
THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ EN PHYSIQUE

présentée par

William d'Orsonnens

Transfert de nanoparticules sur substrat flexible : vers la modulation du signal plasmonique par déformation mécanique

JURY

Olivier Pluchery	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS	Rapporteur
Nadia Djaker	MAÎTRESSE DE CONFÉRENCES	Rapporteuse
Michaël Molinari	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS	Examinateur
Nathalie Destouches	PROFESSEURE DES UNIVERSITÉS	Examinatrice
Julien Proust	MAÎTRE DE CONFÉRENCES	Invité
Thomas Maurer	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS	Directeur de thèse
Éric Finot	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS	Directeur de thèse

Remerciements

Une section entière de remerciements ne suffirait pas à inclure l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné durant ces années de thèse, mais il faudra quand même que je me limite à quelques pages.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mes deux directeurs de thèse, Thomas Maurer et Éric Finot, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ces travaux de thèse sous leur supervision. Ils m'ont laissé une grande liberté d'appropriation du sujet et m'ont soutenu scientifiquement et humainement durant ces dernières années. Je profite également de l'occasion pour remercier chaleureusement Julien Proust qui s'est également chargé de mon accompagnement au quotidien et qui m'a supporté dans les moments les plus difficiles. Je suis très heureux d'avoir pu être ton doctorant par interim.

Je remercie l'Université de Technologie de Troyes, l'Université de Bourgogne - Franche-Comté, et le CNRS, plus particulièrement les laboratoires L2n - Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies et ICB-Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour leur accueil au sein de leurs équipes respectives, et l'accès à leurs infrastructures de recherche, notamment les plateformes ARcen et nano'mat. Je remercie bien évidemment l'Agence Nationale de la Recherche et la graduate school EIPHI pour leurs financements.

Merci également à Olivier Pluchery et Nadia Djaker d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteurs de cette thèse, ainsi que les autres membres du jury Michaël Molinari et Nathalie Destouches.

Il va sans dire que conduire ces travaux de thèse aurait été impossible sans l'aide de mes collègues au quotidien ainsi je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers tous ceux avec qui j'ai pu échanger au cours des dernières années. À Sergei Kostcheev, pour avoir supporté mes questionnements incessants sur l'état de la lithographie électronique, Régis Deturche pour avoir grimacé chaque matin en me voyant, m'esquissant un sourire, et Jérémie Béal pour les discussions sans fin à tenter de comprendre les failles du transfert. Merci également à Davy Gérard, Pierre-Michel Adam et Jérôme Plain pour les connaissances apportées autour d'un bon verre de vin. Merci à Safi Jradi de m'avoir donné le goût de la recherche et à Renaud Bachelot d'avoir aidé l'étudiant perdu que j'étais en première année. Je comprends à peine mieux la physique, mais je prends beaucoup plus de plaisir à l'étudier désormais. Un grand merci à Xavier Gassmann d'avoir cette capacité innée à me faire rire (et un peu pour ton aide en chimie aussi). Notre duo comique devant les étudiants me manquera. Je profite également de l'occasion pour remercier l'ensemble du personnel administratif qui a pu m'aider de près ou de loin durant ces années, et qui m'a vu grandir depuis mes débuts il y a dix ans de cela. Enfin je remercie Christophe Couteau de m'avoir accueilli dans son laboratoire durant cette thèse, et de m'avoir pris un an de plus sous son aile.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du projet INSOMNIA, Claire Gong d'avoir gardé toujours à disposition une corbeille de bonbons pour remonter le moral des doctorants, Abdelhamid Hmima pour son optimisme et son accompagnement scientifique, et bien évidemment Florian Lamaze, qui a su me prouver au quotidien que la loi de Murphy n'était pas un mythe.

J'adresse mes remerciements à Baptiste Groussin qui au delà de conversations scientifiques passionnantes m'a supporté en tant que responsable de stage. Quand tu seras un grand scientifique reconnu, je pourrais dire que tu as commencé par nettoyer des boîtes en plastique. Une pensée également pour Timothée Richardot, que j'ai pu encadrer en stage. Merci d'avoir été à mes côtés ces six dernières années.

C'est empli de solidarité que j'adresse mes plus chers remerciements à tous mes collègues doctorants et docteurs. À Aurélie Broussier qui depuis mes débuts au laboratoire me soutient autour de pauses thé, accompagnée de Marion Castilla dont l'optimisme sans faille et la joie de vivre ont été les piliers de mon moral. Ton départ du laboratoire a rendu les couloirs plus ternes, et il me tarde de te voir à ma soutenance. À Paul Robineau avec qui j'ai partagé une grande partie de ma scolarité. Merci également à Théo Duarte et Margaux Gaillard pour les longues heures en salle de chimie, à Thinhinane Aoudjit de

m'avoir convaincu que les résultats expérimentaux arrivent toujours en troisième année, à Sarah Faour pour son sourire quotidien et son énergie, et à Théo Minchella qui a partagé mon bureau cette dernière année rendant la rédaction bien plus agréable. Enfin je tiens à adresser tout mon soutien à celles et ceux qui jour après jour travaillent sans relâche pour devenir docteurs, qu'importe à quel point le chemin est semé d'embûches je sais que vous y arriverez. Une pensée toute particulière pour Juliette Dubois que je suis ravi de voir aussi accomplie en tant que chercheuse, j'ai hâte de lire ton manuscrit.

Je suis très reconnaissant envers ma famille et mes proches qui m'ont épaulé durant cette thèse. Je tiens tout d'abord à adresser un immense remerciement à mes parents pour la patience et la compassion dont ils ont fait preuve. Bien que vous soyez étrangers à mon domaine de recherche, vous n'avez cessé de tenter de comprendre mes travaux. Au fil des années vous m'avez montré comme un parent peut être fier des accomplissements de son enfant, merci infiniment de n'avoir jamais douté de moi. Mes remerciements vont également à ma famille canadienne qui je le sais, pense à moi depuis l'autre rive. J'adresse une pensée émue à mes grands parents qui ne sont plus de ce monde. Où qu'ils soient maintenant je sais qu'ils sont fiers de moi. Je souhaite enfin remercier tous les amis qui m'ont soutenu, plus particulièrement Marion Vailler, Emma Santos et Jean Gautier, pour la bulle de joie de vivre qu'ils sont à mon quotidien.

Enfin je tiens à remercier Quentin qui partage ma vie, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve. Bien que les aléas de la thèse ne soient pas toujours faciles à vivre, il ne s'est passé une seule journée sans que tu ne me pousses à me dépasser. Merci de faire de moi une personne meilleure, j'ai de la chance de t'avoir à mes côtés.

Table des matières

Introduction	9
1 État de l'art	11
1.1 La matière molle ou la physique du chaos	12
1.1.1 Structuration des matériaux polymères : la cohésion issue du désordre	12
1.1.2 Thermodurcissables, thermoplastiques et viscoélasticité	14
1.1.3 Vers une étude multiphysique	17
1.1.4 Le choix du substrat	20
1.2 Différentes échelles d'étude	24
1.2.1 Échelle macroscopique ou millimétrique	25
1.2.2 Échelle micrométrique	25
1.2.3 Échelle nanométrique	26
1.3 La nanostructuration de surface, un nouvel enjeu	27
1.3.1 Auto-assemblage	27
1.3.2 Synthèse <i>in situ</i>	27
1.3.3 Dépôt	29
1.3.4 Gravure	30
1.3.5 Transfert	31
1.4 Nanostructuration de substrat souples et transfert sur PDMS	32
1.5 Les nanoparticules comme capteurs de déformation	36
1.6 Plasmonique et interaction à l'échelle nanométrique	39
1.6.1 Origines et modèle de plasma	39
1.6.2 Surface Plasmon Polariton	41
1.6.3 Localized Surface Plasmon	42
1.6.4 Modes vibratoires des principales structures d'étude et couplage	45
1.6.5 Le choix des matériaux	49
1.7 Caractérisations optiques : l'information par la lumière	51
1.7.1 Cahier des charges	51
1.7.2 Description et choix des composants	52
1.8 Synthèse et conclusions	55
2 Transfert de nanoparticules d'or par gravure chimique d'une couche sacrificielle métallique	57

2.1	Fonctionnalisation des structures pour en favoriser l'accroche	57
2.1.1	La liaison thiol-or	57
2.1.2	Réticulation du PDMS et liaison avec un alkoxy silane	58
2.1.3	La fonctionnalisation en atmosphère contrôlée	60
2.2	Améliorations apportées au transfert et nouveau protocole	61
2.2.1	La couche sacrificielle	61
2.2.2	Contrainte mécanique et matériau composant le moule	62
2.2.3	Protocole de transfert modifié	63
2.3	Caractérisation des structures transférées	65
2.3.1	Taux de transfert mesuré en imagerie optique	65
2.3.2	Imagerie MEB, taux de recouvrement et plastification du PDMS	65
2.3.3	Déplacement des structures et gravure par RIE	68
2.4	Conclusions et perspectives	70
3	Transfert de nanoparticules à gaps fins par électrolyse sur substrat de cuivre	73
3.1	Transfert de dimères à gaps fins sur un substrat de PDMS	73
3.2	Premier essai : un transfert réussi ?	77
3.3	Mécanismes en place et définition d'un nouveau protocole	80
3.3.1	La fonctionnalisation en solution, une première barrière	80
3.3.2	Changement de méthode de fonctionnalisation : la phase gaz sous vide	82
3.3.3	Oxydation du cuivre et température de recuit	84
3.3.4	Impact mécanique de l'électrolyse et optimisation du moule	85
3.4	Un nouveau protocole de transfert	86
3.4.1	Polissage et préparation du substrat pour la lithographie électronique	86
3.4.2	Fabrication de l'échantillon	88
3.4.3	L'électrolyse	89
3.4.4	Limites actuelles du transfert	90
3.5	Caractérisation des structures transférées	90
3.5.1	Imagerie optique et taux de transfert	90
3.5.2	Imagerie MEB et taux de recouvrement	91
3.5.3	Mesures AFM et gravure par RIE	92
3.6	Conclusions et perspectives	94
4	Transfert des propriétés plasmoniques et étude <i>in situ</i> en traction	97
4.1	Spectroscopie d'extinction et limites de chaque technique	97
4.1.1	Échantillons obtenus par gravure chimique d'une couche sacrificielle	97
4.1.2	Échantillons obtenus par électrolyse sur substrat de cuivre	101
4.2	Mesures en traction	104
4.2.1	Déformation micrométrique des réseaux	105
4.2.2	Déformation nanométrique du gap d'un dimère	106

4.3 Mesures AFM <i>in situ</i> sur un dimère unique et viscoélasticité	107
4.4 Vers un transfert de nanostructures d'aluminium	109
4.5 Conclusions et perspectives	111
5 Synthèse des travaux de thèse et conclusions	113
A Dilution de la résine ARP 672.045 et courbes d'épaisseur de dépôt	117

Introduction

Cette thèse s'inscrit dans une dynamique de collaboration entre deux établissements et laboratoires : le L2n - Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies (Université de Technologie de Troyes - CNRS EMR 7004) et l'ICB - Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (Université Bourgogne - Franche-Comté - CNRS UMR 6303).

