by dip-coating directly from this solution. In the second
12 case, the PB-*b*-PEO block-copolymer is added to the solution.
13 In these conditions the PB-*b*-PEO form spherical micelles having
14 a hydrophobic PB core and a hydrophilic PEO corona.^[20] The
15 presence of 45 nm micelles was also confirmed by dynamic
16 light scattering. It is important to mention no reduction takes
17 place in the solution containing PB-*b*-PEO and the metallic
18 precursors (even after weeks according to XRD). This stability
19 differs from the reported examples on gold precursors that
20 were readily reduced by the PEO-based copolymer in solu-
21 tion.^[15] After dip-coating, we obtain a hybrid mesostructured
22 films composed of micelles surrounded by Rh precursors. As
23 reported in previous studies, since the metallic precursors are



58 **Figure 1.** a,b) Illustration of the dip-coated Rh-based films without and with PB-PEO micelles, respectively. c,d) In situ XRD diffractograms during
59 the thermal treatment of the Rh-based films without and with PB-*b*-PEO micelles, respectively. The nonindexed peaks correspond to the substrate.

soluble in polar solvents they are mostly located in the PEO corona and are not likely to migrate into the PB core.^[21,22] The dip-coating process was performed in controlled atmosphere to keep the relative humidity below 10%.^[23] Both films were analyzed by in situ XRD during the thermal treatment under inert atmosphere (N₂).

Figure 1c,d reports the evolution of the diffractograms as function of the temperature of the Rh-based films without and in presence of the PB-*b*-PEO micelles. In both cases at 25 °C, no Rh-related diffraction peak is visible, indicating that after the dip-coating, the films are amorphous xerogels. In presence of PB-*b*-PEO (Figure 1d), diffraction peaks characteristic of the metallic Rh fcc structure appear at 225 °C.

The XRD peaks are very broad corresponding to a size of crystallites of 8 nm as determined with the Scherrer equation.^[24] With temperature increasing beyond 225 °C, the intensity of the peaks further increases as a consequence of further crystallization. In contrast, XRD patterns of the sample prepared without PB-*b*-PEO do not present any metallic Rh fcc peak in the same temperature range (25–300 °C) (Figure 1c). Above 300 °C, broad peaks appear characteristic of the RuCl₃ crystals. The appearance of unindexed peaks at high temperatures is associated with the silicon substrate which becomes more and more exposed upon shrinkage of the investigated layers.^[2] This first series of experiments confirms that the presence of block-copolymer is needed to reduce the Rh³⁺ precursors and that the reduction is taking place at relatively low temperature, around 225 °C.

The reduction mechanism during the thermal treatment under inert conditions was further studied by different in situ techniques. **Figure 2** displays side by side the evolution of the chemical composition and crystallinity obtained by in situ IR ellipsometry and GI-WAXS as function of the temperature performed on two different samples prepared in the same conditions. Both techniques were chosen since they are well adapted to characterize thin films. The in situ GI-WAXS was conducted at synchrotron since it provides a better time (and temperature) resolution compared with in situ XRD analysis.

We first analyze the evolution obtained from IR ellipsometric data of Figure 2a. During an ellipsometric experiment, IR polarized light beam interacts with the film on a Cr-coated Si substrate (reflective in the IR range). This interaction changes the state of polarization of the reflected light. Measurements of the initial and final states of polarization lead to the determination of the transformation properties of the system which may be parametrized by the interference amplitude component Ψ and the phase difference Δ . Both Ψ and Δ values are very sensitive to photons absorptions due to vibrational modes at IR wavelengths. In our experiments, we show the Δ spectra that give a better insight of the chemical changes in the material during annealing. The Δ spectrum at 25 °C presents many different features in Figure 2a. The large bands centered at ≈ 1650 – 1670 cm⁻¹ and at 3200 cm⁻¹ can be attributed to the presence of water molecules in the film, either due to residual water from the micellar solution and/or due to humidity sorption from atmosphere.^[25] These bands disappear at 100 °C indicating that the water was fully desorbed at this temperature. The band at 1070 cm⁻¹ can be attributed to the stretching of the C–O–C bonds in the PEO.^[25,26] The stretching of the

C–O–C bonds characteristic of PEO functions is usually observed close to 1100 cm⁻¹. In our case, this stretching is red shifted to 1070 cm⁻¹, very probably due to the complexation of Rh(III) cations by oxygens of PEO chains.^[27] Bands in the range 2850 – 2920 cm⁻¹ correspond to the symmetric and asymmetric stretching of C–H.

Above 100 °C, the signal corresponding to the C–O–C stretching disappears, which may indicate that the PEO block starts decomposing/reacting. Previous studies for the thermal decomposition of PEO under inert atmosphere showed that the onset of decomposition in N₂ is at ≈ 180 °C, and that the decomposition is not complete up to 400 °C.^[26] The products of the thermal decomposition of PEO under inert atmosphere are ethanol, methanol, formaldehyde, acetyl aldehyde, CO, H₂O, and CO₂.^[26] The decomposition of the PEO at lower temperatures observed in our experiment is another indication that Rh species might interact with PEO. Moreover, at 150 °C a new signal appears at 2090 cm⁻¹. Several studies report that in the presence of H₂O, CO can react to RhCl₃ physisorbed onto a surface. The Rh³⁺ is reduced by CO, and forms the dimer [Rh(CO)₂Cl]₂ (IR peaks at 2089 and 2033 cm⁻¹).^[28,29] This reaction is called reductive carbonylation, and occurs also in absence of water.^[28] The signal at 2090 cm⁻¹ increases in intensity at 200 °C, and another band at ≈ 2030 cm⁻¹ appears. These two bands match well with the symmetric and asymmetric stretching of gem-dicarbonyl species. In this complex, the rhodium is monovalent.^[30] These two signals are observed up to 225 °C, and are no longer present at 250 °C. This might be due to the fact that at high temperatures (above 225 °C), reductive desorption of Co occurs and Rh(I) is further reduced to Rh(0).^[31] This is in agreement with the in situ GI-WAXS analysis presented in Figure 2b in which we highlight the evolution of the (111) diffraction peak of the metallic Rh nanoparticles as function of the temperature. The analysis indicates that formation of metallic rhodium starts at 220–225 °C confirming a possible two steps reduction process as illustrated in Figure 2c: i) starting from 150 °C, the reduction from Rh(III) to Rh(I) through the formation by a carbonyl intermediate; it is important to notice that the presence of intermediates was not observed by XRD or GI-WAXS suggesting that the carbonyl intermediate does not form a crystalline entity; ii) from 225 to 250 °C reduction from Rh(I) to Rh(0) by the carbon monoxide. This mechanism is different from a previous report in which Ir³⁺ precursors were reduced to metallic Ir in a single step by PMMA at temperature >300 °C due a depolymerization-induced radical process.^[2]

In contrast, the peaks at higher wavenumbers (≈ 2850 – 2920 cm⁻¹) characteristic of C–H bonds and attributed to remaining PB chains do not vary significantly up to 300 °C but disappear above 350 °C. To gain a better understanding on the evolution of the system during the thermal treatment, we also performed in situ UV–vis–NIR spectroscopic ellipsometry (190–1700 nm) to monitor the thickness contraction during the thermal treatment. The evolution shown in Figure S2, Supporting Information, is characterized by several contractions that can be identified accordingly with the IR ellipsometry data: a first 35% contraction between 50 and 100 °C is attributed to the loss of volatile H₂O; a second 15% volumetric contraction between 100 and 200 °C can be attributed to the PEO decomposition; a sharp 25% contraction between 200

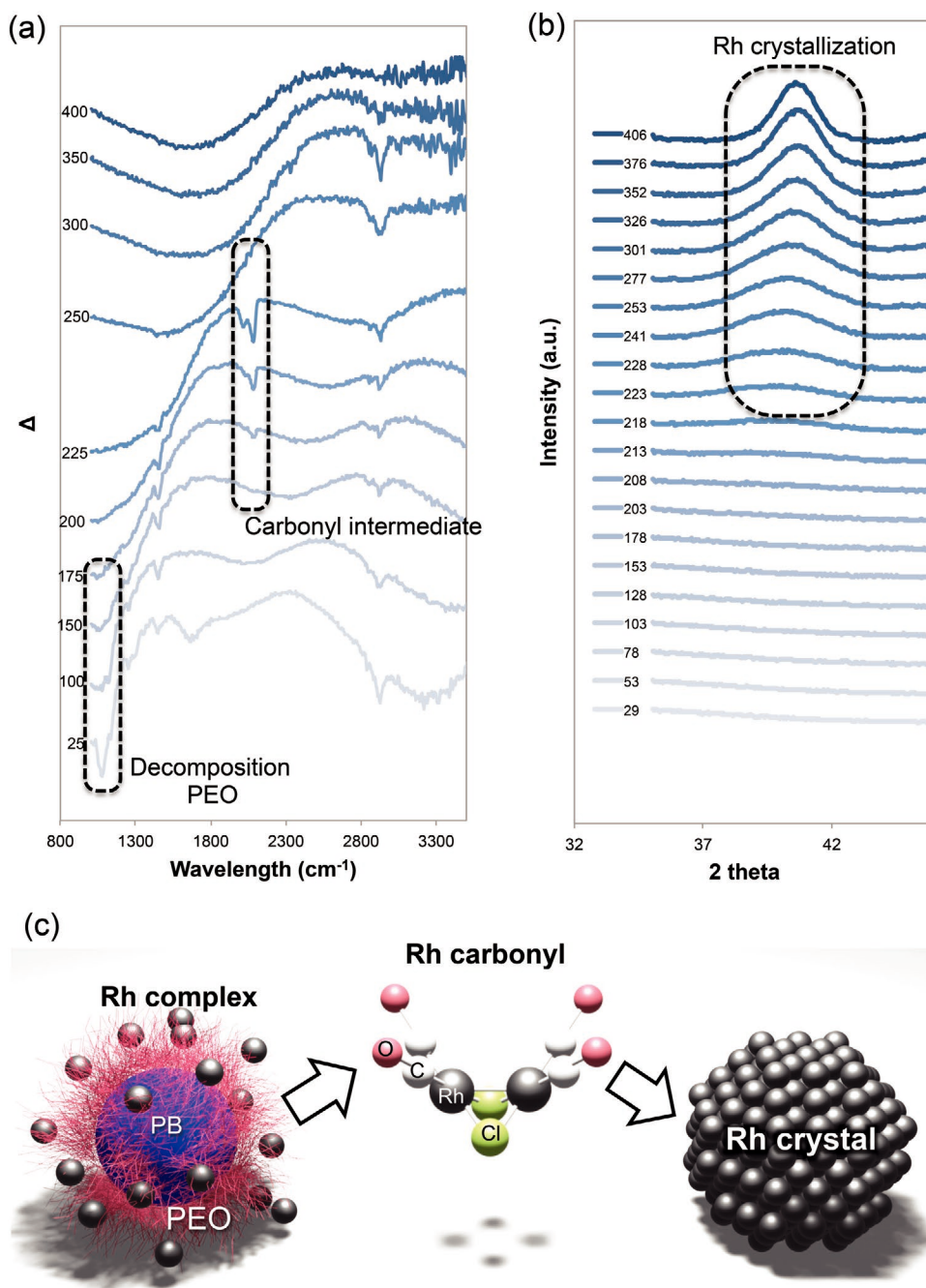


Figure 2. a) In situ spectroscopic IR ellipsometry: evolution of phase shift difference (Δ) as function of the calcination temperature. b) In situ GI-WAXS patterns as a function of the calcination temperature. c) Schematic illustration of the Rh chemical transformations.

and 250 °C correspond to the Rh reduction (with the Cl loss). After 250 °C, the film contracts probably due to the progressive decomposition of the PB block. To confirm that, we also performed energy dispersive X-Ray analysis on the Rh/PB-*b*-PEO samples treated between 200 and 400 °C in inert atmosphere (Figure S2, Supporting Information). Between 200 and 400 °C the carbon content decreases significantly due to the PEO and PB degradation (as observed by IR ellipsometry). At 400 °C some residual carbon remain ($\text{C}/\text{Rh} = 0.3$) but no characteristic peaks of PB were observed by IR ellipsometry. Determining

the chemical nature of the residual organic species on thin films treated above 400 °C is challenging by alternative ex situ methods (such as XPS) due to the atmospheric contamination. However, according to the literature the residual organic species can be unreacted PB (not detectable by IR), graphitic carbon, or adsorbed CO/CO_2 .^[2]

All these analyses indicate that: i) the presence of the block-copolymer is needed for the carbothermal reduction; ii) while we cannot exclude that both blocks can participate in the reduction reaction, PEO is the more probable candidate. Indeed PEO

1 decomposes at lower temperature to form a reduced Rh-based
2 intermediate compound that is further reduced into metal-
3 based Rh; iii) residual carbon-based species (unreacted polymer
4 or products of reaction) remain in the structure.
5
6

7 2.2. Structural Evolution

8
9 The structural evolution of mesostructured films during the
10 reduction process was investigated by combining ex situ SEM
11 and in situ GI-SAXS during thermal treatment under inert
12 atmosphere. Three main structural features can be identified
13 and they will be named as I, II, and III in the following sec-
14 tions. **Figure 3b** represents a series of SEM micrographs of the
15 film at various characteristic stages of the thermal treatment.
16 The samples calcined at 150 and 190 °C correspond to the films
17 before and during carbonylation. Both films present similar
18 structure with a thickness of $\approx 60\text{--}70$ nm and pores at the sur-
19 face having size of $\approx 15\text{--}20$ nm (structure I). The SEM micro-
20 graph at 300 °C shows the film after reduction (structure II).
21 Two main structural modifications can be observed: a thickness
22 contraction, and the appearance of sub-10 nm Rh nanoparticles
23 composing the pore's walls. At 400 °C, the porous structures
24 are lost and the films are composed of isolated Rh nanoparti-
25 cles (structure III) with broad size distribution.

26 To have a complete view of the evolution between the dif-
27 ferent structures, temperature-resolved GI-SAXS was con-
28 ducted. **Figure 3c** shows characteristic GI-SAXS 2D patterns
29 of the Rh-based film at different temperatures. In addition the
30 structural evolution was investigated by integrating the signal
31 intensity along the in-plane and out-of-plane directions as a
32 function of the temperature as displayed in **Figure 3d,e**.