En 2018, le projet INSOMNIA - *Integration of Nanogauges for Strain Optical Monitoring based on Nanoparticle Interaction or deformation Approach*, porté par l'Agence Nationale de la Recherche voit le jour. Il s'articule autour de trois problématiques principales : l'étude de la robustesse des objets nanométriques utilisés en plasmonique et de leurs propriétés mécaniques, l'impact de la contrainte mécanique sur les propriétés plasmoniques de nanoparticules et l'accordage de ces propriétés via la déformation, et l'utilisation de nanoparticules comme jauges locales de déformation.

Plus généralement, ce projet a pour ambition de faire émerger un nouveau domaine de recherche : la mécano-plasmonique, thématique contemporaine en essor se situant à l'interface entre optique et mécanique.

La graduate school EIPHI - *Engineering and Innovation through Physical Sciences* de l'UBFC est depuis 2018 un programme scientifique visant à promouvoir la recherche dans la formation. Au travers de ses 15 programmes de master, et 7 laboratoires partenaires, la graduate school EIPHI ambitionne de fournir à ses étudiants et doctorants un bagage pluridisciplinaire solide, alliant sciences fondamentales et appliquées. Elle se développe autour de 5 grandes thématiques : Physique, Mathématiques et leurs applications, Systèmes Intelligents et Structure, Énergie, Informatique, et Sciences des Matériaux. Au-delà de l'enseignement de master, elle accompagne également les étudiants à continuer en doctorat et finance de nombreuses bourses de thèse (plus d'une quinzaine par an).

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet doctoral, co-financé par ces deux organismes, et qui vise à améliorer les techniques existantes et créer de nouvelles méthodes de transfert de nanoparticules sur substrats souples. En effet c'est une nécessité commune à l'ensemble des problématiques du projet ANR et aux thématiques de la graduate school EIPHI. Pour cela, cette étude s'articulera autour de cinq axes principaux, répartis par chapitres. Le premier permettra la **mise en contexte du projet**, précisant au fur et à mesure le sujet de l'étude. Il présentera un ensemble de travaux relatifs à ce domaine, ainsi que les fondements physiques théoriques nécessaires à la compréhension du manuscrit. Le deuxième chapitre portera sur **l'étude de l'existant, au travers d'une technique de transfert de nanoparticules fabriquées via lithographie électronique par gravure d'une couche sacrificielle métallique**. Des éléments clés de compréhension des mécanismes en place et une étude de l'ensemble des paramètres en vue d'une amélioration seront présentés. Les limitations techniques seront également abordées, au travers d'une analyse statistique. Le troisième chapitre sera consacré à **une nouvelle méthode de fabrication reposant sur un transfert électrochimique**, le but étant de surmonter le verrou technologique identifié dans la littérature. Elle repose sur un transfert assisté par électrolyse, utilisant à la fois une gravure chimique et une action mécanique pour transférer les nanoparticules. Une fois de plus, à titre de comparaison, une étude statistique sera réalisée. Dans ces deux chapitres portant sur le transfert de nanoparticules, les techniques de fabrication associées permettant l'obtention d'un substrat flexible utilisable pour une analyse mécano-plasmonique seront également présentées. Le quatrième chapitre traitera des **caractérisations réalisées** : le transfert des propriétés optiques sur substrats souples sera étudié, accompagné d'une analyse *in situ* des déplacements d'un dimère unique par AFM. Une piste de réflexion sur la mécanique locale du PDMS sera évoquée, ainsi qu'une première étude sur d'autres matériaux. Enfin, le cinquième et dernier chapitre **conclura cette étude et présentera des pistes de réflexion** pour de futurs travaux.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1	La matière molle ou la physique du chaos	12
1.1.1	Structuration des matériaux polymères : la cohésion issue du désordre	12
1.1.2	Thermodurcissables, thermoplastiques et viscoélasticité	14
1.1.3	Vers une étude multiphysique	17
1.1.4	Le choix du substrat	20
1.2	Différentes échelles d'étude	24
1.2.1	Échelle macroscopique ou millimétrique	25
1.2.2	Échelle micrométrique	25
1.2.3	Échelle nanométrique	26
1.3	La nanostructuration de surface, un nouvel enjeu	27
1.3.1	Auto-assemblage	27
1.3.2	Synthèse <i>in situ</i>	27
1.3.3	Dépôt	29
1.3.4	Gravure	30
1.3.5	Transfert	31
1.4	Nanostructuration de substrat souples et transfert sur PDMS	32
1.5	Les nanoparticules comme capteurs de déformation	36
1.6	Plasmonique et interaction à l'échelle nanométrique	39
1.6.1	Origines et modèle de plasma	39
1.6.2	Surface Plasmon Polariton	41
1.6.3	Localized Surface Plasmon	42
1.6.4	Modes vibratoires des principales structures d'étude et couplage	45
1.6.5	Le choix des matériaux	49
1.7	Caractérisations optiques : l'information par la lumière	51
1.7.1	Cahier des charges	51
1.7.2	Description et choix des composants	52
1.8	Synthèse et conclusions	55

Depuis la fin du 20^{ème} siècle, la nécessité croissante de comprendre le comportement des matériaux pousse l'industrie métallurgique et plastique à développer de nouveaux capteurs innovants. La majeure partie du comportement d'un matériau se définit via ses propriétés de surface (friction mécanique, corrosion chimique, etc.), or la physique de surface se comporte différemment du reste du matériau, il est donc nécessaire d'en étudier le comportement à l'échelle micro et nanométrique. Une déformation mécanique de cette surface implique une cascade de variations des propriétés intrinsèques du matériau (constante diélectrique, indice de réfraction, résistivité, module d'Young, densité, etc.).

Ces propriétés surfaciques sont modulées par des variations nanométriques (rugosité, taille de grain). L'étude mécanique d'un matériau en physique du solide s'est toujours basée sur des éléments structuraux de taille micrométrique (typiquement une taille de grain supérieure à 10 μm), ce qui assurait une certaine isotropie locale des propriétés physiques. Dans le cas d'un matériau flexible, la taille des éléments structuraux (ici la longueur de chaîne polymère) est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, avec un taux de désordre bien supérieur à celui d'un solide, ce qui leur confère des propriétés mécaniques différentes de celles des métaux, comme nous pourrons le voir par la suite.

L'étude surfacique d'un matériau nécessite l'observation et la structuration de ce matériau à l'échelle nanométrique. Depuis 1985, l'arrivée des premiers AFM (*Atomic Force Microscope*) permet l'observation des matériaux souples à cette échelle. Ici, ce sont les forces d'interaction entre les atomes d'une pointe et ceux de l'échantillon flexible qui sont sondées. La pointe balaye alors l'échantillon, et permet d'obtenir une représentation topologique de celui-ci. Ainsi, bien que l'observation ne pose pas de problème en soi, pour pouvoir transformer ce substrat en un capteur, et ainsi étudier la physique de la matière molle, il est nécessaire de structurer le matériau à l'échelle nanométrique, lui conférant des propriétés supplémentaires : c'est la nanostructuration de surface.

Historiquement, depuis les années 1960, la nanofabrication est développée sur des substrats rigides (verre, silicium, oxyde d'indium-étain ou ITO, etc.), à travers des techniques de lithographie optique ou électronique reposant sur de l'évaporation de métaux, ou de l'auto-assemblage de nanoparticules. La nanostructuration de substrats flexibles est encore aujourd'hui mal connue, et de nouvelles techniques émergentes sont encore à l'étude.

Dans cette partie, nous nous intéresserons donc d'abord aux substrats flexibles, et à leur physique surprenante. Puis nous nous concentrerons sur la nanostructuration de surface et aux propriétés qu'elle confère à la matière molle. Nous étudierons ensuite la notion de transfert et la chimie dont elle dépend et enfin nous verrons les méthodes de caractérisation mises en place pour notre étude.

1.1 La matière molle ou la physique du chaos

Comme nous l'avons évoqué précédemment, nous allons dans un premier temps nous concentrer sur les substrats flexibles, et sur leurs propriétés physiques. Nous verrons ainsi que leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques dépendent directement de leur structure intrinsèque à l'échelle nanométrique, et tenterons de convaincre le lecteur de l'intérêt d'étudier les substrats souples pour la multiphysique. Une comparaison des différents substrats utilisables sera alors effectuée, afin de définir lequel serait le plus adapté à ces travaux de recherche.

1.1.1 Structuration des matériaux polymères : la cohésion issue du désordre

La physique des polymères diffère fondamentalement de celle des métaux. Ici nous allons nous focaliser sur les forces qui s'appliquent lors d'un essai de traction sur un échantillon, d'après les principes fondamentaux de la thermodynamique. Ainsi nous pourrions donner une explication mathématique aux comportements physiques des matériaux flexibles, notamment leur réaction face à la température.

Un substrat souple est un polymère élastique (élastomère), composé d'un enchevêtrement de brins de monomère, à la manière d'un plat de spaghettis. Les brins peuvent être reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes, généralement en ajoutant un agent réticulant (composé permettant la liaison) et en chauffant l'ensemble : c'est la vulcanisation (ou curage). Un polymère formant des liaisons sous l'effet de la température est appelé thermodurcissable (à l'inverse des thermoplastiques qui se liquéfient avec la chaleur). Une représentation d'un polymère avant et après curage est présentée en figure 1.1.