33 The GI-SAXS pattern at 25 °C (**Figure 3c**) displays two sym-
34 metrical diffraction signals close to the beam-stop. These sig-
35 nals extend in the z direction while becoming less intense,
36 before completely disappearing behind the beam-stop, which is
37 typical of the loss of ordering in directions normal to the sur-
38 face.^[32] The diffraction signal at $q_y = 0.13\text{ nm}^{-1}$ correspond to a
39 characteristic in-plane periodicity of 48.3 nm which is in agree-
40 ment with the mean pore center to center distance observed by
41 SEM. Increase of the temperature up to 225 °C does not modify
42 significantly the diffraction signal (it is slightly more elongated
43 in the z direction due to film contraction).^[33]

44 By contrast, a clear structural transition between structure I
45 and II is taking place between 225 and 250 °C, simultaneously
46 with the reduction and crystallization of the metal nanoparti-
47 cles (as observed by GI-WAXS). The GI-SAXS patterns at 253
48 and 301 °C display elongated diffracted spots that are displaced
49 toward higher values of q_z (**Figure 3e**). The elongation of the
50 signal in z direction of the reciprocal space is characteristic
51 of a strong increase in pores anisotropy induced by an out-
52 of-plane contraction of the film concomitant to the reduction
53 of the metal carbonyl. The displacement of the signal toward
54 higher q_z is more unusual for mesostructured films obtained
55 by micelles templating. To explain this effect it must be men-
56 tioned that, for this investigation, the initial thickness of the
57 film is below 100 nm corresponding roughly to a bilayer of
58 micelles (visible on **Figure 3b**). Upon reduction, the displace-
59 ment of the q_z to higher values could be accounted for the fact

that the predominant signal comes from the surface porosity
that is located above the interface with the substrate. This par-
ticular feature will be further discussed for the case of other
metals and by correlation with SEM microscopy. Beyond this, it
is important to emphasize that the mesostructure is preserved
after reduction and crystallization (as observed in the SEM of
Figure 3b).

After 325 °C, the transition between structures II and III
(mesoporous film to dots) occurs. This transition can be visual-
ized in the GI-SAXS patterns at 352 and 406 °C in **Figure 3c**.
This progressive evolution is characterized by a decrease of q_z
values (**Figure 3e**). In addition starting from 352 °C, an addi-
tional peak at higher q_y appears (**Figure 3d**) indicating the
formation of small Rh nano-objects progressively replacing
the porous structure. The new signal progressively grows and
broadens toward lower values of q_y as the temperature increases.
As shown in **Figure 3c** the broad and intense GI-SAXS signal
at 406 °C is in agreement with the presence of isolated poly-
dispersed Rh nanodots lying onto the surface (structure III) as
observed in the SEM micrograph of the film calcined at 400 °C
in **Figure 3b**. It is interesting to correlate this result obtained
by in situ GI-SAXS with the in situ IR ellipsometric analysis
discussed in **Figure 2b**. It is worth mentioning that the loss of
the mesoporous metallic structures above 325 °C is concomi-
tant with the disappearance of the peak at higher wavenum-
bers ($\approx 2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$) characteristic of the methylene groups
of the PB block. One can thus hypothesize that the residual
organic matter still present in the material after crystallization
might have a role in stabilizing the mesostructure in the case of
metallic rhodium. The combination of all these in situ analyses
allows proposing a schematic view of the mechanism of forma-
tion and evolution of mesostructured Rh-based films. All the
aforementioned transitions can be summarized in the scheme
in **Figure 3a**. In the case of rhodium, each block of the block-
copolymer micelles plays a specific role of reducing and struc-
turing agent. Now, is this process generalizable to other noble
metals? To answer this question, we have performed a similar
analysis with two other elements: ruthenium and iridium.
Briefly, as in the case of Rh, films were obtained by dip-coating
solutions containing IrCl_3 or RuCl_3 in presence of PB-*b*-PEO
onto a silicon wafer. Their evolution was followed in situ by
simultaneous GI-SAXS and GI-WAXS measurements during
thermal treatment under inert atmosphere. **Figures 4a** and **4c**
show the evolution of the GI-WAXS spectra as a function of
the temperature for Ru- and Ir-based films, respectively. In both
cases the metallic phase is obtained.

The WAXS diffraction peaks characteristics of the metals
appear around 275 °C for both ruthenium and iridium. The
macroscopic appearance of the materials obtained by this
method is typical of a metallic film. As an example, **Figure 5**
displays a photograph of a metallic mesoporous Ru-based film
covering a glass substrate obtained at 300 °C. The GI-SAXS pat-
terns at various temperatures are shown in **Figures 4b** and **4d**
for Ru and Ir, respectively. As for Rh, three main characteristic
structures can be observed (I, II, and III). At 25 °C, the diffrac-
tion patterns confirm the presence of the organic/inorganic
mesophase (structure I). These diffraction signals are centered
at $q_y = 0.15\text{ nm}^{-1}$ and $q_y = 0.072\text{ nm}^{-1}$ for Ru and Ir, respec-
tively, and correspond to a characteristic lateral periodicity of

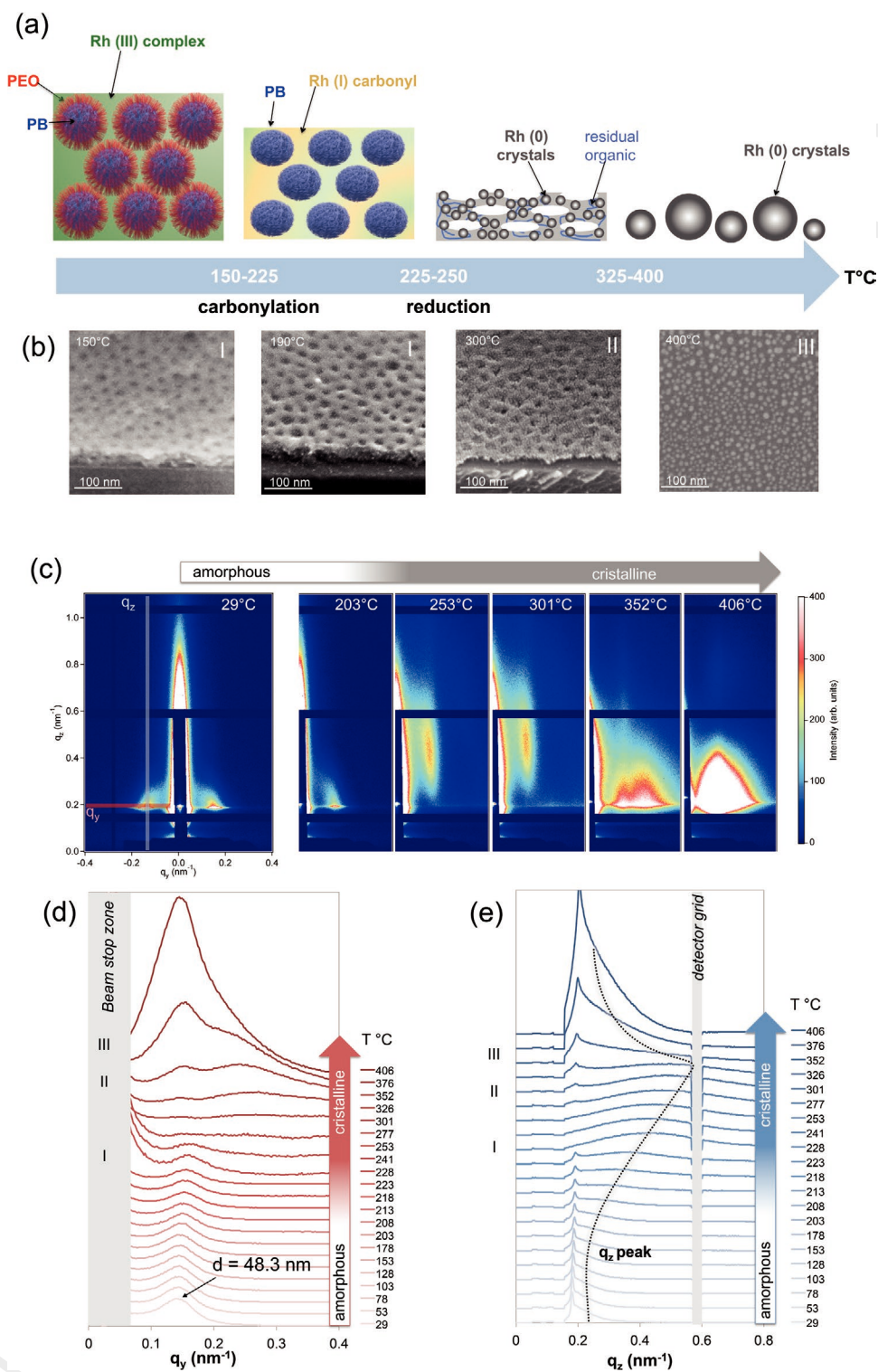


Figure 3. a) Illustration of the proposed mechanism of formation and structural evolution of the Rh-based films. b) SEM micrographs of the films treated under N_2 at increasing temperature. c) In situ 2D GI-SAXS patterns of the films during the thermal treatment. d,e) Evolution of the integrated intensity along q_y and q_z as indicated in (c) at 29 °C; dotted line in (e) is guide to the eye.

42 and 87 nm, respectively. In our experimental conditions, the larger periodicity of the Ir-based structure. After crystallization, above 275 °C we observe the elongated 2D patterns at higher q_z

characteristic of the structure II. The presence of mesoporous networks is confirmed in the cross-sectional SEM view of the metallic films calcined at 300 °C as shown in Figure 4e,f. A

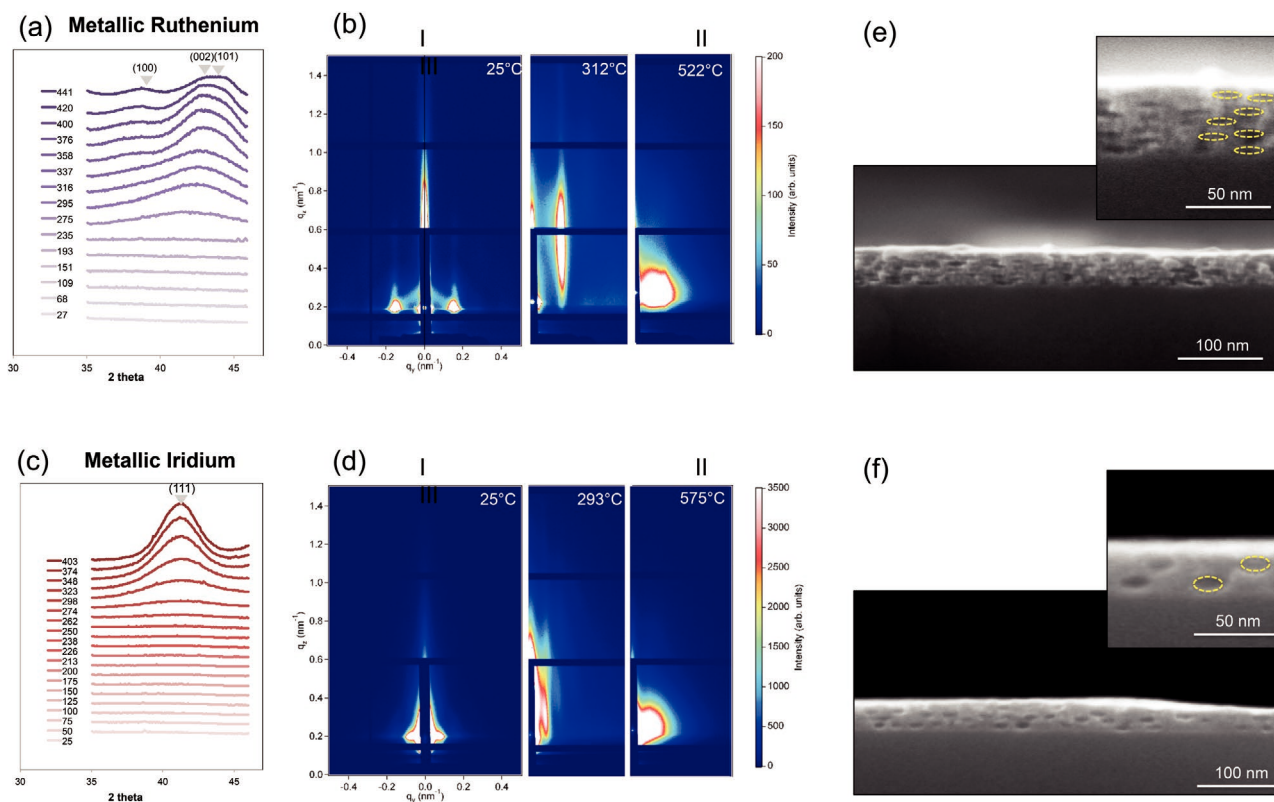


Figure 4. a,c) In situ GI-WAXS during thermal treatment in N_2 : evolution of the spectra of the Ru- and Ir-based films, respectively. b,d) In situ GI-WAXS during thermal treatment in N_2 : 2D GI-SAXS patterns at three representative temperatures of Ru and Ir films, respectively. e,f) Cross-sectional SEM micrographs of the mesoporous Ru- and Ir-based films, respectively obtained at 300 °C.

top-view SEM micrograph of the Ru film is also displayed in Figure S3, Supporting Information. Both films display elliptical mesopores having larger diameter of around 15–20 nm; the mesoporous Ir film present a lower density of pores in agreement with the previous analysis on the pore distance based on the integration along q_y . The origin of this denser structure remains unclear. This can be attributed to a lower amount of micelles formed in presence of Ir precursors. At higher temperature (above 400 °C), the broad intense signal in the GI-SAXS patterns (Figure 4b,d) characteristic of the formation of

isolated Ru or Ir metallic nanoparticles appears (as structure III observed for Rh).

2.3. Metal-Based Nanomeshes by Block-Copolymer Lithography

Guided by the aforementioned analysis, we adapted the approach of using block-copolymer micelles to simultaneously reduce and structure noble metals for nanolithography at the sub-20 nm scale as shown in Scheme 1. This patterning method was already developed for metal oxides such as TiO_2 ^[16,20] or ITO ^[34] but never demonstrated for metallic materials so far. The process is illustrated in Figure 6a. The PB-*b*-PEO block-copolymer was first dissolved in a hydro-alcoholic solution in presence of the metallic precursors. A film is then obtained on the silicon substrate by dip-coating from this solution. As respect to the previous experiments, the deposition conditions were adjusted to obtain a monolayer of micelles that are surrounded by the metallic precursor. By following the same protocol described in the previous sections, the films were then heated at 300 °C under N_2 to reduce the precursors into metallic particles. The SEM micrograph in Figures 6b and 6c shows the Rh- and Ru-based patterned films onto silicon, respectively. The films are composed of meshes having perforations with diameter of ≈ 20 nm and periodicity of ≈ 50 nm in agreement with the previous GI-SAXS analysis. One of the main advantages of the method is that the metallization does not require any external



Figure 5. Photograph of the dip-coated mesoporous Ru-based film obtained at 300 °C.

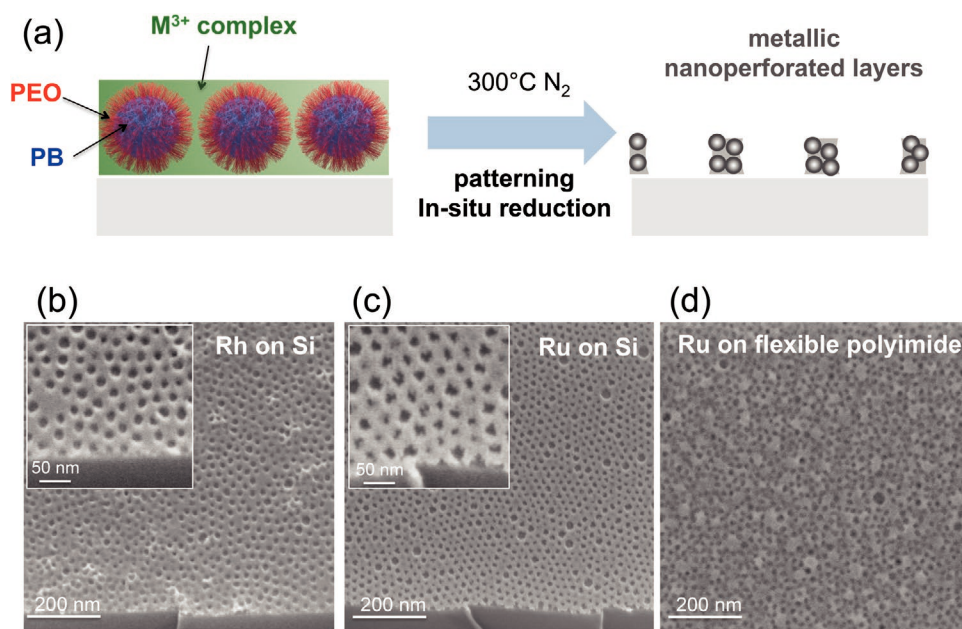


Figure 6. a) Illustration of the patterning process to obtain metal-based nanomeshes by block-copolymer lithography. b,c) Rh- and Ru-based nanomeshes on silicon. d) Ru-based nanomesh on a flexible polyimide substrate.

reducing agent or conductive substrate. Consequently direct metal nanopatterning can be envisioned on any substrates with moderate thermal stability. One example is shown in the SEM micrograph of Figure 6c in which the Ru nanomesh exhibiting well-defined perforations could be obtained on a flexible polyimide substrate, that is known to be thermally (and chemically) stable.

2.4. Patterned Metal-Based Films by Soft-Nanoimprint Lithography

To confirm the versatility of the approach we demonstrate the fabrication of metal-based nanostructured films by direct soft-nanoimprint lithography from hybrid block-copolymer/precursors films. A schematic illustration of the process is reported in Figure 7a. The film is applied by dip-coating deposition from the hydro-alcoholic solution containing the metallic precursors and the block-copolymer micelles. The initial film thickness after dip-coating was ≈ 100 nm as determined by spectroscopic ellipsometry. After evaporation of the solvent, the film is immediately embossed by patterned PDMS-based stamp previously degassed in vacuum. This method, called degassing-assisted patterning,^[35] allows improving the replication of the embossed nanostructures.^[36] The layer is stabilized at 130 °C before demolding. This imprinting process is pressure-less, does not require any imprinting equipment and can be realized on large scale and on arbitrary substrates.^[37]

Figure 7b displays the SEM-FEG micrograph of the rhodium-based patterned films after thermal treatment at 300 °C. The film is composed of arrays of squared perforations at the submicrometric scale. The inset in Figure 7b displays the picture of a patterned sample of 4 cm² exhibiting areas with different iridescent colors characteristic of diffractive gratings

with periodicities ranging from 400 to 1000 nm.^[38] To prove the versatility of the technique, the same patterning strategy was demonstrated on flexible polyimide substrate. Figure 7c displays the optical images of the sample before and after reduction. The presence of the Rh pattern after reduction was also confirmed by atomic force microscopy as shown in Figure 7d. Similarly, metallic Ru nanostructures were obtained by direct soft-nanoimprint lithography (Figure 8a). Figures 8c–8e display a higher magnification SEM micrographs of arrays of squared hole with periodicity of 800, 500, and 400, nm respectively. In all the cases, the presence of the mesopores of ≈ 20 nm is clearly visible on the surface and also in cross-sectional images (Figure 8b) in agreement with the previous observations for nonpatterned films.

2.5. Catalytic Hydrogen Generation and Integration in Microfluidic Reactors

As proof of concept of application, we explored the viability of our nanostructured films for catalytic hydrolysis of sodium borohydride (NaBH₄) for H₂ production. Among chemical hydrides, NaBH₄ is a promising sustainable hydrogen storage system that can provide H₂ “on-demand” for proton exchange membrane fuel cells.^[39] The overall conversion of NaBH₄ via the self-hydrolysis is very low and catalysts are needed. In this context, ruthenium-based catalysts are known to be the most efficient materials for H₂ generation from NaBH₄. For this study, we thus considered the mesoporous Ru-based films prepared by carboreduction of block-copolymers micelles at 300 °C (as in Figure 4e). In this case, to increase the amount of catalyst on the surface, the film was drop-casted on the silicon wafer to obtain a thick film composed of 0.58 mg of metallic mesoporous Ru-based materials.

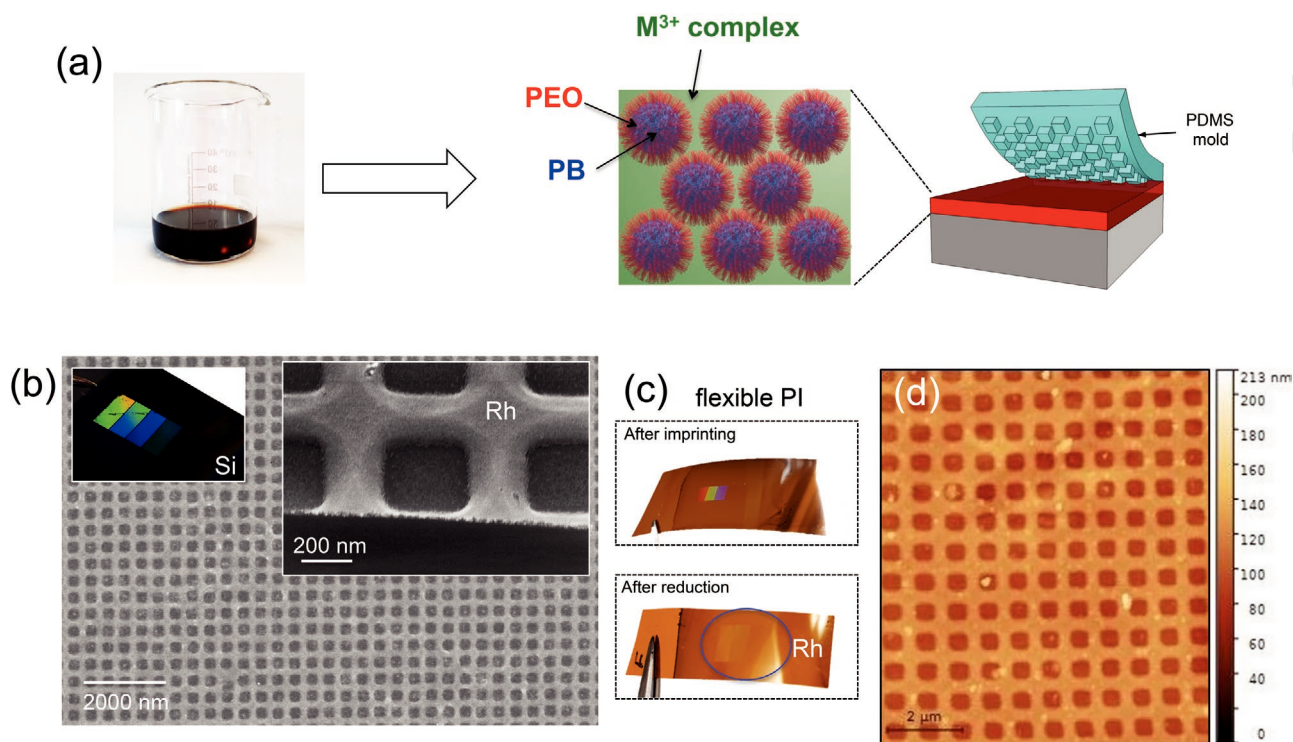


Figure 7. a) Scheme of the patterning process of the metal-based films by direct soft-nanoimprint lithography. b) SEM micrograph of Rh-patterned film on silicon (inset optical image of the patterns and SEM at higher magnification). c) Optical image of the Rh-based film on flexible PI substrate before and after reduction and d) corresponding AFM micrograph.

In a first experiment, the activity of the films was first tested in a standard batch reactor at 20 °C in conditions comparable with the literature. The system contains an aqueous solution with 4%w NaBH₄ and 4%w of NaOH. Since NaBH₄ solutions are unstable since the self-hydrolysis reactions can occur at low pH conditions, NaOH is usually added to increase the pH and stabilize the solution.^[40] The hydrogen evolution was probed by flow-meter. The plot in **Figure 9a** displays the volume of H₂ generated as function of the time. The plot presents a characteristic pseudo-linear trend that can be fitted to determine the activity of the catalyst that corresponds to 19 843 mL_{H₂} g⁻¹ min⁻¹. This value was compared with those of other Ru-based catalysts reported in the literature and obtained in similar conditions (3–5%w of NaOH). **Figure S4**, Supporting Information, displays the plot of the activity of the Ru-based catalysts as function of the % NaBH₄ in the solution since the activity generally increases with the %w NaBH₄. Notably, our mesoporous Ru-based catalyst shows an excellent activity compared to other catalysts tested in similar conditions and matches the performances of the best catalyst but obtained with a solution containing 10%w NaBH₄. It is important to specify that the sample is characterized by a relatively high surface area of 114 m² g as measured by N₂ physisorption (BET analysis) on a powder dried from the same solution and treated in the same conditions of the sample used for the catalytic test.

In a second experiment, we demonstrated that the Ru-based mesoporous films can be integrated in microfluidic reactors to perform H₂ generation, “on-demand” and in a continuous

way. As reported in many articles in the literature, compared to conventional batch reactions, utilization of microreactors offers several advantages: i) they enable running processes in a continuous way, ii) microfluidic reactors allow efficient heat and matter transport often leading to enhanced efficiency and selectivity, iii) due to the small volumes involved, they are better suited in presence of toxic and or explosive chemicals^[7] (such as NaBH₄), and iv) they enable multistep chemical processes and multi phases (liquid/liquid, gas/liquid, solid/liquid) exchanges.^[41] To be integrated in microchannels, the catalyst needs to be immobilized^[42] or supported as “fixed-bed” film.^[7] The fabrication scheme is illustrated in **Figure 9b**. A stripe (width ≈ 0.6–1 mm) of mesoporous Ru-based films was obtained by dip-coating the entire surface and removing manually the excess of the film simply by wiping with an absorbent paper (before calcination). After calcination and reduction, the Ru/glass substrate was covered by a PDMS channel having a Y geometry with a channel width of 600 μm. As show in the photograph in **Figure 9b**, this configuration enables controlling independently the flow in the reactive zone (Ru stripes) with water (as reference) or the reactive 4% NaBH₄/4% NaOH solution. The H₂ generation in the microchannel was followed by optical microscopy. As shown in the **Video S1**, Supporting Information, and the optical micrographs in **Figure 9d** when the NaBH₄/NaOH solution reaches the Ru reactive zone, H₂ bubbles form and lay on the Ru or the PDMS surface. After reaching sufficiently large size (by growing and coalescing), they are transported with the flow toward the outlet of the reactor. Despite the simplicity of the approach, this experiment

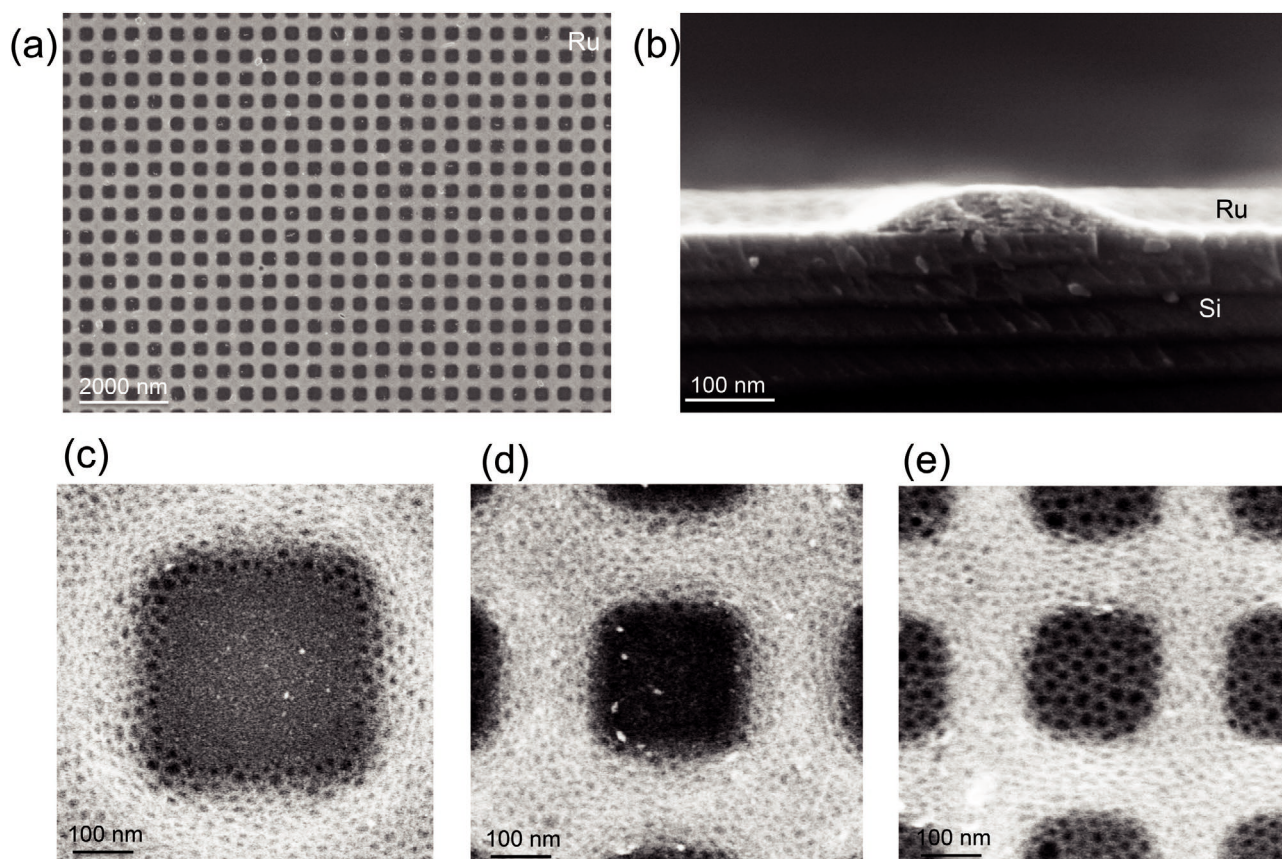


Figure 8. a,b) Top-view and cross-sectional SEM micrograph of Ru-based patterned film. c–e) Higher magnification top-view micrographs of arrays of squared hole with periodicity of 800, 500, and 400 nm, respectively, made of mesoporous Ru-based materials.