On passe ainsi d'un matériau visqueux à un solide souple. Nous verrons par la suite comment les propriétés mécaniques sont impactées par le taux de réticulation (nombre de liaisons formées). Supposons désormais que l'on tire sur ce matériau, quelles sont les forces qui s'appliquent ici, et quelles informations nous donnent-elles sur le comportement des polymères ? C'est ce que nous allons étudier dans cette section. La démonstration mathématique ci-après est issue des travaux de Rubinstein et al.²

D'après le premier principe de la thermodynamique, lors d'une transformation, la variation de l'énergie interne d'un système dU est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur par transfert thermique TdS (avec T la température et S l'entropie), ou par transfert mécanique (ici le travail pdV imposé pour modifier le volume du réseau polymère en fonction de la pression p et du volume V et le travail $f dL$ nécessaire à l'allongement de celui-ci). On peut ainsi écrire :

$$dU = TdS - pdV + fdL \quad (1.1)$$

Une augmentation de la pression peut entraîner une diminution de l'énergie interne, tandis qu'une

(a) Avant vulcanisation : réseau entremêlé

(b) Après vulcanisation : liaisons formées

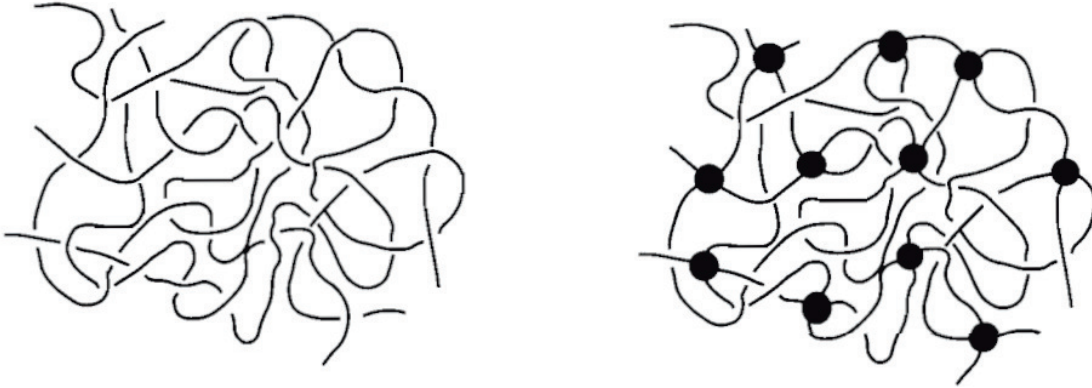


FIGURE 1.1 – (a) Polymère avant et (b) après vulcanisation : des liaisons covalentes se forment. Reproduction des travaux de Richard L.A. Jones¹

augmentation de la température peut impacter l'énergie interne en augmentant l'agitation thermique des chaînes polymériques. L'allongement d'un polymère, c'est-à-dire sa déformation, peut également affecter son énergie interne. Lorsqu'un polymère est étiré ou allongé, son énergie interne augmente en raison de la déformation des chaînes polymériques. On considère que cette augmentation d'énergie est réversible, ce qui signifie que lorsque le polymère est ramené à sa forme initiale, son énergie interne revient à sa valeur d'origine. On retrouve ici la variation d'entropie (ou de désordre) du système dS , la variation de volume dV et la variation de longueur dL . On s'intéresse désormais à l'énergie libre de Helmholtz :

$$F = U - TS \quad (1.2)$$

Elle peut également être écrite sous sa forme différentielle :

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - \rho dV + f dL \end{aligned} \quad (1.3)$$

On peut également écrire la variation d'énergie libre comme la somme des dérivées partielles des différentes variables, ainsi :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,L} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,L} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V,T} dL \quad (1.4)$$

On identifie ainsi les dérivées partielles de l'énergie libre de Helmholtz depuis les équations 1.3 et 1.4 :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,L} = -p \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,L} = -S \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V,T} = f \quad (1.7)$$

D'après 1.2 et 1.7, la force f appliquée à un échantillon pour le déformer est donc :

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial(U - TS)}{\partial L} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T} \quad (1.8)$$

On y identifie deux termes, permettant d'expliquer le comportement mécanique des polymères en traction :

$$f_e = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} \quad (1.9)$$

$$f_s = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T} \quad (1.10)$$

f_e représente la variation d'énergie interne avec la longueur de l'échantillon. C'est la force prédominante lors de la déformation des matériaux cristallins comme les métaux. En effet, l'énergie interne augmente lorsque l'espacement du réseau varie de sa position d'équilibre. Par ailleurs, lors de la déformation d'un métal, le réseau cristallin se désorganise, la variation d'entropie avec la longueur de l'échantillon est donc positive. En regardant le deuxième terme f_s , on comprend bien le comportement face à la température : plus cette dernière augmente, plus le terme f_s est négatif, et donc plus la force à appliquer f est faible.

Lors de la déformation d'un polymère, à l'inverse, c'est f_s qui est prédominante : les brins du réseau constituant le polymère s'alignent et s'organisent parallèlement à l'axe de traction lors de celle-ci (voir figure 1.2). Les chaînes sont donc de plus en plus ordonnées : on a une variation d'entropie négative. Ainsi la force f_s est positive, et d'autant plus grande que la température augmente.

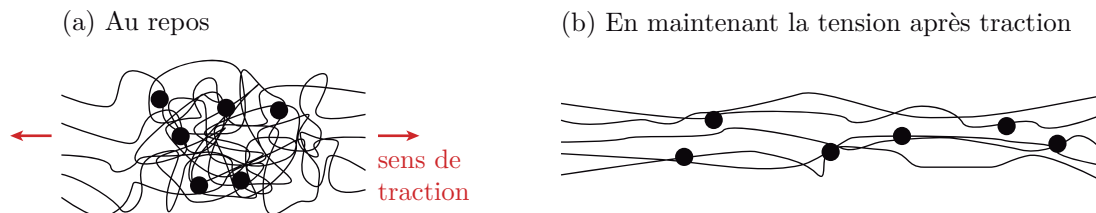


FIGURE 1.2 – (a) Polymère thermdurcissable au repos et (b) durant un essai de traction : les chaînes s'alignent parallèlement à l'axe de traction, impliquant une entropie négative.

Conclusion : Les polymères présentent des propriétés physiques remarquables, très différentes de celle des matériaux cristallins, provenant de l'agencement désordonné de la matière à l'échelle nanométrique. Leur comportement est directement impacté par leur structure intrinsèque.

1.1.2 Thermdurcissables, thermoplastiques et viscoélasticité

Comme nous avons pu le voir précédemment, la structure intrinsèque des polymères (agencement désordonné) impacte leur propriétés physiques. Deux catégories se distinguent : les thermoplastiques et les thermdurcissables.

Les polymères dit thermoplastiques sont composés de chaînes carbonées liées les unes aux autres par de seules forces électrostatiques. Il n'y a ici aucune liaison covalente pour maintenir la structure du polymère. C'est typiquement la configuration que l'on retrouve en figure 1.1-a. Les polymères thermdurcissables sont quant à eux maintenus par des liaisons covalentes (comme on peut le voir en figure 1.1-b). Dans cet exemple, le polymère avant vulcanisation est un thermoplastique, qui se transforme en thermdurcissable suite à l'action conjointe de la température et de l'addition d'un agent réticulant.

La différence majeure entre ces deux types de polymères réside dans leur comportement face à la température. Un matériau thermodurcissable va devenir de plus en plus rigide (en formant de nouvelles liaisons) sous l'effet de la chaleur. A l'inverse au-delà d'une certaine température (dite de transition vitreuse ou T_g) un polymère thermoplastique verra ses contraintes se relâcher (rupture des interactions électrostatiques) et il se comportera comme un fluide visqueux. Le diagramme de phases présenté en figure 1.3 permet de représenter l'impact de la température sur l'aspect d'un polymère. En dessous de la température de transition vitreuse, le polymère se comporte comme un matériau solide. Au-dessus de cette température, il se comporte soit comme un fluide visqueux, soit comme un matériau élastique, en fonction de la longueur des chaînes. On définit la longueur des chaînes par leur masse molaire moyenne \bar{M} . On note également M_c la masse molaire dite "critique", point d'intersection des trois états.

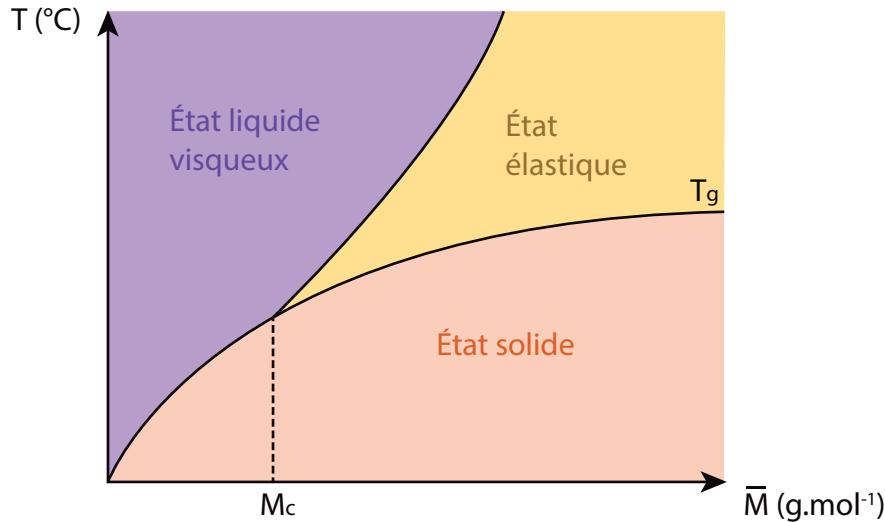
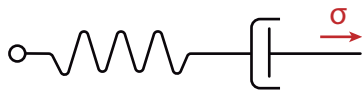


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase illustrant les changements d'états d'un polymère en fonction de la température, et de la masse molaire de celui-ci.

Ce comportement, à l'interface entre le fluide visqueux et le solide élastique est appelé viscoélasticité : le matériau a une réponse élastique à des temps courts, et une réponse de type "liquide visqueux" à des temps d'étude longs. Deux modélisations d'un polymère sont utilisées communément, comme présenté en figure 1.4 : le modèle de Maxwell (figure 1.4-a) et le modèle de Kelvin-Voigt (figure 1.4-b). D'ordinaire le modèle de Maxwell est le plus représentatif des fluides visqueux et celui de Kelvin-Voigt des solides visco-élastiques. Dans les deux cas, on modélise le comportement élastique par un ressort et le comportement visqueux par un amortisseur.

(a) Modèle de Maxwell



(b) Modèle de Kelvin-Voigt

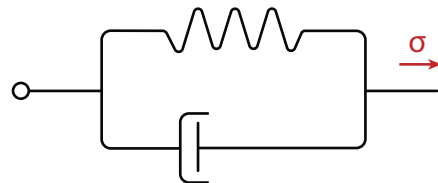


FIGURE 1.4 – Modélisation d'un polymère viscoélastique : (a) modèle de Maxwell et (b) modèle de Kelvin-Voigt.

Ainsi nous allons nous intéresser à l'allongement d'un système de type "Kelvin-Voigt" sous l'effet d'une contrainte. L'allongement total ε , l'allongement du ressort, et celui de l'amortisseur sont égaux ($\varepsilon = \varepsilon_r = \varepsilon_a$). La contrainte totale σ quant à elle est la somme des contraintes du système. ($\sigma = \sigma_r + \sigma_a$). On définit les contraintes σ_r et σ_a par les équations présentées en 1.11.

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \varepsilon(t)E \\ \sigma_a &= \eta\dot{\varepsilon} = \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt}\end{aligned}\quad (1.11)$$

Avec E le module élastique (ou module d'Young) du polymère, et η sa viscosité. On obtient alors l'équation différentielle suivante :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon E \quad (1.12)$$

Sa résolution permet de définir le temps caractéristique de relaxation $\tau_r = \frac{\eta}{E}$ ou temps de réponse. On s'intéresse désormais à la complaisance $J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)}$. Pour un matériau viscoélastique, on obtient une courbe comme présentée en figure 1.5. Le début de la courbe correspond aux temps d'étude courts. À ces temps, un polymère viscoélastique se comporte comme un caoutchouc (état élastique). Puis c'est le comportement visqueux qui l'emporte, au-delà du temps de relaxation caractéristique τ_r .

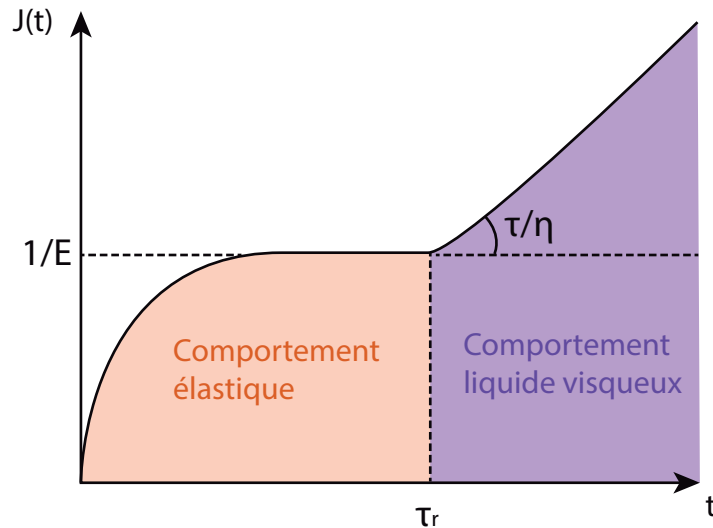


FIGURE 1.5 – Complaisance typique d'un matériau viscoélastique. Le temps caractéristique τ_r sépare le régime élastique du régime visqueux.

Dans le cas d'un substrat souple (typiquement un thermodurcissable réticulé), les viscosités en jeu sont extrêmement importantes (bien plus élevées qu'un liquide visqueux). Le temps de relaxation est donc quasi infini, par conséquent le matériau se comporte comme un élastique pur à température ambiante : on parle ici d'un élastomère. De ces propriétés élastiques découlent les constantes mécaniques caractéristiques du matériau, parmi lesquelles on trouve notamment le module de cisaillement G et le module élastique E (équation 1.13). Ils sont définis à partir de la masse volumique ρ , de la constante des gaz parfaits R , de la température T , du coefficient de poisson ν et de la masse molaire d'enchevêtrement M_e . Celle-ci est définie comme le produit de la masse molaire moyenne d'un monomère M_0 par le nombre d'enchevêtrements N_e . Le module élastique est d'autant plus grand que la masse molaire moyenne du monomère, et donc sa taille moyenne, est petite. La taille du monomère pouvant varier localement d'un point à un autre, l'élasticité du matériau est donc elle aussi variable à l'échelle nanométrique.

$$\begin{aligned}G &= \rho \frac{RT}{M_e} \\ E &= 2(1 + \nu) \times \frac{\rho RT}{M_e}\end{aligned}\quad (1.13)$$

Conclusion : Les propriétés mécaniques surprenantes de certains polymères (élasticité importante) en font d'excellents candidats en tant que substrats flexibles. Cependant l'ensemble de ces propriétés (comme le module d'Young ou la viscosité) proviennent de la structure en chaînes de la matière, ainsi localement on peut avoir des agencements spécifiques (brins polymères ordonnés, on parlera alors de matériau semi-cristallin) avec des phases amorphes tout autour. Les propriétés mécaniques macroscopiques de la matière étant variables en fonction de l'aspect local de celle-ci la nanostructuration de surface permettrait de sonder localement ces variations.

1.1.3 Vers une étude multiphysique

Dans cette troisième section, nous allons nous focaliser sur l'impact de la structuration de la matière molle sur les propriétés optiques et électriques du matériau. Ainsi nous verrons que la nanostructuration de surface permet de sonder localement plusieurs grandeurs à la fois et donc d'étudier conjointement mécanique, optique et électrique. Par la suite nous nous concentrerons uniquement sur les élastomères (polymères viscoélastiques présentant des temps de relaxation très longs devant les essais réalisés). Ceux-ci constituent la classe de polymères la plus utilisée pour fabriquer des substrats souples.

Les substrats souples composés de caoutchoucs siliconés sont de plus en plus utilisés dans des domaines variés, notamment pour fabriquer des capteurs.³⁻⁵ La conductivité d'un substrat flexible dépend de deux facteurs : l'ajout d'inclusions d'un matériau conducteur (comme du graphène par exemple), et le nombre de liaisons covalentes qui caractérisent l'élastomère. L'équipe de Song et al.⁶ s'est intéressée à ces propriétés et a étudié trois types d'inclusions à savoir le noir de carbone (CCB), les nanotubes de carbone (CNTs) et le graphène, afin de déterminer pour chacun l'impact des liaisons au sein du réseau polymère sur la conductivité. Ils ont ainsi montré que la conductivité de ces matériaux composites diminuait avec le temps de curage, et donc avec le nombre de liaisons covalentes formées. Ce comportement est visible en figure 1.6-a, b et c pour les trois composites. Par ailleurs ils ont également fait des tests de traction dynamiques pour une durée de vulcanisation donnée. Ils ont ainsi prouvé que la résistivité augmente de manière réversible lorsqu'une contrainte est appliquée sur l'échantillon (voir figure 1.6-d, e et f). Ainsi ils mettent en avant la dépendance de la conductivité électrique à la structure du polymère, et la capacité d'accorder celle-ci avec une contrainte mécanique. Ce type de couplage entre propriétés mécaniques et électriques est à l'étude depuis le début des années 2000, tant pour la compréhension des propriétés intrinsèques du matériau,⁷ que pour en modifier la sensibilité électrique.⁸ Tous ces travaux permettent de mettre en avant la relation entre la conductivité électrique d'un élastomère composite et sa structure locale. Des travaux plus récents tels que ceux de Harea et al.⁹ s'intéressent à ces dépendances locales. Cet effet est connu sous le nom d'effet piezoélectrique et ouvre la voie à de nombreuses applications potentielles dans des domaines tels que les capteurs, les actionneurs, les dispositifs de conversion d'énergie et les matériaux intelligents.

Par ailleurs, en plus des propriétés électriques, les propriétés optiques de polymères peuvent également être impactées par la structure du matériau. L'intérêt du couplage entre les propriétés mécaniques et optiques dans les polymères existe depuis plusieurs décennies, avec des avancées significatives dans ce domaine au fil du temps. La combinaison des propriétés mécaniques et optiques des polymères offre des opportunités intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux et applications.

L'étude du couplage entre les propriétés mécaniques et optiques des polymères implique la compréhension de deux phénomènes : l'impact de la mécanique sur l'optique, et celui de l'optique sur la mécanique. Le premier fait référence à la modification des propriétés optiques d'un matériau en réponse à une contrainte mécanique appliquée. Par exemple, la déformation d'un polymère peut modifier sa permittivité ou son indice de réfraction, ce qui peut avoir un impact sur les propriétés de transmission de la lumière à travers le matériau. La biréfringence peut en être affectée. L'effet mécano-optique, quant à lui, concerne la variation des propriétés mécaniques d'un matériau en réponse à une stimulation optique. Par exemple, l'irradiation d'un polymère avec de la lumière peut induire des changements de contrainte, de tension ou de déformation mécanique dans le matériau. Ces interactions entre les propriétés mécaniques et optiques des polymères ont des implications dans divers domaines d'application, tels que l'optique adaptative, les capteurs opto-mécaniques, les matériaux photoniques et les dispositifs d'affichage.

Un phénomène de biréfringence peut alors apparaître ou être modifié lors du couplage avec une

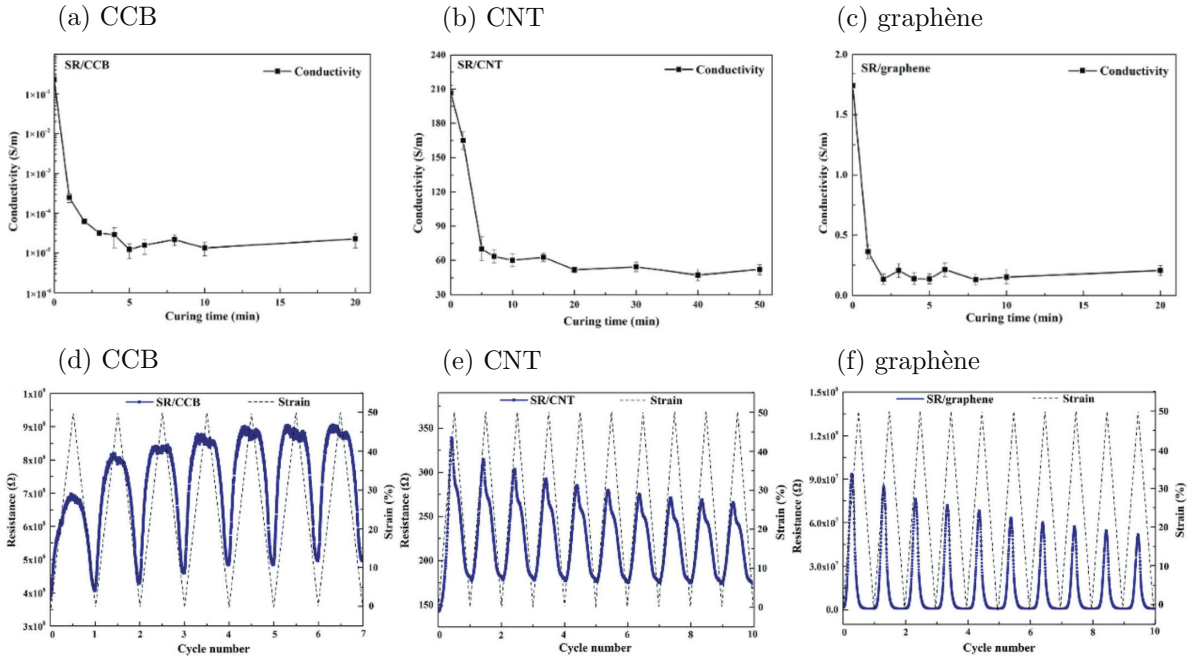


FIGURE 1.6 – Travaux présentés par Song et al.⁶ : (a), (b) et (c) dépendance de la conductivité au taux de réticulation. (d), (e) et (f) impact de la contrainte mécanique sur la résistivité. Étude réalisée sur trois types d'inclusions différentes : CCB (a et d), CNT (b et e), graphène (c et f).

déformation mécanique : l'indice optique n'est plus seulement dépendant de la longueur d'onde, mais aussi de la direction de propagation de la lumière et sa polarisation par rapport à l'agencement structural du matériau. On définit alors la biréfringence $\Delta n = n_1 - n_2$ comme la différence d'indice de réfraction dans les deux directions de propagation principales (0° et 90°).