proves the potential for the supported nanostructured noble metal films to be easily integrated in catalytic devices. In perspective, this approach might allow designing even more sophisticated microfluidic reactors including multicyclic zones and gas-exchange systems.^[41]

3. Conclusions

In conclusion, we have developed a method to fabricate nanostructured metal-based films composed of Rh, Ru, or Ir and residual organic species by solution processing. From a

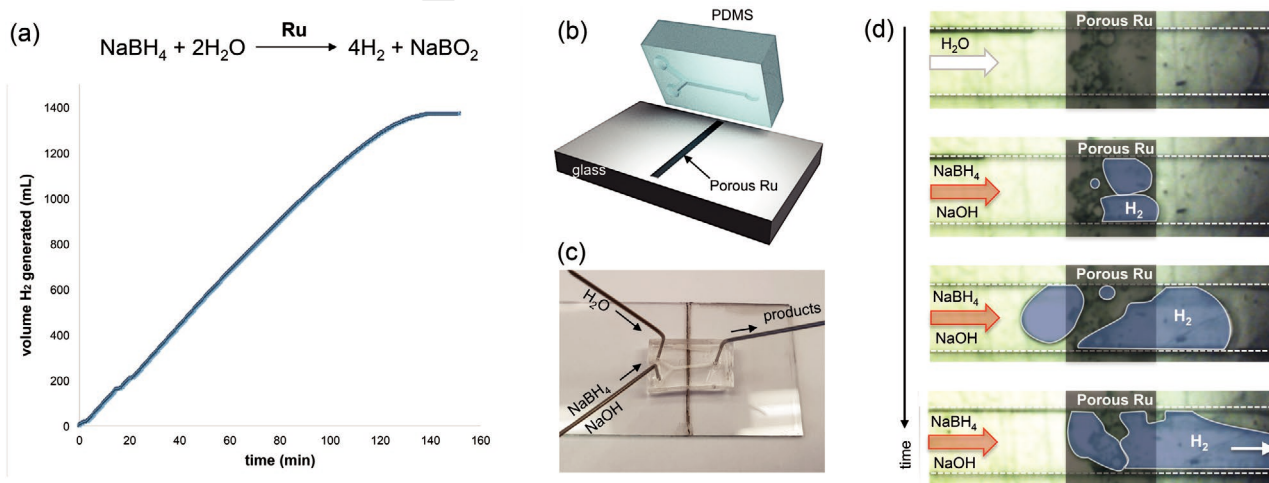


Figure 9. a) Evolution of the volume of H₂ as function of the time for a reaction catalyzed by a mesoporous Ru-based film. b) Illustration of the fabrication process to obtain the microreactor. c) Photograph of the microreactor. d) Optical micrographs versus time showing the H₂ bubbles generation into a microchannel (false colors were added to improve the visibility).

synthetic point of view, we propose to exploit the dual functionality of the block-copolymer PB-*b*-PEO micelles that act both as templating and reducing agents. In previous reports, block-copolymers were used as templating agents. It was also reported that polymers could act as reducing agents. In this study, we combine the two functionalities in a single molecule. Additionally, from the fundamental point of view, we provide new understanding on the reduction mechanism occurring during carbothermal processes, a relatively underexplored field. A set of in situ techniques has allowed capturing the carbothermal reduction mechanism occurring at the hybrid organic/inorganic interface, unveiling the formation of a carbonyl intermediate. The process presents several advantages; it is simple, it is scalable, does not require any external or dedicated equipment reducing agent and can be applied by solution-processing on substrates of various shape and composition (stable at mild temperatures). Furthermore, this chemical approach enables the challenging patterning of noble metal-based films directly by micellar block-copolymer lithography and by soft nanoimprint lithography. At last, we showed that mesoporous Ru-based films are excellent catalysts for H₂ generation and can be easily integrated in microreactors to carry out reactions in a continuous manner. From a fundamental point of view, this work expands the synthetic toolbox in nanomaterials fabrication by using organic template acting also as reducing agents.

We also believe that this report will trigger new fundamental research on the synthesis of nanostructured metallic films by chemical methods providing new possibilities for device fabrication at low cost.

4. Experimental Section

Chemicals: The metallic precursors were rhodium (III) chloride hydrate (RhCl₃·xH₂O, Rh 38.5–45.5%, Alfa Aesar), ruthenium(III) chloride hydrate (RuCl₃·xH₂O, Sigma Aldrich), iridium(III) chloride hydrate (IrCl₃·xH₂O, Alfa Aesar); and the PB-PEO (Mn = 5600 g mol⁻¹ PB and 10 000 g mol⁻¹ PEO [polydispersity index = 1.05]) was provided by from Polymer Source. 6 inch-diameter p-type (100) Si wafer with a resistivity of 1–10 ohm cm was purchased from Siltronix Silicon Technologies. The polyimide sheet (304 mm × 200 mm × 0.075 mm) was purchased from Radiospare.

Preparation of the Films: At first, 0.020 g of PB-PEO was dissolved in a EtOH/H₂O (7/1 w/w) solution. To induce complete dissolution of the block-copolymer, the solution was warmed at 70 °C for 30 min. After cooling, 0.122 g of salt metal precursor was added to the solution. The silicon wafer and the polyimide sheet were cleaned with ethanol solution and oxygen plasma. The substrate was coated via dip-coating performed in a controlled atmosphere (at relative humidity < 10% and room temperature). To obtain thick multilayer films for the in situ investigations and for nanoimprint lithography the films were obtained by dip-coating at 10 mm s⁻¹. To obtain monolayer of micelles the films were dip-coated at 0.7 mm s⁻¹.^[22]

Soft-Nanoimprint Lithography: Master and PDMS-based stamp fabrication: The silicon master mold was fabricated by electron beam lithography at 100 KeV (Vistec 5000+) and reactive ion etching. An A7 PMMA positive-tone resist (495PMMA A Resists, solids: 7% in Anisole) was spin-coated on a 2-inch Si(100) wafer and baked for 45 min at 160 °C. The sample was exposed at 10 nA with a dose of 1300 μC cm⁻², developed for 45 s in a solution of methyl-isobutyl-ketone and isopropanol (mixture 1:3), rinsed in isopropanol and gently dried with pure nitrogen gas. The pattern was transferred by reactive ion etching using a SF₆/CHF₃ gas mixture.

The antisticking treatment was performed using 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (POTS) by chemical vapor deposition method. A sealed glass Petri dish containing the silicon master and several drops of POTS was heated in an oven at about 120 °C for 1 h to enable the reaction between the OH groups on the Si substrate surfaces and the POTS and then maintained at about 150 °C for 2 h to remove the unreacted POTS molecules.

A bilayer hard-PDMS/PDMS stamp was then replicated first by spin-coating a thin hard-PDMS layer on the silicon master and second by casting a mixture of commercial available (RTV615 from GE) two components solution (1:10) on top. The bilayer hard-PDMS/PDMS stamp was degassed and soft-baked at 60 °C for 48 h. Finally, after being peeled off from the silicon master, the bilayer stamp was treated with trichloromethylsilane (TMCS).

Imprinting: PDMS mold was placed under vacuum for 30 min. The silicon wafer was cleaned with ethanol solution and oxygen plasma. The silicon substrate was coated with iridium or ruthenium solution via dip-coating. Dip-coating was performed in a closed chamber with controlled atmosphere at relative humidity <10% and room temperature. The process consisted of i) dipping the substrate into the tank, ii) letting it immersed for 3 s, iii) withdrawing at speed of 10 mm s⁻¹, and iv) letting it in the close chamber for 1 min to allow complete evaporation of the solvent. Just after the deposition, the PDMS mold was applied on silicon surface and it was placed in oven at 130 °C for 5 min.^[43] The PDMS mold was then removed and the film was calcined at 300 °C under nitrogen.

In Situ X-Ray Diffraction: The in situ XRD measurements at different temperatures were carried out using a Panalytical X'pert pro diffractometer equipped with a Co anode (λKα = 1.79031 Å) and a multichannel X'celerator detector. Each pattern was recorded in the θ-θ Bragg-Brentano geometry in the 15–120° 2θ range (during 40 s each 0.0334°). The high temperature oven chamber was an Anton Paar HTK 1200N and the crucible was made of alumina. The rise in temperature was between 25 and 400 °C, with a measurement every 50 °C. The nonindexed peaks corresponded to the substrate. The intensity of these peaks intensity increased with the temperature. This effect was already observed in other in situ XRD studies. This modification was attributed to the fact that, during the annealing, the amount of matter present on the film decreased (H₂O loss, polymer decomposition, Cl departure). Consequently, the contribution of the substrate to the diffraction signal became more important.

In Situ Infrared Ellipsometry: The films were analyzed by a Woolam ellipsometer IR-VASE equipped with a thermal environmental chamber. The measurements cover the spectral range from 1.7 to 30 microns (333–5900 wavenumbers) and were acquired every 25 °C.

In Situ Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering and Wide-Angle X-Ray Scattering: In situ time-resolved GISAXS/WAXS were performed at the Austrian SAXS beamline at the ELETTRA synchrotron in Trieste (Italy) at a photon energy of 8 keV.^[44] The beam size was set to 1 × 0.2 mm² (HxV). SAXS images were collected in grazing incidence (0.236°) using Pilatus3 1M detector (Dectris AG, Switzerland) at a distance of 1942.3 mm from the sample, with 30 s intervals between each frame. WAXS diffraction patterns were collected simultaneously with Pilatus 100K detector placed 197.6 mm from the sample. The patterns were corrected for the fluctuations of the primary intensity.^[45] The domed hot stage (DHS1100, Anton Paar, Austria) was used for in situ temperature studies.

Microscopy: SEM imaging was performed on a SU-70 Hitachi FESEM. Voltage acceleration setup was 5 kV and usually upper detector was used for secondary electron acquisition. The surface morphology of the nanoimprinted films was also studied using an AFM Nanosurf C3000 equipment. Height images and profiles were recorded on 10 μm² area

Catalytic H₂ Generation: For the catalytic test in the batch reactor, NaBH₄ (Sigma Aldrich, 98% purity) was dissolved in NaOH (4 wt% solution) to obtain 4 wt% sodium borohydride solution. The solution was placed in glass reactor with two necks. H₂ production was probed with Bonkhorst flow meter. For the test performed in the microfluidic reactor, a photosensitive resin (AZ P4620 Photoresist, purchased Merk Performance Materials) was applied by spin coating (3000 rpm, 30 s)

on silicon wafer. Selective patterning was carried by photolithography by using a mask-less SmartPrint device (Smart Forces Technologies). After development, the photoresist was baked for hardening at 130 °C for 2 h before molding with PDMS and placed at 130 °C for 15 min for hardening. The PDMS microchannel was bonded on the glass substrate after activating the surface by a plasma treatment of 15 min.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank D. Montero and the Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC FR2482) for servicing FEGSEM & EDX instrumentation and Sorbonne Université, CNRS and C'Nano projects of the Région Ile-de-France for funding. The authors thank Sophie Nowak for in situ XRD measurements. This work was supported by French state funds managed by the National Research Agency (ANR) through the MetaFleSS project, grant no. ANR-17-CE09-0027. M.L.D.M. and M.F. acknowledge funding from the European Research Council (ERC) under European Union's Horizon 2020 Programme (Grant agreement no. 803220, TEMPORE). This project also received funding from the EU-H2020 Research and Innovation Programme under grant agreement no. 654360 having benefitted from the access provided by ELETTRA Trieste, Italy, within the framework of the NFFA-Europe Transnational Access Activity. The IR ellipsometry was funded by the Région Ile-de-France in the framework of DIM ResPore and by the French state within the Investissements d'Avenir Programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02, within the framework of the Cluster of Excellence MATISSE. The work was also partially supported by the French RENATECH network.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

block-copolymers, mesoporous, metals, patterning, reduction, small-angle X-ray scattering

Received: July 18, 2021

Revised: October 8, 2021

Published online:

- [1] R. J. Seymour, J. O'Farrelly, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, p. 1.
- [2] M. Odziomek, M. Bahri, C. Boissière, C. Sanchez, B. Lassalle-Kaiser, A. Zitolo, O. Ersen, S. Nowak, C. Tard, M. Giraud, M. Faustini, J. Peron, *Mater. Horiz.* **2019**.
- [3] P. B. Kettler, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 342.
- [4] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765.
- [5] a) M. Ming, Y. Zhang, C. He, L. Zhao, S. Niu, G. Fan, J.-S. Hu, *Small* **2019**, *15*, 1903057; b) H. Wang, H. D. Abruña, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5057.

- [6] H.-I. Ryoo, J. S. Lee, C. B. Park, D.-P. Kim, *Lab Chip* **2011**, *11*, 378.
- [7] K. C. Basavaraju, S. Sharma, R. A. Maurya, D. P. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6867.
- [8] A. M. Watson, X. Zhang, R. Alcaraz de la Osa, J. M. Sanz, F. González, F. Moreno, G. Finkelstein, J. Liu, H. O. Everitt, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1095.
- [9] a) L. G. Wen, C. Adelman, O. V. Pedreira, S. Dutta, M. Popovici, B. Briggs, N. Heylen, K. Vanstreels, C. J. Wilson, S. Van Elshocht, in *2016 IEEE Int. Interconnect Technology Conf./Advanced Metallization Conf. (IITC/AMC)*, IEEE, Piscataway, NJ **2016**; b) T. N. Arunagiri, Y. Zhang, O. Chyan, M. El-Bouanani, M. J. Kim, K. H. Chen, C. T. Wu, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 083104.
- [10] A. C. Probst, T. Döhring, M. Stollenwerk, M. Wen, L. Proserpio, in *Int. Conf. on Space Optics—ICSO 2016*, SPIE, Bellingham, WA **2017**.
- [11] A. Mallavarapu, P. Ajay, C. Barrera, S. V. Sreenivasan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 1169.
- [12] a) R. Glass, M. Möller, J. P. Spatz, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1153; b) J. Chai, F. Huo, Z. Zheng, L. R. Giam, W. Shim, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20202; c) L. Huang, P.-C. Chen, M. Liu, X. Fu, P. Gordiichuk, Y. Yu, C. Wolverson, Y. Kang, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 3764; d) L. Huang, H. Lin, C. Y. Zheng, E. J. Kluender, R. Gohnabi, B. Shen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4570; e) L. Chen, X. Wei, X. Zhou, Z. Xie, K. Li, Q. Ruan, C. Chen, J. Wang, C. A. Mirkin, Z. Zheng, *Small* **2017**, *13*, 1702003; f) R. Guo, Y. Yu, Z. Xie, X. Liu, X. Zhou, Y. Gao, Z. Liu, F. Zhou, Y. Yang, Z. Zheng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3343; g) Y. Yu, X. Xiao, Y. Zhang, K. Li, C. Yan, X. Wei, L. Chen, H. Shen, H. Zhou, S. Zhang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4926; h) Y. Yu, C. Yan, Z. Zheng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5508.
- [13] a) B. Jiang, C. Li, M. Imura, J. Tang, Y. Yamauchi, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500112; b) C. Li, Ö. Dag, T. D. Dao, T. Nagao, Y. Sakamoto, T. Kimura, O. Terasaki, Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1; c) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science* **1997**, *278*, 838.
- [14] a) L. Longenberger, G. Mills, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 475; b) T. Sakai, P. Alexandridis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7766; c) T. Sakai, Y. Horiuchi, P. Alexandridis, T. Okada, S. Mishima, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 124; d) P. Alexandridis, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 15; e) M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1704158.
- [15] T. Sakai, P. Alexandridis, *Langmuir* **2004**, *20*, 8426.
- [16] M. Grobis, C. Schulze, M. Faustini, D. Grosso, O. Hellwig, D. Makarov, M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*.
- [17] V. Neu, C. Schulze, M. Faustini, J. Lee, D. Makarov, D. Suess, S. K. Kim, D. Grosso, L. Schultz, M. Albrecht, *Nanotechnology* **2013**, *24*.
- [18] M. Gayraud, J. Voronkoff, C. Boissière, D. Montero, L. Rozes, A. Cattoni, J. Peron, M. Faustini, *Nano Lett.* **2021**.
- [19] M. Faustini, B. Marmiroli, L. Malfatti, B. Louis, N. Krins, P. Falcaro, G. Greci, C. Laberty-Robert, H. Amenitsch, P. Innocenzi, D. Grosso, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3597.
- [20] M. Faustini, D. Grosso, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 248.
- [21] a) M. Kuemmel, J. Allouche, L. Nicole, C. Boissière, C. Laberty, H. Amenitsch, C. Sanchez, D. Grosso, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3717; b) M. Kuemmel, J.-H. Smätt, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, M. Lindén, D. Grosso, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3638.
- [22] M. Faustini, G. L. Drisko, A. A. Letaille, R. S. Montiel, C. Boissière, A. Cattoni, A. M. Haghiri-Gosnet, G. Lerondel, D. Grosso, *Nanoscale* **2013**, *5*, 984.
- [23] E. Bindini, G. Naudin, M. Faustini, D. Grosso, C. Boissière, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14572.
- [24] F. T. L. Muniz, M. A. R. Miranda, C. Morilla dos Santos, J. M. Sasaki, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2016**, *72*, 385.
- [25] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 546.
- [26] K. Pieliowski, K. Flejtuch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *73*, 131.

- Q19 1 [27] a) X.-M. Li, H.-L. Liu, X. Liu, N. Fang, X.-H. Wang, J.-H. Wu, *Sci.*
2 *Rep.* **2015**, 5, 1; b) B. Jiang, C. Li, Ö. Dag, H. Abe, T. Takei, T. Imai,
3 M. S. A. Hossain, M. T. Islam, K. Wood, J. Henzie, *Nat. Commun.*
Q20 4 **2017**, 8, 1.
5 [28] E. Cariati, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, E. Lucenti, *Inorg.*
6 *Chim. Acta* **2003**, 349, 189.
7 [29] R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, C. Dossi, A. Fusi, *J. Mol. Catal.*
8 **1992**, 74, 391.
9 [30] a) C. P. Booker, J. T. Keiser, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1532;
10 b) M. I. Zaki, B. Tesche, L. Kraus, H. Knözinger, *Surf. Interface Anal.*
11 **1988**, 12, 239.
12 [31] a) J. T. Yates Jr., K. Kolasinski, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1026;
13 b) D. I. Kondarides, Z. Zhang, X. E. Verykios, *J. Catal.* **1998**, 176, 536.
14 [32] M. Faustini, A. Grenier, G. Naudin, R. Li, D. Grosso, *Nanoscale*
15 **2015**, 7, 19419.
16 [33] R. Li, M. Boudot, C. Boissière, D. Grosso, M. Faustini, *ACS Appl.*
17 *Mater. Interfaces* **2017**, 9, 14093.
18 [34] A. Guiet, T. Reier, N. Heidary, D. Felkel, B. Johnson, U. Vainio,
19 H. Schlaad, Y. Aksu, M. Driess, P. Strasser, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4645.
20 [35] C. Luo, X. Ni, L. Liu, S. i. M. Nomura, Y. Chen, *Biotechnol. Bioeng.*
21 **2010**, 105, 854.
22 [36] H.-L. Chen, A. Cattoni, R. De Lépinau, A. W. Walker, O. Höhn,
23 D. Lackner, G. Siefer, M. Faustini, N. Vandamme, J. Goffard, *Nat.*
24 *Energy* **2019**, 4, 761.
25 [37] a) A. Cattoni, P. Ghenuche, A.-M. Haghiri-Gosnet, D. Decanini,
26 J. Chen, J.-L. Pelouard, S. p. Collin, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3557;
27 b) T. Bottein, O. Dalstein, M. Putero, A. Cattoni, M. Faustini,
28 M. Abbarchi, D. Grosso, *Nanoscale* **2018**, 10, 1420.
29 [38] O. Dalstein, D. R. Ceratti, C. Boissière, D. Grosso, A. Cattoni,
30 M. Faustini, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 81.
31 [39] H. N. Abdelhamid, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**.
32 [40] Y. Shang, R. Chen, *Energy Fuels* **2006**, 20, 2149.
33 [41] D.-H. Ko, W. Ren, J.-O. Kim, J. Wang, H. Wang, S. Sharma,
34 M. Faustini, D.-P. Kim, *ACS Nano* **2016**, 10, 1156.
35 [42] M. Faustini, J. Kim, G.-Y. Jeong, J. Y. Kim, H. R. Moon, W.-S. Ahn,
36 D.-P. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14619.
37 [43] M. Faustini, A. Cattoni, J. Peron, C. Boissière, P. Ebrard,
38 A. Malchère, P. Steyer, D. Grosso, *ACS Nano* **2018**, 12, 3243.
39 [44] H. Amenitsch, M. Rappolt, M. Kriechbaum, H. Mio, P. Laggner,
40 S. Bernstorff, *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, 5, 506.
41 [45] M. Burian, C. Meisenbichler, D. Naumenko, H. Amenitsch,
42 *arXiv:2007.02022* **2020**.

Replacing Metals with Oxides in Metal-Assisted Chemical Etching Enables Direct Fabrication of Silicon Nanowires by Solution Processing

Maxime Gayrard, Justine Voronkoff, Cédric Boissière, David Montero, Laurence Rozes, Andrea Cattoni, Jennifer Peron, and Marco Faustini*



Cite This: *Nano Lett.* 2021, 21, 2310–2317



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



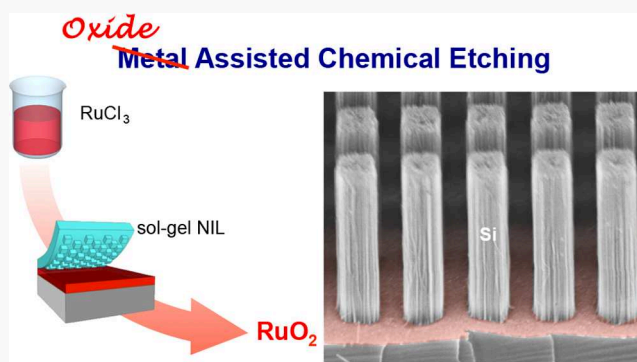
Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Metal-assisted chemical etching (MACE) has emerged as an effective method to fabricate high aspect ratio nanostructures. This method requires a catalytic mask that is generally composed of a metal. Here, we challenge the general view that the catalyst needs to be a metal by introducing oxide-assisted chemical etching (OACE). We perform etching with metal oxides such as RuO_2 and IrO_2 by transposing materials used in electrocatalysis to nanofabrication. These oxides can be solution-processed as polymers exhibiting similar capabilities of metals for MACE. Nanopatterned oxides can be obtained by direct nanoimprint lithography or block-copolymer lithography from chemical solution on a large scale. High aspect ratio silicon nanostructures were obtained at the sub-20 nm scale exclusively by cost-effective solution processing by halving the number of fabrication steps compared to MACE. In general, OACE is expected to stimulate new fundamental research on chemical etching assisted by other materials, providing new possibilities for device fabrication.

KEYWORDS: Metal Assisted Chemical Etching, Oxides, Nanofabrication, Sol–Gel, Nanoimprint, Block-Copolymer



1. INTRODUCTION

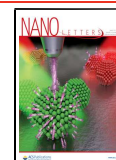
The fabrication of high aspect ratio silicon nanostructures is of high interest for a number of applications including photovoltaics,^{1,2} 3D transistors,³ batteries,⁴ sensing,⁵ optics,⁶ wetting,⁷ catalysis,⁸ and microfluidics.⁹ Metal assisted chemical etching (MACE) has emerged as a convenient alternative to dry etching^{10,11} to prepare large-scale surfaces by a low cost, wet etching method.^{12,13} The mechanism is based on a chemical etching in solution that is catalyzed when a noble metal is in contact with the Si surface.¹⁴ The etchant solution is composed of HF and an oxidative agent, typically H_2O_2 . The noble metal sinks into the substrate, generating deep Si nanostructures with geometry depending on the initial morphology of the noble metal layer. This process is widely used to obtain silicon nanowires, but it was also extended to other semiconducting materials such as Ge, GaAs,¹⁵ and InP¹⁶ with important implications for solar cells, for instance. The MACE process is now well established in the nanofabrication community, and its complex mechanism is still a matter of scientific debate to understand the role of each component (metal, etchant, oxidant, semiconductor, ...).¹⁷ In addition some technological challenges need to be tackled, especially for the preparation submicrometric features at large scale by

fabrication processes with a limited number of steps. By definition the etching catalyst in MACE is a metal, typically gold, silver, or platinum. The preparation of high aspect ratio well-defined features requires the fabrication of a “negative” noble metal mask. For instance, arrays of nanowires are made from perforated noble metal layers. The fabrication of well-defined metallic etching masks requires multiple steps, typically involving patterning of an intermediate material (resist), deposition of the metal, and lift-off process. Lift-off processes require a break in the gold film after deposition on resist features. This multistep process is especially challenging for the fabrication of sub-100 nm nanostructures. In addition, some common noble metals films have poor chemical (Ag) or/and thermal stability and have the tendency to dewet if annealed at relatively low temperature. In order to fulfill the requirements for a further scale-up and industrialization, developing of a

Received: January 15, 2021

Revised: February 16, 2021

Published: February 18, 2021



simpler and robust way to fabricate etching mask would be strongly beneficial. An interesting approach based on the direct electrochemical imprinting of silicon (called Mac-Imprint) was recently introduced. It uses a patterned polymer stamp coated with a noble metal catalyst to etch silicon in contact with the stamp by MACE.^{18,19} While this method is appealing, it is not suited for the fabrication of high aspect ratio Si nanostructures because the catalytic stamp cannot sink into the silicon substrate. An ideal option would consist of replacing the catalytic metals with other materials that can be directly processed and patterned as a polymer by solution processing. However, this alternative has not been widely considered because the general view is that, in MACE, the catalyst is a metal. Recently, alternative catalytic materials have been proposed including graphene,²⁰ graphene oxide,²¹ carbon nanotubes,²² or titanium nitride.²³ However, these alternative processes require multistep pattern transfer as in the case of metals and are generally less effective than MACE for the fabrication of high aspect ratio structures. From a chemical point of view an efficient mask for MACE should be (i) a good catalyst for the involved electrochemical reactions, (ii) a conductive material to allow holes migrations, and (iii) a stable material in harsh etching conditions. Interestingly, these requirements present striking analogies with those needed for electrocatalysts used for the oxygen evolution reaction. In the latter case, the most efficient materials are not noble metals but oxides.²⁴ For instance, RuO₂ and IrO₂ are known to be excellent electrocatalysts, conductive, and stable in extremely oxidative conditions.²⁵ RuO₂ and IrO₂ present a working function of >5 eV²⁶ similar to those of metals (5.1 and 4.26 eV for Au and Ag, respectively)²⁷ but higher oxidation number (IV). For RuO₂, the redox potential with its oxidized counterpart RuO₄/RuO₂ is 1.2–1.3 V,²⁸ a value between those of Au³⁺/Au (1.5 V) and Ag⁺/Ag (0.8 V).²⁷ In addition, it has been recently reported that they can be prepared by chemical methods enabling direct shaping into porous spheres^{29,30} or films.^{31–33} In this work, bridging research on electrocatalysts and MACE processing, we introduce oxide-assisted chemical etching (OACE), in which the metallic mask is replaced by an oxide counterpart. We show that RuO₂ and IrO₂ nanopatterned films can be obtained by a “sol–gel process” directly from solution deposition. Morphological and compositional evolution of the oxide layers was characterized by in situ ellipsometry, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). We demonstrate the versatility of the approach by implementing two different patterning methods for noble metal oxides both characterized by a limited number of fabrication steps: direct soft-nanoimprint lithography and block-copolymer micellar lithography. High aspect ratio silicon nanostructures are obtained with lateral dimensions down to the sub-20 nm scale by halving the number of fabrication steps with respect to previous approaches based on MACE. Importantly, this work extends the compositional threshold of the catalyst for chemical etching beyond metals. This report will trigger new fundamental research on chemical etching assisted by other materials providing new possibilities for device fabrication.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Soft-Nanoimprinting Lithography.