On s'intéresse désormais à une molécule unique. Celle-ci possède une grandeur intrinsèque, appelée polarisabilité : c'est l'intensité de l'interaction entre la lumière et la molécule, pouvant être vue comme une direction préférentielle de déplacement des électrons. Ainsi, à l'exception de certaines molécules symétriques, la polarisabilité associée à une molécule est généralement non-nulle. On peut alors noter $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ la différence de polarisabilité dans les deux directions principales. D'après l'équation de Lorentz-Laurent,^{10,11} on peut lier la différence de polarisabilité et la biréfringence comme ci-après :

$$\Delta n = \frac{2\pi (n^2 + 2)^2}{9n} NP \Delta\alpha \quad (1.14)$$

Avec n l'indice de réfraction, N le nombre de molécules par unité de volume, et P le degré d'orientation des molécules. Si l'on prend la molécule de chlorométhane par exemple (figure 1.7-a), une polarisabilité non nulle est définie selon l'axe C-Cl, découlant de la différence d'électronégativité des atomes de carbone et de chlore. Par ailleurs, on peut voir une représentation schématique du degré d'orientation des molécules en figure 1.7-b et c. Si le degré d'orientation est nul, alors les molécules sont agencées aléatoirement. S'il est égal à 1, on a un agencement ordonné.

Dans le cas où le degré d'orientation des molécules est égal à 1, on obtient alors l'expression de la biréfringence intrinsèque Δn_0 :

$$\Delta n_0 = \frac{2\pi (n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\rho N_a}{M_0} \Delta\alpha \quad (1.15)$$

Avec ρ la densité, N_a le nombre d'Avogadro, et M_0 la masse moléculaire de la molécule. Si l'on s'intéresse au cas d'un polymère, le raisonnement est identique, mais au lieu d'étudier une molécule unique, on effectue le calcul sur une unité de répétition. On parle alors de P comme le degré d'orientation

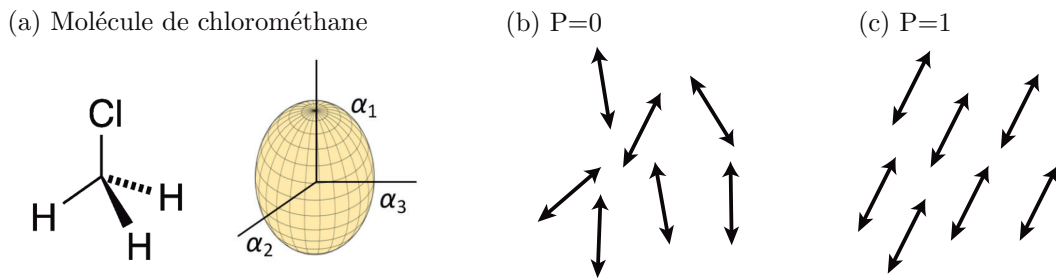


FIGURE 1.7 – Reproduit depuis les travaux de Inoue et al.¹¹ (a) Molécule de chlorométhane. La liaison C-Cl est plus polaire que les liaisons C-H, impliquant une polarisabilité non nulle selon l'axe C-Cl. La polarisabilité peut alors être représentée par une ellipsoïde. (b) Degré d'orientation des molécules P , avec une orientation aléatoire ($P=0$) et (c) ordonnée ($P=1$). L'axe C-Cl est ici modélisé par une flèche.

des chaînes moléculaires. La biréfringence peut donc être définie comme $\Delta n = P\Delta n_0$. Comme nous avons pu le voir en figure 1.2, une force appliquée pour déformer un polymère entraîne un alignement préférentiel des chaînes le composant dans la direction de traction. Ainsi, il est possible de moduler le degré d'orientation des chaînes à l'aide de la traction (figure 1.8). Deux cas sont alors possibles : soit l'axe principal de polarisation est dans le sens de la chaîne, on a alors une biréfringence positive $\Delta n > 0$, soit l'axe est transversal à la chaîne, on a une biréfringence négative $\Delta n < 0$.

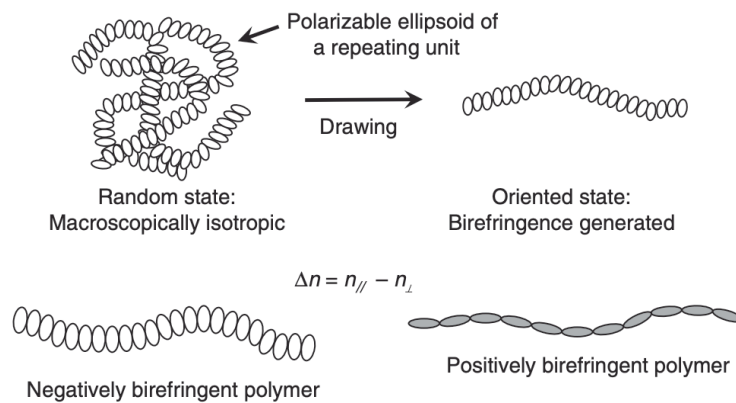


FIGURE 1.8 – Reproduit depuis les travaux de Tagaya et al.¹² Orientation des chaînes polymères et augmentation de la biréfringence sous l'effet de la traction.

Ainsi, plusieurs équipes se sont intéressées aux propriétés biréfringentes des polymères. On note par exemple les travaux de Tagaya et al.¹² et de Inoue et al.¹¹ sur le contrôle des propriétés biréfringentes, ceux de Sun et al. sur des effets non-linéaires dans des élastomères,¹³ ou encore ceux de Lo et al., Mills et al. et Turek et al. sur le polydiméthylsiloxane.¹⁴⁻¹⁷

Un lien avec les cristaux nématiques peut être effectué. C'est une forme d'organisation moléculaire caractérisée par une orientation préférentielle des molécules, mais sans ordre de positionnement à longue distance. Les polymères peuvent être utilisés pour former des cristaux nématiques en raison de leurs structures moléculaires allongées et flexibles. Les cristaux nématiques présentent des propriétés optiques et mécaniques intéressantes en raison de leur anisotropie intrinsèque. Les polymères utilisés dans les cristaux nématiques peuvent avoir des propriétés optiques dépendantes de l'orientation, ce qui signifie que la façon dont la lumière interagit avec le matériau peut varier en fonction de l'orientation des molécules.

En termes de propriétés mécaniques, les cristaux nématiques peuvent également présenter des comportements distincts. Ils peuvent réagir de manière complexe aux contraintes mécaniques, avec des réorientations moléculaires et des changements de structure locale. Les cristaux nématiques ont une large gamme d'applications, notamment dans les dispositifs d'affichage à cristaux liquides (LCD), où les propriétés optiques dépendantes de l'orientation sont exploitées pour afficher des images. Les polymères utilisés dans les cristaux nématiques offrent une flexibilité et une adaptabilité, ce qui les rend précieux pour la conception de matériaux et de dispositifs optiques et mécaniques. Ainsi, les cristaux nématiques

représentent un domaine d'intérêt où les propriétés mécaniques et optiques des polymères peuvent être étroitement liées, offrant des opportunités pour des applications innovantes et fonctionnelles.

Conclusion : La structure des matériaux polymères rend possible l'étude conjointe des propriétés mécaniques, électriques et optiques du matériau. En effet, les propriétés de conduction électrique ou encore de biréfringence dépendent directement de l'agencement des chaînes polymères et de leurs liaisons.

1.1.4 Le choix du substrat

Dans les sections précédentes, nous avons vu quelques propriétés multiphysiques des substrats flexibles, et l'intérêt d'étudier conjointement optique et mécanique. Il convient désormais d'axer cette étude autour des différents substrats existants. Nous avons défini précédemment la notion de polymère et la structure en chaîne de la matière molle. Ceci nous a amené à nous intéresser tout particulièrement aux élastomères, polymères présentant un grand domaine élastique à température ambiante.

Comme vu précédemment, ces élastomères peuvent être modélisés par un couplage entre un amortisseur et un ressort, menant au modèle de Kelvin-Voigt (figure 1.4-b). En cherchant la réponse à une contrainte initiale, on obtient l'équation différentielle 1.12. Sa résolution, en prenant comme condition initiale ($\varepsilon(0)=0$) permet d'obtenir la loi de comportement suivante :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (1.16)$$

Cette loi de comportement permet de mettre en avant plusieurs éléments : σ_0 représente la contrainte initiale appliquée. On obtient ainsi une élongation à un instant t , $\varepsilon(t)$. Comme nous l'avons évoqué précédemment, on définit également le temps caractéristique de relaxation (ou de fluage) $\tau = \frac{\eta}{E}$. Il met en relation la viscosité du polymère η et une constante E , le module d'Young qui définit la réponse élastique d'un matériau sous une contrainte. C'est ce module qui nous servira de référence par la suite pour comparer l'élasticité de différents élastomères susceptibles de servir de substrat. Il peut également être défini à partir de la masse molaire d'enchevêtrements du polymère, comme présenté en équation 1.13.