As a case of study, we describe the fabrication of Si nanostructured by OACE using RuO₂ masks fabricated by direct soft-nano-

imprinting lithography of a sol–gel derived film. A schematic illustration of the process is reported in Figure 1. The film is

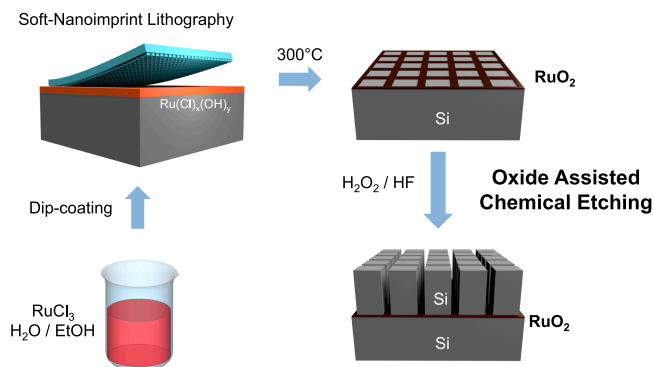


Figure 1. Scheme of the fabrication of silicon nanowires by oxide assisted chemical etching from RuO₂ masks with squared nanoholes obtained by direct soft-nanoimprinting lithography

applied by dip-coating deposition from RuCl₃xH₂O dissolved in hydroalcoholic solution. Due to hygroscopic nature of the Ru salts, the dip-coating process was performed in a controlled atmosphere to keep the relative humidity below 10%.³⁴ The initial film thickness after dip-coating was around 180 nm as determined by spectroscopic ellipsometry. After evaporation of the solvent, the film is immediately embossed by patterned PDMS-based stamp previously degassed in vacuum. The layer is stabilized at 130 °C before demolding. The imprinting process is pressureless, does not require any imprinting equipment, and can be realized on a large scale.^{35–37} Figure S1 in Supporting Information displays the photo of a patterned sample of 4 cm² exhibiting areas with different iridescent colors characteristic of diffractive gratings with periodicities ranging from 400 to 1000 nm.

The film is then converted to RuO₂ by thermal treatment in air at a temperature above 225 °C. The final etching step is then performed in a HF/H₂O₂ solution by using the RuO₂ catalytic mask. The different steps of the fabrication process have been investigated for masks composed of arrays of squared perforations at the submicrometric scale. Figure 2a and Figure 2b display the SEM-FEG micrographs of the mask after thermal treatment at 300 °C. One of the common drawbacks of the films patterned by nanoimprinting lithography is that a residual layer remains after embossing and an additional step of dry-etching is required to complete the lithography process.

Very interestingly, in these conditions (initial thickness of <200 nm), the Ru-based layer patterned films do not present a residual layer in the entire surface as displayed in Figure 2b. The absence of the residual layer was also observed for other geometries such as grooves or triangular holes (Figure S2 in Supporting Information). This can be attributed to the poor affinity between the Ru(Cl)_x(OH)_y films and the silicon substrate that enhance the mobility of the Ru species during imprinting. The efficiency of the imprinting process was further investigated by atomic force microscopy. Figure 2c shows a good correspondence between the Z-profiles of the original PDMS stamp and patterned layer after stabilization at 130 °C (and demolding). The profile of the RuO₂ sample annealed at 300 °C indicates a significant shrinkage in the perpendicular direction (around 50%). The thermal treatment induces

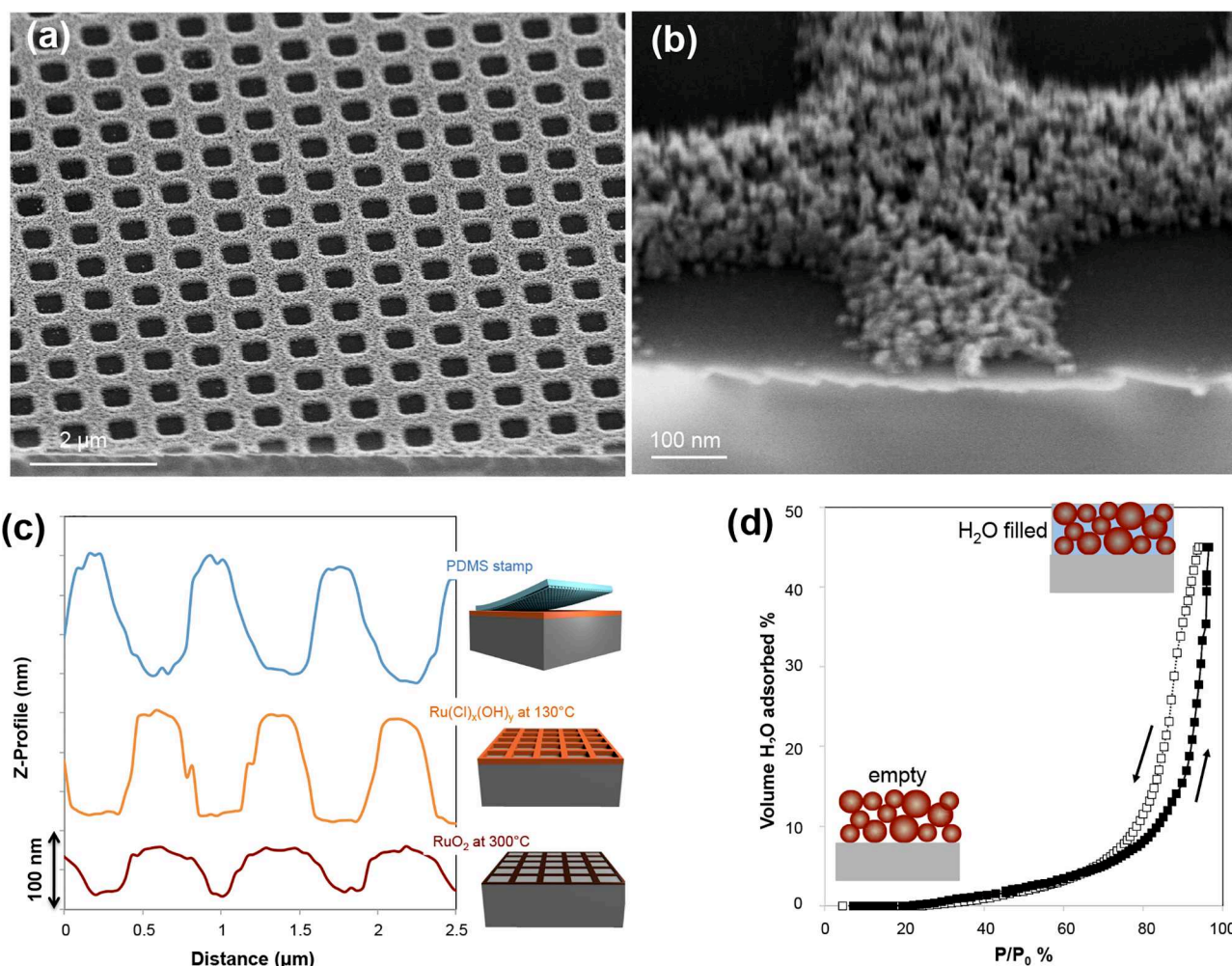


Figure 2. Scanning electron micrographs of the RuO₂ layer after thermal treatment at 300 °C at (a) lower magnification and (b) higher magnification. (c) Atomic force microscopy Z-profiles of the PDMS stamp, of the patterned layer after demolding and after annealing at 300 °C. (d) Adsorption/desorption curves of the RuO₂ plain film obtained by environmental ellipsometric porosimetry.

volumetric shrinkage and crystallization of the RuO₂ film leading to a conductive nanoparticle-based film. These two effects have been investigated by in situ spectroscopic ellipsometry on a plane film during the thermal treatment.³⁸ The experiment was performed in an environmental chamber by heating in air the sample from room temperature up to 300 °C. Since the material is evolving during thermal treatment, two models have been used for the thermal ellipsometric analysis. The first model is for temperatures below the crystallization describing the nonconductive layer composed of Lorentz oscillators to describe the absorption of the material especially in the visible range (Figure S3 in Supporting Information).³⁹ For temperatures above the crystallization, a second model was used: in addition to the Lorentz oscillators, a Drude model was added to describe the optical properties that are characteristic for conductive films (Figure S4 in Supporting Information). Starting from these models, a full analysis was then performed. The evolution of the thickness is reported in Figure 3a. After deposition, a large shrinkage of the film is observed by heating the material from room temperature to 150 °C. This thickness contraction can be attributed to the loss of adsorbed water leaving the Ru(Cl)_x(OH)_y species that, at room temperature, are highly hygroscopic. A second contraction is observed between 200

and 220 °C corresponding to the formation of the RuO₂. The layer is made of RuO₂ nanocrystals having rutile structure as confirmed by X-ray diffraction as shown in Figure S5 in Supporting Information.

The diffractogram of the layer calcined at 300 °C displays the characteristic peaks of the rutile phase having an average size of 15 nm as determined by the Scherrer equation⁴⁰ (Figure S5 in Supporting Information). The transformations occurring during thermal treatment could be confirmed by monitoring the evolution of the extinction coefficient (k) as a function of wavelength and temperature as obtained by the ellipsometric fit. This evolution is reported in Figure 3b. Below crystallization, the film presents a low value of k , especially at low wavelength in the visible range that increases with the temperature. This can be attributed to the presence of colored Ru complexes in the film, for which the k values increase as the volume decreases. Starting from 200 °C the value of k drastically increases especially in the near-infrared region; this behavior is characteristic of the formation of a conductive film. The chemical transformations can also be followed by XPS. Ru(3p), Cl(2p), and O(1s) core-level spectra of samples calcined from 150 to 300 °C are displayed in parts c, d, and e of Figure 3, respectively. Since Ru(3d) core levels superimpose the C(1s) core level, the Ru(3p) region was analyzed. As an

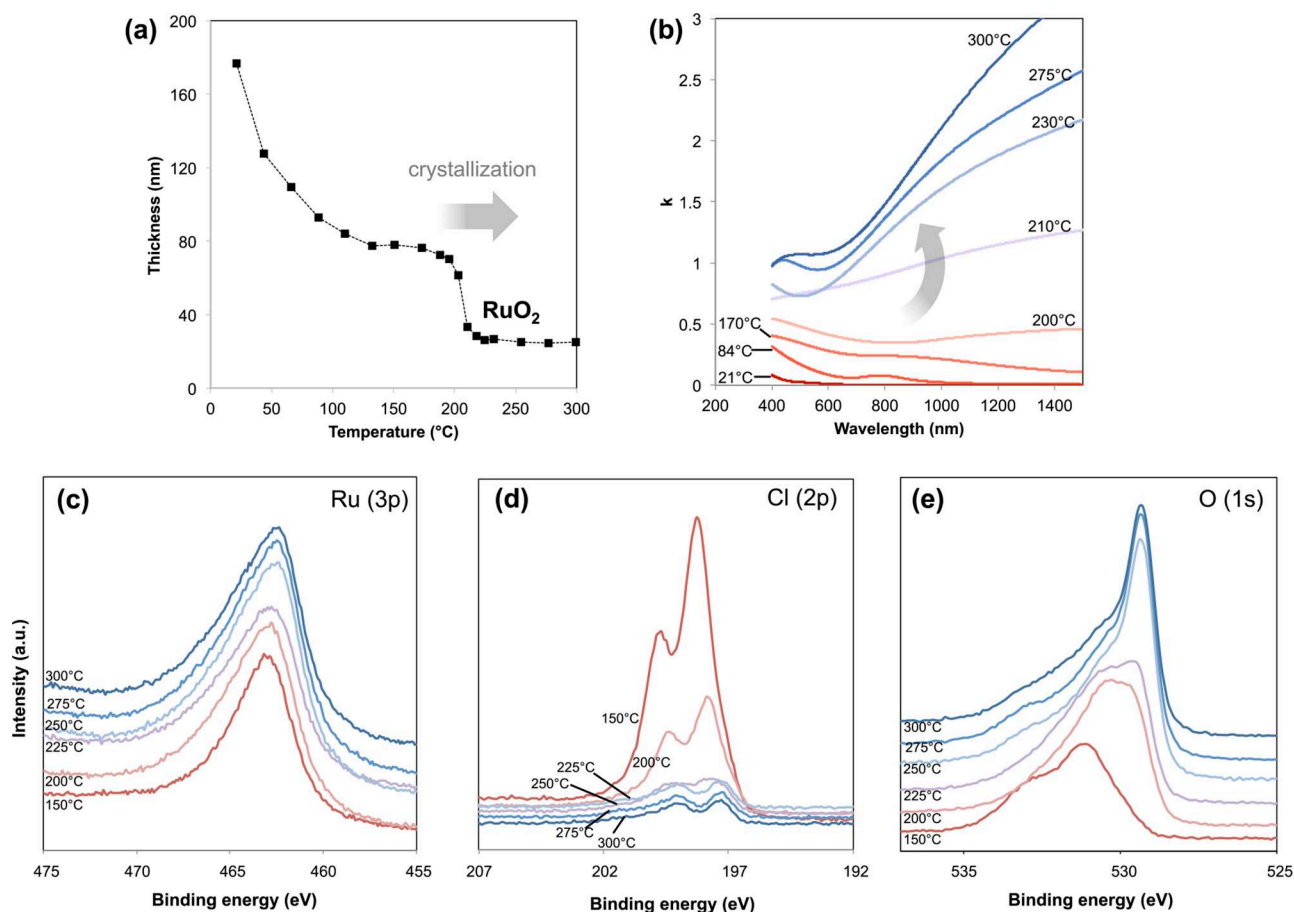


Figure 3. In situ thermal ellipsometric analysis: (a) evolution of the thickness as a function of the temperature; (b) evolution of the extinction coefficient k with the temperature, where the insulating–conductive transition is observed between 200 and 230 °C. XPS spectra recorded in the Ru(3p) region (c), Cl(2p) region (d), and O(1s) region (e) on films calcined at different temperatures.