Par la suite, nous avons étudié différents polymères pouvant servir de substrats flexibles, et avons comparé leurs propriétés pour les départager. L'étude de Fu et al.¹⁹ récapitule différents polymères utilisables dans ce cadre. Certaines équipes, comme celles de Cormier et al.²⁰ ou de Choe et al.²¹ utilisent le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) comme support. Ce polymère est soluble dans l'eau et présente un changement d'état (passant d'hydrophobe à hydrophile) en dessous d'une température dite température critique inférieure de solubilité (ou *lowest critical solubility temperature*, LCST). Il se replie alors sur lui-même lorsqu'il est exposé à une température supérieure à la LCST. C'est cette propriété qui est utilisée dans les travaux présentés ci-dessus. Des films à base de PNIPAM sont fabriqués, sur ou dans lesquels des nanoparticules d'or sont déposées. Les propriétés optiques des nanoparticules sont alors étudiées sous l'effet de la température, forçant le polymère à se déformer. On obtient alors des déplacements des nanoparticules impliquant des changements optiques. Un schéma récapitulatif de ce type de réaction est présenté en figure 1.9. En figure 1.9-a, quand la température est inférieure à la LCST (typiquement 25°C), le film de PNIPAM est hydrophile, gonflé d'eau, et les particules sont espacées. À l'inverse, quand la température est supérieure à la LCST (ici, 40°C), le film est contracté, hydrophobe, forçant les particules déposées à se rapprocher les unes des autres. On obtient alors les décalages des pics de résonance plasmonique présentés en figure 1.9-b et c (la physique sous-jacente sera détaillée dans une prochaine partie).

D'autres équipes, telle que celle de Han et al. s'intéressent au polyvinylpyrrolidone (PVP) comme médium de fabrication de substrat flexibles.²² Une solution de chaînes de nanoparticules est synthétisée, puis du PVP est dissout dans la solution, formant un gel visqueux qui est ensuite moulé sur un substrat rigide puis démoulé pour obtenir un film souple. Le film ainsi obtenu est ensuite utilisé comme capteur de pression. Lorsqu'une pression est appliquée sur le film, les chaînes de nanoparticules s'espacent, impliquant un découplage des résonances plasmoniques. On observe ainsi une diminution du pic à 650 nm lors de l'application d'une pression, correspondant au mode de couplage des nanoparticules (figure 1.10).

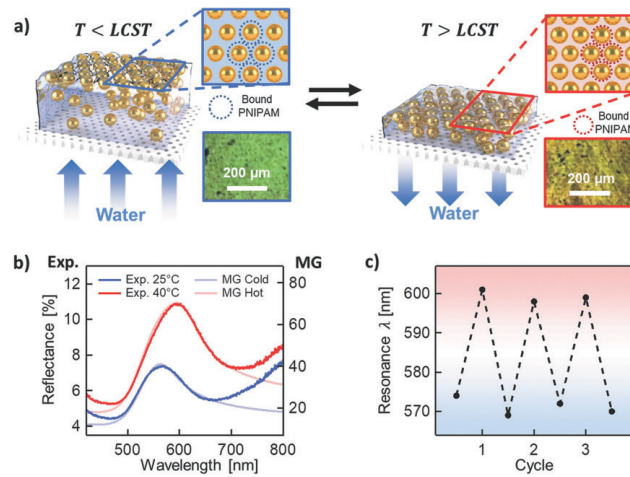


FIGURE 1.9 – Reproduit depuis les travaux de Cormier et al.²⁰ (a) Impact de la température sur le film de PNIPAM. (b) Décalage du pic de résonance plasmonique lié au couplage des particules suite à leur rapprochement. (c) Suivi de la position du pic de résonance avec la température, lors de cycles d’augmentation / de diminution de la température.

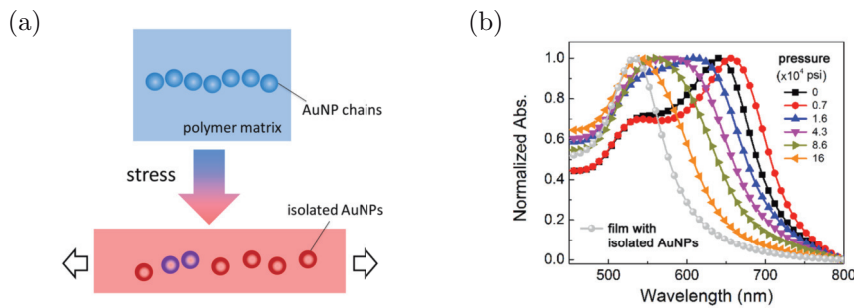


FIGURE 1.10 – Reproduit depuis les travaux de Han et al.²² (a) Impact de la pression sur le couplage des nanoparticules (b) Décalage du pic de résonance plasmonique et découplage des nanoparticules.

D’une manière similaire, les travaux de Liu et al.²³ utilisent un gel à base de chitosane. Des dimères d’or sont synthétisés en solution, puis mélangés à un gel aqueux de chitosane. La solution ainsi obtenue est déposée sur un substrat, puis l’ensemble est trempé dans une solution de glutaraldéhyde pour amorcer la réaction de polymérisation du gel. Les films ainsi obtenus sont soumis à des variations de pH, forçant le film à gonfler, impliquant des déplacements des dimères. Les résultats optiques obtenus sont présentés en figure 1.11. La réversibilité du gonflement du film est cependant dépendante du pH.

On trouve également dans la littérature d’autres polymères utilisés comme substrats souples, tel que l’alcool polyvinylique (PVA), comme montré dans les travaux de Burel et al.²⁴ ou encore de Li et al.²⁵ Dans les deux cas il s’agit une fois de plus de mélanger des solutions de nanoparticules avec du PVA pour créer un polymère composite. Les travaux de Burel et al. utilisent des microcapsules, émulsions de gouttelettes de toluène autour desquelles une couche de silice se forme sur laquelle se déposent des nanoparticules d’or. La figure 1.12-a permet d’illustrer les microcapsules utilisées. Les travaux de Li et al. quant à eux sont concentrés sur l’utilisation de nano-bâtonnets d’or, afin de pouvoir étudier la polarisation lors d’un essai de traction et ainsi y lier la rotation des particules. Un schéma présentant la conformation déformée et des images prises au microscope optique est présenté en figure 1.12-b. Similairement, on trouve également des travaux utilisant un mélange de PVA et de PEG pour augmenter la fluidité du film composite, comme ceux de Fu et al.²⁶ qui présentent un capteur de pression à base de nano-bâtonnets dont le principe est similaire aux mesures présentées en traction par Li et al.

Parmi les polymères utilisables, on trouve notamment deux élastomères : le polyuréthane thermo-plastique (TPU), et le polydiméthylsiloxane (PDMS). Le TPU est utilisé entre autres pour la fabrication de films fins.^{27–29} Le PDMS, quant à lui est utilisé dans de multiples applications, allant de la médecine³⁰ à la biodétection³¹ et à la fabrication de capteurs.^{32–36} Les travaux de Pletsch et al.³⁶ par exemple,

exploitent la double résonance de nano-bâtonnets pour créer un capteur à partir de ces nanoparticules dispersées dans le PDMS.

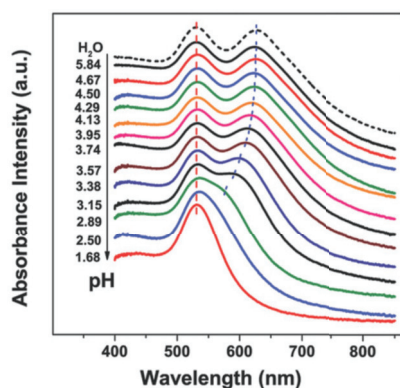


FIGURE 1.11 – Reproduit depuis les travaux de Liu et al.²³ Évolution de la résonance plasmonique en fonction du pH de la solution dans laquelle le gel est trempé. Plus le pH diminue, plus le gonflement est important, menant à une disparition progressive du mode couplé à 600 nm.

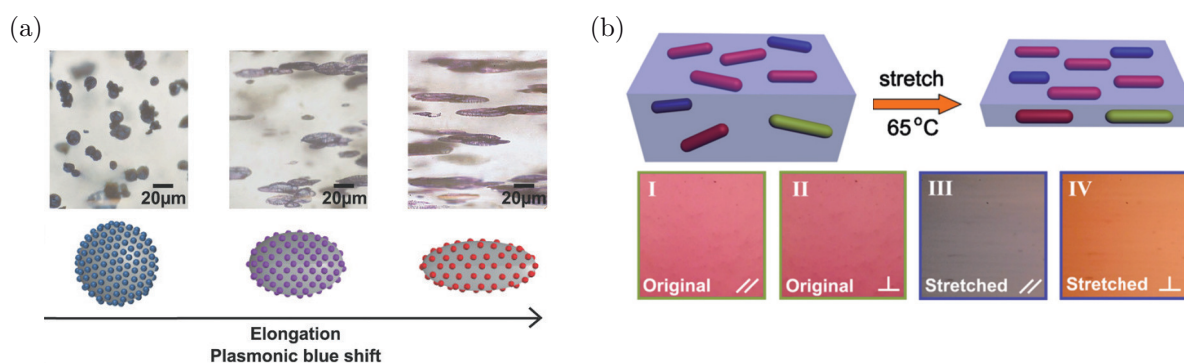


FIGURE 1.12 – Reproduit depuis les travaux de Burel et al.²⁴ et de Li et al.²⁵ (a) Microcapsule toluène / silice / nanoparticules d'or, et déformation lors de la traction du film de PVA. (b) Nano-bâtonnets encapsulés dans un film de PVA et imagerie optique : I et II polarisations 0° et 90° sans traction. III et IV, polarisations 0° et 90° lors de la traction : les bâtonnets s'alignent.

Afin de mieux discerner les avantages et les inconvénients de chaque substrat évoqué, les propriétés principales de chacun sont listées dans le tableau 1.1. Les différents polymères sont évalués en utilisant le module d'Young pour mesurer leur élasticité, mais aussi en prenant en compte leur facilité de mise en œuvre. Cette facilité de mise en place est évaluée en fonction de critères tels que la compatibilité avec les produits CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques), ainsi que la simplicité d'utilisation, la résistance à la traction ou à l'expansion, la transparence optique, et la nécessité de chauffer ou non l'échantillon pendant l'essai de traction.

Parmi les différents polymères présentés, le PDMS a tout particulièrement retenu notre attention. En effet, il est transparent dans une large plage de longueurs d'ondes (visible - proche infra-rouge), comme on peut le voir en figure 1.13, issue des travaux de Prajzler et al.⁴³ Sa chimie de surface est également bien connue, tant dans la littérature⁴⁴⁻⁴⁶ qu'au sein du laboratoire où il est déjà utilisé dans de nombreuses applications.⁴⁷⁻⁵⁰

Par ailleurs il possède également un domaine élastique à température ambiante suffisant pour réaliser des mesures sur des nanoparticules (élongation à la rupture proche de 150%). Il est constitué de deux phases : un oligomère visqueux et un réticulant. Ses propriétés mécaniques sont directement liées aux conditions de recuit et à la proportion de réticulant utilisée. Plus le PDMS est recuit à haute température, moins son élasticité est grande. Ce comportement est visible en figure 1.14, issue des travaux de Johnston et al.⁴²

	Facilité de mise en place	Transparence optique	Module d'Young
PNIPAM	+	+	0,01 MPa ³⁷
PVP	+	+	128 MPa ³⁸
Chitosane	–	+	2 MPa ³⁹
PVA	–	+	4265 MPa ⁴⁰
PVA – PEG	+	+	N/A
TPU	+	+	2410 MPa ⁴¹
PDMS	+	+	1,32 MPa ⁴²

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des différents substrats flexibles présentés précédemment.

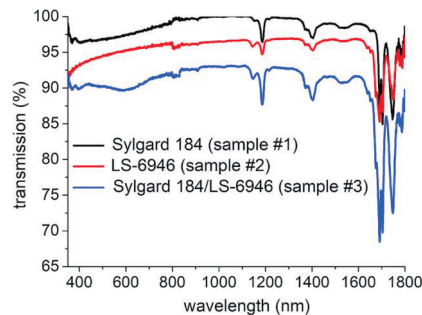


FIGURE 1.13 – Reproduit depuis Prajzler et al.⁴³(a) Transmission du PDMS (Sylgard 184, fournisseur Dow Corning), en comparaison avec d'autres élastomères.

Lorsque l'on examine les courbes montrant l'évolution de la déformation par rapport à la contrainte, on observe que plus la température de recuit est élevée, plus la contrainte appliquée à l'échantillon doit être importante pour obtenir une même elongation. Cela peut être attribué à l'effet du recuit sur la structure moléculaire du polymère. Lorsqu'un polymère est chauffé à une température de recuit élevée, les chaînes polymères ont tendance à se réorganiser. Cela peut entraîner une modification de la rigidité du matériau et de sa déformabilité. Il convient de noter que l'effet de la température de recuit sur le comportement mécanique du polymère peut varier en fonction de divers facteurs, tels que la nature spécifique du polymère, la durée et les conditions de recuit, ainsi que la charge appliquée lors des essais mécaniques.

Les propriétés mécaniques macroscopiques du PDMS (polydiméthylsiloxane) sont bien documentées et largement étudiées à l'échelle macrométrique. Cependant, l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle micro et nanométrique a gagné en importance au cours des deux dernières décennies, grâce à l'utilisation de techniques telles que la nanoindentation. La nanoindentation est une méthode d'essai qui permet de mesurer les propriétés mécaniques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Elle implique l'application d'une petite force contrôlée à l'aide d'une pointe de test extrêmement fine sur la surface du matériau, suivie de la mesure de la profondeur de pénétration de la pointe et de la force appliquée. En utilisant la nanoindentation, il est possible d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés mécaniques locales du PDMS à l'échelle micro et nanométrique. Cela inclut des paramètres tels que la dureté, le module d'élasticité et la résistance à la déformation du matériau à l'échelle locale.

Une force de l'ordre du nN est appliquée sur un échantillon, et par des modèles mathématiques, on lie l'empreinte d'indentation aux grandeurs caractéristiques du matériau (module d'Young notamment). On retrouve par exemple les travaux de Charitidis et al.⁵¹ centrés sur l'étude des propriétés élastiques du PDMS à différentes profondeurs, de Chen et al.⁵² portant sur le caractère viscoélastique du PDMS à l'échelle nanométrique ou encore de Sharfeddin et al.⁵³ comparant les différentes échelles. La figure 1.15 reproduite depuis Charitidis et al.⁵¹ présente les modules d'Young calculés à partir des résultats de nano-indentation. C'est donc une information supplémentaire qu'il sera possible d'obtenir grâce à l'étude en traction de nanoparticules sur du PDMS.

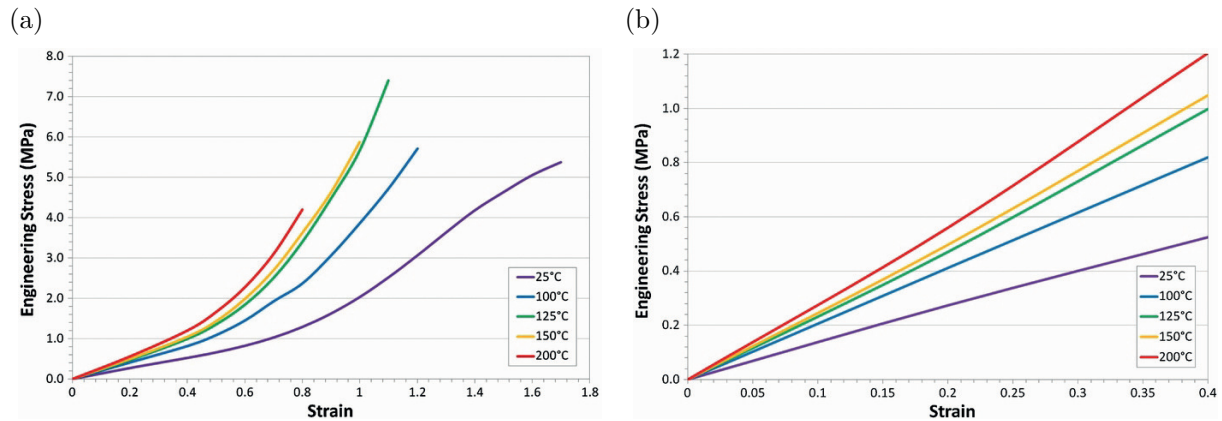


FIGURE 1.14 – Reproduit depuis les travaux de Johnston et al.⁴² (a) Courbes de traction (contrainte / déformation) d'un échantillon de PDMS, en fonction de la température de recuit. (b) Vue élargie des courbes sur la partie inférieure à 40% de traction, sur laquelle on voit un net impact de la température sur la pente de chaque courbe.

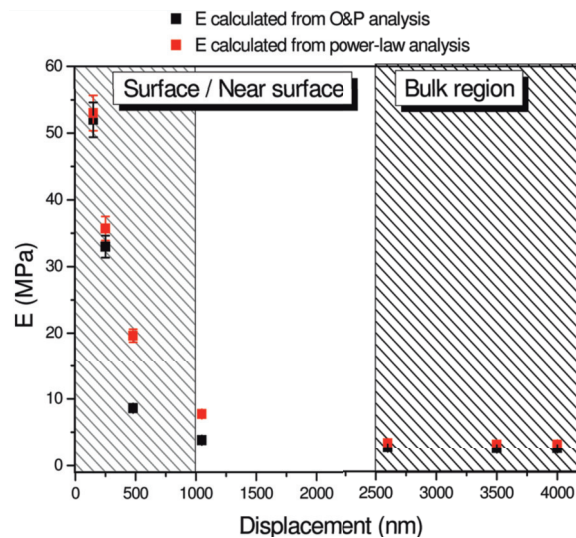


FIGURE 1.15 – Reproduit depuis les travaux de Charitidis et al.⁵¹ Calcul du module d'Young E du PDMS à différentes profondeurs d'indentation. Deux méthodes sont utilisées ici : la méthode *O and P analysis*⁵⁴ et la méthode *power-law analysis*.⁵⁵

Conclusion : Plusieurs polymères sont utilisables comme substrats souples. Le PDMS est retenu ici pour cette étude, grâce à ses propriétés mécaniques (grand domaine élastique), sa transparence optique sur une grande plage de longueurs d'ondes (visible / proche infrarouge), et sa chimie de surface bien maîtrisée. Son étude mécanique reste encore sommaire à l'échelle nanométrique, et l'utilisation de nanoparticules pourrait aider à la compréhension de son comportement.

1.2 Différentes échelles d'étude

Afin de mieux comprendre les enjeux de ces travaux de thèse, nous allons désormais nous intéresser aux différentes techniques existantes permettant de déterminer les déformations de surface d'un échantillon. Pour cela nous centrerons ces travaux sur les différentes échelles d'étude possibles.

1.2.1 Échelle macroscopique ou millimétrique

A l'échelle du millimètre, la jauge de déformation, également connue sous le nom de jauge résistive, est la technique la plus couramment utilisée pour mesurer l'état de déformation d'une surface. Elle est utilisée dans de nombreux domaines de l'ingénierie, tels que la mécanique des structures, l'aéronautique, l'automobile, etc. Elle permet de surveiller les déformations en temps réel et d'obtenir des informations sur les contraintes et les déformations subies par les matériaux.

Cependant, il convient de noter que l'utilisation de la jauge de déformation nécessite une bonne préparation de la surface de l'échantillon, ainsi qu'une calibration précise de la jauge pour obtenir des mesures fiables et précises. De plus, la jauge de déformation est principalement adaptée pour les déformations linéaires relativement faibles.

La figure 1.16-a donne un aperçu schématisé d'une jauge collée sur un matériau, à l'état initial (sans déformation appliquée). La mesure de la résistance entre les deux électrodes de la jauge permet alors d'évaluer la déformation du matériau d'étude. En effet la résistance d'un fil métallique d'une section donnée est directement impactée par la longueur du fil. Deux cas sont alors possibles : soit la jauge (et le matériau) est en extension (figure 1.16-b), on a alors une mesure de résistance supérieure à la résistance initiale, soit l'ensemble est en compression (figure 1.16-c), on obtient une mesure de résistance inférieure à la résistance initiale.

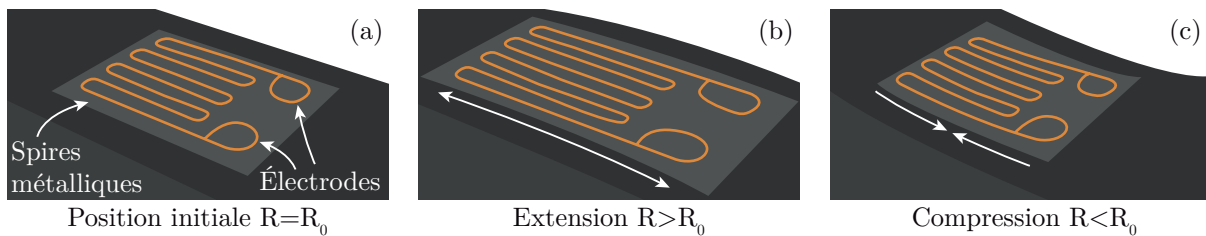


FIGURE 1.16 – Représentation schématisée d'une jauge de déformation lors d'un essai mécanique. (a) Jauge à l'état initial. (b) Jauge lors d'une traction (extension). (c) Jauge lors d'une compression.