electron conductor, RuO₂ has an asymmetric core level spectra, and for this reason, highly reliable quantification of the Ru oxidized species (Ru(IV), Ru(III)) using XPS is challenging and caution is required. However, from Ru (3p) spectra plot in Figure 3c, we can see that the Ru(3p) peak shifts progressively from 463.1 to 462.6 eV when the calcination temperature is increased from 150 to 225 °C. From 225 to 300 °C, the Ru (3p) signal remains at the same position, 462.6 eV, being characteristic of Ru(IV) in RuO₂.⁴¹ Concomitantly with the shift observed for Ru(3p) signals, the peaks characteristic of the Cl 2p_{3/2} and 2p_{1/2} initially located at 198.3 and 199.7 eV shift toward lower values down to 197.3 and 198.7 eV, respectively (Figure 3d). This shift is accompanied by a strong decrease in the Cl signal intensity; the Cl/Ru atomic ratio decreases from ~ 3 down to ~ 0.3 when the calcination temperature is increased from 150 to 250 °C. Finally, the spectra in Figure 3e indicate that the transition from hydroxylated species into metal–oxygen bonds occurs in the same temperature range since the intensity of the O(1s) component located at 531 eV for the sample calcined at 150 °C and characteristic of M–(OH) bonds decreases at the expense of the peak centered at 529.3 eV and characteristic of M–O bond in metal oxides. From XPS analysis, we confirm that the transition from Ru(III) into Ru(IV) occurs simultaneously as the departure of chlorine and the formation of Ru–O bonds, and the transition from Ru(III) into RuO₂ is complete at 225 °C, in agreement with thermal ellipsometric

analysis. As already shown in SEM photos in Figure 3d, the RuO₂ patterned films are thus composed by a network of percolated conductive RuO₂ nanocrystals with interparticle porosity. The porosity was investigated by environmental ellipsometric porosity on unpatterned films (detailed analysis in Figures S6 and S7 in Supporting Information).^{42,43} In Figure 2d, the adsorption/desorption isotherm reveals a large increase in % vol of water adsorbed between 70% and 100% P/P_0 due to the capillarity condensation of water vapor in the pores corresponding to the interparticle voids. The porous volume and average pore size were quantified to be 45% and 12 nm, in agreement with SEM observations. The presence of the nanoporosity is not a drawback in the MACE process. As demonstrated for noble metals, using a nanoporous catalyst is beneficial for the etching process⁴⁴ enabling access of the hydrofluoric acid to the silicon surface. The RuO₂ masks fabricated by direct nanoimprint lithography were then used as catalyst for the OACE of silicon. As an example, Figure 4a and Figure 4c represent SEM micrographs of a single RuO₂ nanotrench before and after chemical etching, respectively. This geometry allows cross-section visualization of the inner structure of Si after etching. From Figure 4c and Figure S8 in Supporting Information, no porosity is visible by SEM or TEM in both the Si nanotrenches and nanowires and in the Si substrate underneath the RuO₂ mask. After etching, the RuO₂ catalytic mask is located at the bottom of the Si trench confirming that during the reaction the RuO₂ maintains an

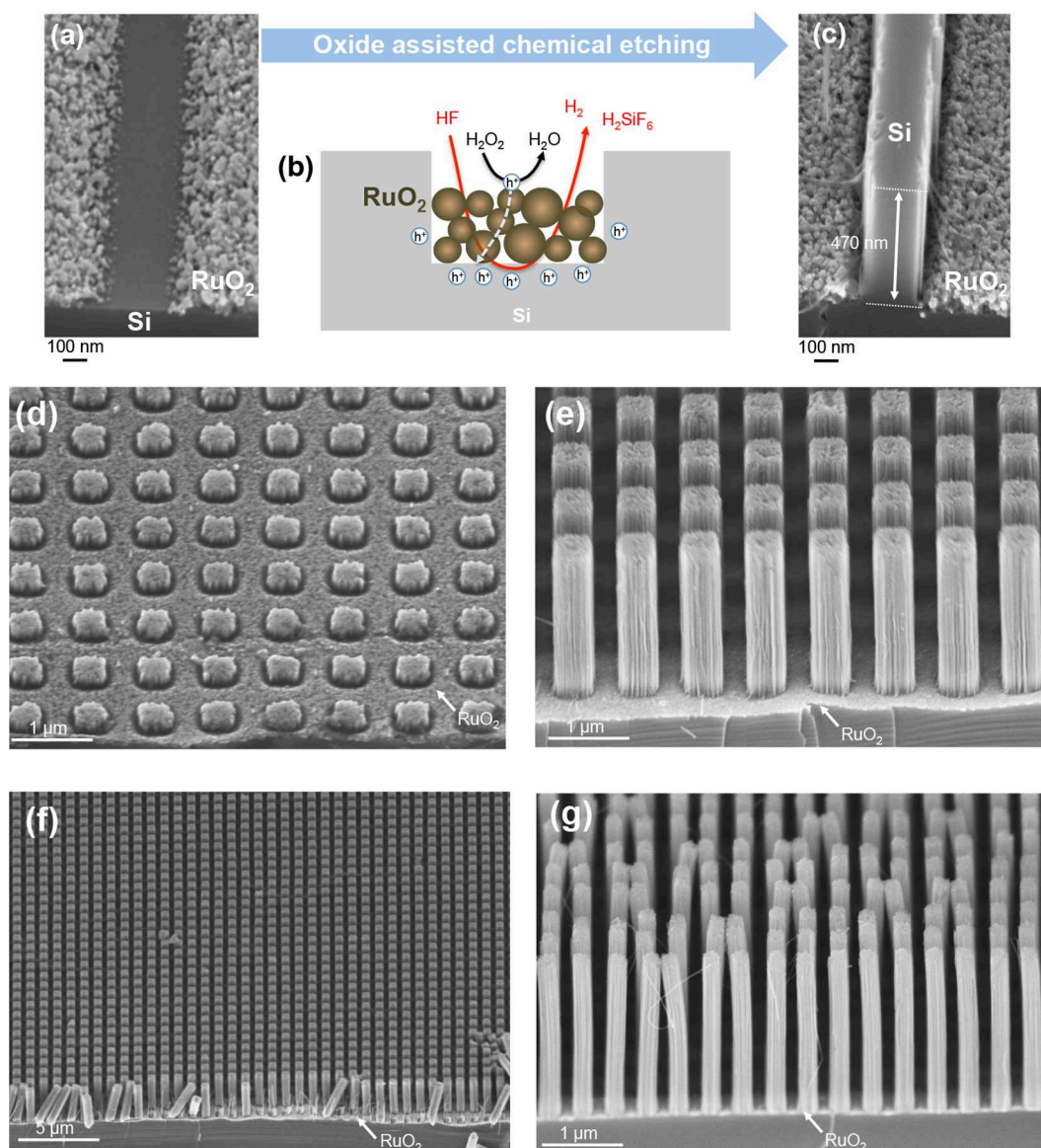


Figure 4. Scanning electron micrographs of (a) RuO_2 nanochannel and (c) silicon nanotrench after oxide assisted chemical etching. (b) Scheme of the proposed OACE mechanism. (d, e) SEM micrographs of 485 nm sized silicon nanowires obtained after 30 s and 5 min of etching. (f) Lower magnification SEM of the sample shown in (e). (g) SEM of 230 nm sized silicon nanowires obtained after 5 min of etching.

intimate electrical contact with the silicon, sinking with the silicon as it is etched.

In our experiment, we employed a typical composition for etching solution containing H_2O_2 and HF on a p-doped (boron) Si wafer (100). Immediately after immersion in the etching solution, bubbles developed from the surfaces. Indeed both compounds are needed for the process to take place. Without H_2O_2 , no etching and bubble formation was observed. In contrast, delamination of the RuO_2 layer is observed after several minutes in solution containing only HF, probably due to the presence of a thin SiO_2 layer formed on the Si substrate during thermal treatment. This observations suggest that, in our conditions, the mechanism of oxide-assisted chemical etching does not differ significantly from the typical metal-assisted chemical etching. The proposed mechanism is thus illustrated in Figure 4b. Figure 4e and Figure 4f show SEM micrographs at different magnification of the sample composed of silicon nanopillars arrays having a periodicity of 1000 nm obtained after 5 min etching. The pillars display an average size

of 485 nm and a height of 1750 nm. The same experiment was performed on an array with smaller dimensions and lower etching time as shown in Figure 4g and Figure 4d. In this case, the pillar size and height are respectively 230 and 1900 nm, resulting in an aspect ratio above 8. In the case of elongated nanostructures, some pairs of pillars show typical clustering caused by capillary forces upon drying and electrostatic interactions.⁴⁵ Finally, the same process was reproduced on patterns with different geometries including triangular grooves or triangular pillars (Figure S2 in Supporting Information). Due to polycrystalline nature of the RuO_2 and to the relatively large crystal size at 300 °C, the line-edge roughness (LER) on the pattern is quite high. The LER can be reduced by limiting the crystal growth using a lower annealing temperature. This is especially important for the fabrication high aspect ratio nanostructures with higher resolution as shown in the following.

2.2. Block-Copolymer Micellar Lithography. To confirm the versatility of the approach including for high-

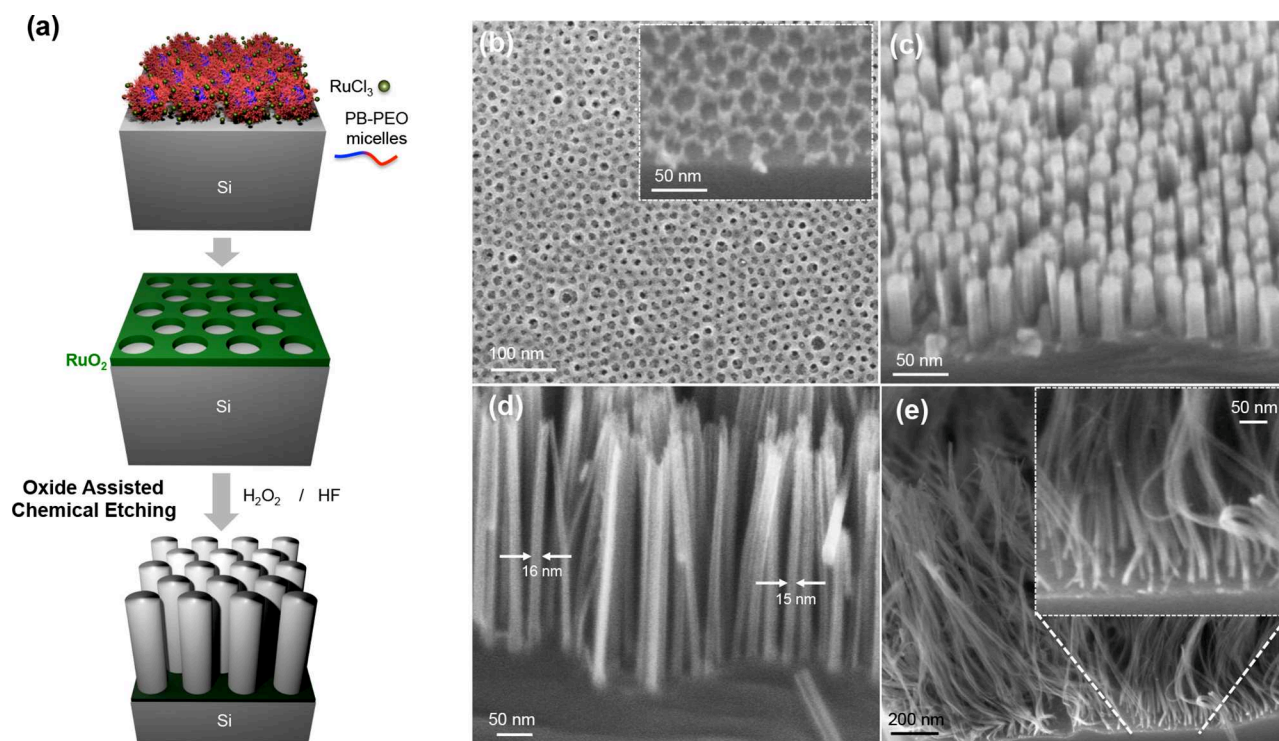


Figure 5. (a) Nanofabrication scheme based on block-copolymer micellar lithography and oxide assisted chemical etching. (b) Block-copolymer templated RuO_2 layer before etching. (c–e) Sub-20 nm silicon nanowires obtained after 1 (c), 5 (d), and 30 min (e) of etching.

resolution nanofabrication at the sub-20 nm scale, a new method for the fabrication of the etching mask is proposed based on block-copolymer micellar nanolithography. This strategy to obtain nanoporated ceramic layers was already developed for common metal oxides such as TiO_2 ⁴⁶ but never demonstrated for noble metal oxides so far.

The fabrication scheme is illustrated in Figure 5a. A PB-PEO block-copolymer ($15\,600\text{ g mol}^{-1}$ ($\text{PB}_{112}\text{PEO}_{227}$)) was first dissolved in a hydroalcoholic solution in the presence of RuCl_3 . In these conditions, the block-copolymer forms micelles having a hydrophobic PB core and a hydrophilic PEO shell.⁴⁷ A film is then obtained on the silicon substrate by dip-coating from this solution. The deposition conditions were adjusted to obtain a monolayer of micelles that are surrounded by the Ru precursor. The film was then heated at $250\text{ }^\circ\text{C}$ in air to decompose the PB-PEO block-copolymer⁴⁶ and convert the $\text{Ru}(\text{Cl}_x\text{OH}_y)$ species into conductive RuO_2 . After annealing, the RuO_2 film is composed of pores having a diameter of 20 nm and periodicity of around 50 nm as shown in the SEM micrograph in Figure 5b. In order to limit the crystal growth, the calcination temperature was optimized. A thermal treatment at $250\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 s was found to be the best compromise to ensure conversion to metal-like RuO_2 while retaining the surface nanostructure. As shown in the SEM micrographs in Figure S9 in Supporting Information, annealing at higher temperatures or for longer times resulted in crystal growth progressive loss of the nanofeatures. The SEM micrographs in parts c, d, and e of Figure 5 display the samples after oxide-assisted chemical etching for 1, 5, 30 min, respectively. The etching process results in sub-20 nm silicon nanowires (as dictated by the initial perforation size) with length that increases pseudolinearly as a function of the etching time (Figure S10 in Supporting Information). Notably, the silicon nanowires obtained after 30 min etching display lengths

exceeding $1.2\text{ }\mu\text{m}$ corresponding to an aspect ratio above 60. As shown in Figure S10, the etching rate of RuO_2 is higher than conventional electroplated Ag in the same etching conditions (composition, substrate). While this observation confirms the efficiency of RuO_2 as etching materials, more systematic studies are needed to compare the etching rate of oxides with respect to metals in optimized etching conditions and with similar mask geometry. The OACE is not limited to RuO_2 . Following the same principles, other oxides used as electrocatalysts could be envisioned. Among them, IrOx is another of the most active and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. Figure S11a,b in Supporting Information reports the fabrication of sub-20 nm nanowires arrays obtained by OACE starting from IrOx nanomasks. As detailed previously, the masks were prepared by block-copolymer micellar lithography in the presence of IrCl_3 . After deposition a thermal treatment at $375\text{ }^\circ\text{C}$ was applied since the formation of iridium oxide occurs at higher temperatures with respect to ruthenium oxide.²² We further demonstrate that the size of the nanowires can be tuned by applying the same method but with PB-PEO block-copolymers with higher molecular length ($75\,500\text{ g mol}^{-1}$ $\text{PB}_{640}\text{PEO}_{989}$), resulting in perforations and nanowire's size of 60 nm (Figure S11c,d in Supporting Information).

3. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

In summary, in this contribution we show that solution-processed oxides can replace metallic catalysts in metal-assisted chemical etching for nanofabrication of silicon nanowires. The concept was demonstrated with RuO_2 and IrO_2 whose conductivity, stability, and catalytic properties are already exploited in other fields such as electrocatalysis. From an applicative point of view, we show here that nanostructured oxides can be obtained by solution-processing and directly

patterned to fabricate catalytic masks for etching on a large scale. The versatility of the approach was demonstrated by applying two high-throughput, low-cost patterning methods: direct soft-nanoimprint lithography of sol–gel based films and block-copolymer micellar lithography. In particular, fabrication of sub-20 nm silicon nanowires was achieved by OACE meeting the current state of the art of MACE in terms of resolution yet by reducing by half the number of nanofabrication steps. This gain is shown in Figure S12 in Supporting Information by comparing our approach with a previously reported nanofabrication scheme to prepare sub-20 nm SiNWs by block-copolymer lithography coupled with MACE.⁴⁸ By our approach, the fabrication of the mask and of the silicon nanowires is carried exclusively by costless solution processing and does not require dedicated equipment such as reactive ion etching or sputtering. In perspective, the preparation of the oxide catalytic layers can also be extended to other solution processing methods (spray or spin coating, inkjet, roll-to-roll printing) or to other technologies such as electroplating or chemical vapor deposition. This method could also be extended to other oxides or multimetallic oxides in which composition, porosity, doping, or crystallinity can be tuned to control the etching rate or quality. More generally, these results extend the compositional threshold of the catalysts used for MACE, opening interesting perspectives in terms of basic research on catalytic etching applied to nanofabrication.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.1c00178>.

Materials and methods (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Marco Faustini – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Collège de France, CNRS, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France; orcid.org/0000-0002-6254-5116; Email: marco.faustini@sorbonne.universite.fr

Authors

Maxime Gayraud – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Collège de France, CNRS, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France

Justine Voronkoff – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Collège de France, CNRS, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France

Cédric Boissière – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Collège de France, CNRS, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France; orcid.org/0000-0003-1212-6850

David Montero – Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC FR 2482), Sorbonne Université, 75252 Paris, France

Laurence Rozes – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Collège de France, CNRS, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France

Andrea Cattoni – Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), CNRS UMR 9001, Université Paris-Saclay, 91120 Palaiseau, France

Jennifer Peron – ITODYS, CNRS, UMR 7086, Université de Paris, F-75013 Paris, France; orcid.org/0000-0001-7445-4070

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.nanolett.1c00178>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This work was supported by French state funds managed by the National Research Agency (ANR) through the MetaFleSS project, Grant ANR-17-CE09-0027. The work was also partially supported by the French RENATECH network.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC FR2482) for servicing FEGSEM and EDX instrumentation and Sorbonne Université, CNRS and C’Nano projects of the Région Ile-de-France for funding.

■ REFERENCES

- (1) Li, X. Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of characteristics and applications in photovoltaics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16*, 71–81.
- (2) Narasimhan, V. K.; Hymel, T. M.; Lai, R. A.; Cui, Y. Hybrid metal-semiconductor nanostructure for ultrahigh optical absorption and low electrical resistance at optoelectronic interfaces. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10590–10597.
- (3) Van Olmen, J.; Mercha, A.; Katti, G.; Huyghebaert, C.; Van Aelst, J.; Seppala, E.; Chao, Z.; Armini, S.; Vaes, J.; Teixeira, R. C. 3D stacked IC demonstration using a through silicon via first approach. *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*; IEEE, 2008; pp 1–4.
- (4) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35.
- (5) Peng, K.-Q.; Wang, X.; Lee, S.-T. Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 243112.
- (6) Romano, L.; Kagias, M.; Vila-Comamala, J.; Jefimovs, K.; Tseng, L.-T.; Guzenko, V. A.; Stampanoni, M. Metal assisted chemical etching of silicon in the gas phase: a nanofabrication platform for X-ray optics. *Nanoscale Horizons* **2020**, *5*, 869–879.
- (7) Xiu, Y.; Zhu, L.; Hess, D. W.; Wong, C. P. Hierarchical silicon etched structures for controlled hydrophobicity/superhydrophobicity. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3388–3393.
- (8) Yamada, Y. M. A.; Yuyama, Y.; Sato, T.; Fujikawa, S.; Uozumi, Y. A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 131–135.
- (9) Ko, D.-H.; Ren, W.; Kim, J.-O.; Wang, J.; Wang, H.; Sharma, S.; Faustini, M.; Kim, D.-P. Superamphiphobic silicon-nanowire-embedded microsystem and in-contact flow performance of gas and liquid streams. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1156–1162.
- (10) Wu, B.; Kumar, A.; Pamarthy, S. High aspect ratio silicon etch: A review. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 051101.
- (11) Faustini, M.; Drisko, G. L.; Letailleur, A. A.; Montiel, R. S.; Boissière, C.; Cattoni, A.; Haghiri-Gosnet, A. M.; Lerondel, G.; Grosso, D. Self-assembled titanium calcium oxide nanopatterns as versatile reactive nanomasks for dry etching lithographic transfer with high selectivity. *Nanoscale* **2013**, *5*, 984–990.

- (12) Huang, Z.; Geyer, N.; Werner, P.; De Boor, J.; Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 285–308.
- (13) Li, X.; Bohn, P. W. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2572–2574.
- (14) Faustini, M.; Drisko, G. L.; Boissiere, C.; Grosso, D. Liquid deposition approaches to self-assembled periodic nanomasks. *Scr. Mater.* **2014**, *74*, 13–18.
- (15) Cheung, H.-Y.; Lin, H.; Xiu, F.; Wang, F.; Yip, S.; Ho, J. C.; Wong, C.-Y. Mechanistic Characteristics of Metal-Assisted Chemical Etching in GaAs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6903–6908.
- (16) Kim, S. H.; Mohseni, P. K.; Song, Y.; Ishihara, T.; Li, X. Inverse metal-assisted chemical etching produces smooth high aspect ratio InP nanostructures. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 641–648.
- (17) Lai, R. A.; Hymel, T. M.; Narasimhan, V. K.; Cui, Y. Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8875–8879.
- (18) Sharstniou, A.; Niauzorau, S.; Ferreira, P. M.; Azeredo, B. P. Electrochemical nanoimprinting of silicon. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 10264–10269.
- (19) Azeredo, B. P.; Lin, Y.-W.; Avagyan, A.; Sivaguru, M.; Hsu, K.; Ferreira, P. Direct Imprinting of Porous Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2929–2939.
- (20) Kim, J.; Lee, D. H.; Kim, J. H.; Choi, S.-H. Graphene-assisted chemical etching of silicon using anodic aluminum oxides as patterning templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24242–24246.
- (21) Kubota, W.; Ishizuka, R.; Utsunomiya, T.; Ichii, T.; Sugimura, H. Chemical etching of silicon assisted by graphene oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58*, 050924.
- (22) Wilhelm, T. S.; Kecskes, I. L.; Baboli, M. A.; Abrand, A.; Pierce, M. S.; Landi, B. J.; Puchades, I.; Mohseni, P. K. Ordered Si Micropillar Arrays via Carbon-Nanotube-Assisted Chemical Etching for Applications Requiring Nonreflective Embedded Contacts. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2*, 7819–7826.
- (23) Kim, J. D.; Kim, M.; Chan, C.; Draeger, N.; Coleman, J. J.; Li, X. CMOS-Compatible Catalyst for MacEtch: Titanium nitride-assisted chemical etching in vapor phase for high Aspect ratio Silicon nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27371–27377.
- (24) Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365.
- (25) Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263–267.
- (26) Han, S. Y.; Lee, J.-L. Characteristics of Schottky contacts on n-type 4H-SiC using IrO₂ and RuO₂. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6159–6166.
- (27) Kong, L.; Dasgupta, B.; Ren, Y.; Mohseni, P. K.; Hong, M.; Li, X.; Chim, W. K.; Chiam, S. Y. Evidences for redox reaction driven charge transfer and mass transport in metal-assisted chemical etching of silicon. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36582.
- (28) Pourbaix, M.; Staehle, R. W. Electrochemical equilibria. In *Lectures on Electrochemical Corrosion*; Springer, 1973; pp 83–183.
- (29) Faustini, M.; Giraud, M.; Jones, D.; Rozière, J.; Dupont, M.; Porter, T. R.; Nowak, S.; Bahri, M.; Ersen, O.; Sanchez, C.; Boissière, C.; Tard, C.; Peron, J. Hierarchically Structured Ultraporos Iridium-Based Materials: A Novel Catalyst Architecture for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1802136.
- (30) Peron, J.; Faustini, M.; Giraud, M.; Rozière, J.; Jones, D. J.; Boissière, C.; Tard, C. Hollow Iridium-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ECS Trans.* **2017**, *80*, 1077–1084.
- (31) Ortel, E.; Reier, T.; Strasser, P.; Kraehnert, R. Mesoporous IrO₂ Films Templated by PEO-PB-PEO Block-Copolymers: Self-Assembly, Crystallization Behavior, and Electrocatalytic Performance. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3201–3209.
- (32) Mattos-Costa, F. I.; de Lima-Neto, P.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1515–1523.
- (33) Sassoey, C.; Laberty, C.; Le Khanh, H.; Cassaignon, S.; Boissiere, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C. Block-Copolymer-templated synthesis of electroactive RuO₂-based mesoporous thin films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1922–1929.
- (34) Bindini, E.; Naudin, G.; Faustini, M.; Grosso, D.; Boissière, C. Critical role of the atmosphere in dip-coating process. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14572–14580.
- (35) Cattoni, A.; Ghenuche, P.; Haghiri-Gosnet, A.-M.; Decanini, D.; Chen, J.; Pelouard, J.-L.; Collin, S. p. λ 3/1000 Plasmonic Nanocavities for Biosensing Fabricated by Soft UV Nanoimprint Lithography. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3557–3563.
- (36) Faustini, M.; Cattoni, A.; Peron, J.; Boissière, C.; Ebrard, P.; Malchère, A.; Steyer, P.; Grosso, D. Dynamic shaping of femtoliter dew droplets. *ACS Nano* **2018**, *12*, 3243–3252.
- (37) Bottein, T.; Dalstein, O.; Putero, M.; Cattoni, A.; Faustini, M.; Abbarchi, M.; Grosso, D. Environment-controlled sol-gel soft-NIL processing for optimized titania, alumina, silica and yttria-zirconia imprinting at sub-micron dimensions. *Nanoscale* **2018**, *10*, 1420–1431.
- (38) Louis, B.; Krins, N.; Faustini, M.; Grosso, D. Understanding Crystallization of Anatase into Binary SiO₂/TiO₂ Sol-Gel Optical Thin Films: An In Situ Thermal Ellipsometry Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3115–3122.
- (39) Chehadi, Z.; Boissière, C.; Chanéac, C.; Faustini, M. Nanoconfined water vapour as a probe to evaluate plasmonic heating. *Nanoscale* **2020**, *12*, 13368–13376.
- (40) Muniz, F. T. L.; Miranda, M. A. R.; Morilla dos Santos, C.; Sasaki, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2016**, *72*, 385–390.
- (41) Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 1072–1079.
- (42) Li, R.; Faustini, M.; Boissière, C. d.; Grosso, D. Water capillary condensation effect on the photocatalytic activity of porous TiO₂ in air. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17710–17716.
- (43) Li, R.; Boudot, M.; Boissière, C.; Grosso, D.; Faustini, M. Suppressing structural colors of photocatalytic optical coatings on glass: the critical role of SiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 14093–14102.
- (44) Li, L.; Liu, Y.; Zhao, X.; Lin, Z.; Wong, C.-P. Uniform Vertical Trench Etching on Silicon with High Aspect Ratio by Metal-Assisted Chemical Etching Using Nanoporous Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 575–584.
- (45) Mallavarapu, A.; Ajay, P.; Sreenivasan, S. V. Enabling Ultrahigh-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Using Precise Experiments for Detecting the Onset of Collapse. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 7896–7905.
- (46) Faustini, M.; Grosso, D. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 248–265.
- (47) Faustini, M.; Grenier, A.; Naudin, G.; Li, R.; Grosso, D. Ultraporos nanocrystalline TiO₂-based films: Synthesis, patterning and application as anti-reflective, self-cleaning, superhydrophilic coatings. *Nanoscale* **2015**, *7*, 19419–19425.
- (48) Chang, S. W.; Chuang, V. P.; Boles, S. T.; Ross, C. A.; Thompson, C. V. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2495–2500.

Résumé :

La fabrication de nanostructures métalliques sous forme de films minces est un processus clé pour le développement de dispositifs dans de nombreux domaines. Les approches "chimie douce" sont déjà bien établies pour fabriquer et structurer des oxydes et des hybrides à l'échelle nanométrique via le procédé "sol-gel" à basse température. L'objectif principal de ce travail est d'étendre les approches de "chimie douce" à la formation de métaux nobles (et aussi de leurs oxydes) à des températures modérées. Cela permettrait le développement d'approches directes de structuration des métaux basées sur l'auto-assemblage ou sur des techniques lithographiques (nano-impression ou lithographie par rayons X). Plus particulièrement, dans cette thèse nous allons nous intéresser à la famille des métaux noble (groupe du platine) à savoir le ruthénium, le rhodium, l'iridium et l'or. Ces éléments présentent des propriétés intéressantes comme la résistance à la corrosion, conductivité électrique, stabilité thermique et chimique, etc. Cette thèse sera divisée en trois parties. La première partie sera axée sur un état de l'art de la texturation métallique et la texturation de couches sol-gel. La seconde partie sera axée sur les résultats sur la texturation métallique par chimie douce que nous avons obtenus au cours de cette thèse. Enfin la dernière partie sera consacrée à l'application des oxydes de métaux nobles pour la lithographie.

Mots-clés : sol-gel, métal, nanotexturation, nanoimpression, carboréduction, métaux nobles

Abstract:

Fabrication of metallic nanostructures in thin films form is a key process to develop new devices in many domains. Soft chemistry approaches are well known to fabricate and structure oxides and hybrids at nanoscale via the "sol-gel" process at low temperature. The main goal of this work is to extend the soft chemistry approaches to the formation of noble metals (including their oxides) at intermediate temperatures. This would allow to develop direct approaches for the structuration of metals, based on self-assembly or on lithographic techniques (nanoimprinting or X-ray lithography). This PhD project will especially present the noble metals' family (platinum group), including ruthenium, rhodium, iridium and gold. These elements possess interesting properties, such as resistance to corrosion, electric conductivity or chemical and thermal stability, among others. This work includes three parts. The first one will be focused on the state of the art related to metallic texturation and texturation by sol-gel layers. The second one will present the results obtained about metallic texturation by soft chemistry. Finally, the last one will be devoted to the application of noble metals' oxides for lithography.

Keywords: sol-gel, metal, nanotexturation, nanoimprinting, carboreduction, noble metals