Ces jauges présentent plusieurs avantages : elles sont peu coûteuses (quelques euros), et précises (quelques $\mu\epsilon = \mu\text{m}/\text{m}$). Cependant les plus petites, prévues pour des mesures très localisées sont quand même de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres (typiquement $300 \mu\text{m}$). On obtient ainsi une mesure précise de la déformation, mais issue de la réponse collective d'une surface de $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Cela est suffisant dans la majorité des cas, mais qu'en est-il lorsque l'on souhaite mesurer une déformation plus locale ? Par ailleurs, le principe même d'une jauge résistive, qui nécessite de la coller sur une surface implique que les mesures sont biaisées par l'apport de propriétés supplémentaires (on étudie la déformation d'un matériau hybride composé du substrat, mais aussi des matériaux composant la jauge). C'est un biais négligeable lors de l'étude d'un métal, mais qui modifierait considérablement le comportement d'un polymère.

1.2.2 Échelle micrométrique

Pour étudier des variations plus localisées, avec une jauge de l'ordre de quelques micromètres (comme à l'échelle d'un joint de grain par exemple), d'autres techniques ont alors été développées. Par exemple, l'équipe de Zabala et al.⁵⁶ a développé un capteur de déformation à l'aide de phénomènes d'interférences optiques. Une couche de bismuth de 100 nm est évaporée sur un élastomère puis est localement gravée à l'aide d'un système holographique. On obtient ainsi un réseau de diffraction, comme présenté sur les images MEB de la figure 1.17.

Le réseau de microparticules ainsi obtenu sur un substrat flexible est illuminé par un laser, faisant alors apparaître un réseau de diffraction. Lors d'une déformation mécanique du substrat, la position des tâches du réseau de diffraction change, permettant ainsi d'évaluer optiquement le taux de déformation. L'information provient ici de la structuration micrométrique de la matière, et sa résolution dépend alors de la taille du spot d'illumination laser (quelques micromètres).

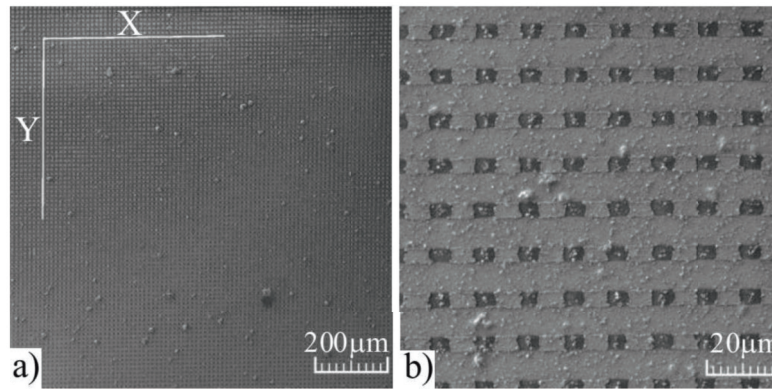


FIGURE 1.17 – Reproduit depuis les travaux de Zabala et al.⁵⁶ Structures gravées dans une couche de bismuth par lithographie interférentielle. (a) Réseau de diffraction ainsi créé. (b) Plan serré sur une partie du réseau. La dimension caractéristique des structures est d'environ 5 μm .

1.2.3 Échelle nanométrique

Enfin, si l'on souhaite obtenir une information encore plus localisée, il est nécessaire d'exploiter les propriétés optiques de nanoparticules et donc de structurer la matière à cette échelle. Pour cela, il est nécessaire de transférer un réseau de nanoparticules sur un substrat flexible. On note par exemple les travaux de Hu et al.⁵⁷ sur le sujet : un réseau de nanoparticules est tout d'abord fabriqué par lithographie électronique sur un substrat de silicium, recouvert d'une couche de chrome. L'ensemble est ensuite fonctionnalisé afin de favoriser l'adhésion de l'or et du PDMS. Puis un substrat flexible de PDMS est fabriqué et plaqué sur les structures. Enfin la couche sacrificielle de chrome est dissoute afin de ne laisser que les particules adhérer au substrat flexible. Les échantillons sont ensuite caractérisés par spectroscopie d'extinction lors d'essais de traction (voir figure 1.18). Avec la déformation de l'échantillon, certaines particules se rapprochent et d'autres s'éloignent, impliquant des couplages de leurs réponses optiques (comme nous pourrions voir dans la fin de ce chapitre). Ces couplages se manifestent par des décalages de pics d'extinction mesurés.

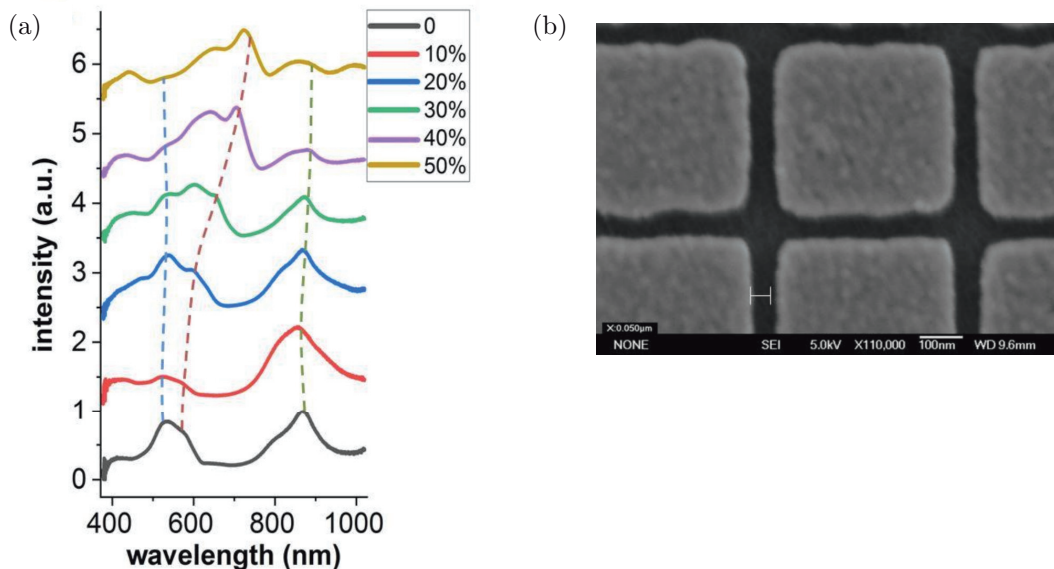


FIGURE 1.18 – Reproduit depuis les travaux de Hu et al.⁵⁷ (a) Réponse optique d'un réseau de nanoparticules transférées sur un substrat flexible. On remarque le décalage des pics d'extinction lors de la traction. (b) Image MEB des structures correspondantes.

Ainsi ici, bien que les mesures d'extinction soient réalisées à l'échelle micrométrique, c'est bien une information locale nanométrique qui est utilisée pour la détermination de la déformation du substrat. Il serait d'ailleurs possible de réaliser ce genre d'étude sur un ensemble de quelques particules seulement

pour n'avoir que la réponse localisée.

Conclusion : La méthode d'évaluation de la déformation mécanique impacte grandement l'échelle d'étude. Actuellement ce sont les jauges de déformation qui restent la méthode la plus répandue jusqu'à une échelle de l'ordre de la centaine de micromètres. Dès lors que l'on cherche à évaluer une déformation proche du micromètre, il faut recourir à d'autres méthodes, le plus souvent optiques. L'évaluation de la déformation la plus localisée (sub-micrométrique) implique alors d'étudier les propriétés optiques de nanoparticules, et par conséquent, de structurer la surface à l'échelle nanométrique. Peu de méthodes existent encore pour cela, c'est donc autour de cette échelle nanométrique que nous avons centré notre étude.

1.3 La nanostructuration de surface, un nouvel enjeu

Comme nous venons de le voir, afin d'étudier la déformation de surface d'un échantillon à une échelle inférieure à 1 μm , il est nécessaire de nanostructurer la surface d'étude. Dans cette partie nous allons nous concentrer sur les méthodes permettant de structurer une surface à l'échelle nanométrique. Pour cela, deux approches permettent de fabriquer les nanoparticules nécessaires :

- Des atomes et molécules sont assemblés afin de former une nanostructure. On parle alors de méthode *bottom-up*.
- Un matériau macro ou microscopique est décomposé afin de former des structures plus petites, on parle alors de méthode *top-down*.

Ces méthodes de fabrication, liées parfois à de la fonctionnalisation de surface, permettent de structurer le matériau à l'échelle nanométrique. Parmi les méthodes de structuration de substrats, on note cinq grandes familles de techniques : l'auto-assemblage, la synthèse *in situ*, le dépôt, la gravure, et le transfert.

1.3.1 Auto-assemblage

L'auto-assemblage repose sur la synthèse préalable de nanoparticules, qui sont ensuite déposées sur une surface, de manière aléatoire ou contrôlée. Parmi les synthèses les plus célèbres, on peut citer par exemple la synthèse de Turkevich,⁵⁸ permettant de fabriquer des nanoparticules sphériques d'or en solution aqueuse. Le principe repose sur la réduction de chlorures d'or en solution (HAuCl_4), en utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur (on obtient alors des germes d'or de 12 nm en solution). De cette méthode découle de nombreuses autres, comme des techniques inversées (on verse l'or dans une solution de citrate de sodium et non l'inverse) permettant notamment d'améliorer la monodispersité de la solution,^{59,60} ou encore plus récemment par réduction préliminaire des sels d'or via une exposition UV.⁶¹ Par ailleurs, de nombreux autres matériaux peuvent également être utilisés pour structurer des surfaces par auto-assemblage. On retrouve par exemple la synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs (ou quantum dots),⁶²⁻⁶⁴ de nanoparticules d'aluminium,⁶⁵ de silicium,^{66,67} ou encore d'argent.^{68,69}

1.3.2 Synthèse *in situ*

Il est également possible de synthétiser des particules par voie chimique à même le substrat, on parlera alors de synthèse *in situ*. Les travaux de Zhang et al. par exemple⁷⁰ portent sur la synthèse d'or à la surface d'un substrat de PDMS, en utilisant le réticulant (agent permettant la polymérisation), comme amorceur de la réaction. Le ratio réticulant / oligomère utilisé dans la fabrication du PDMS impacte alors la taille et la forme des particules, et par conséquent, le signal optique. En figure 1.19-b, on peut voir l'évolution de la taille des particules avec l'augmentation du ratio réticulant / oligomère, menant à un décalage de la longueur d'onde de résonance des nanoparticules, et donc à un changement de couleur. Des images au TEM sont quant à elles présentées en figure 1.19-a. Enfin, l'impact du temps d'incubation (et donc de la densité de nanoparticules) est présenté en figure 1.19-c.

Une fois de plus, de nombreux autres matériaux peuvent également être synthétisés *in situ*, comme des nanoparticules d'argent^{71,72} ou de dioxyde de titane.^{73,74} Par ailleurs, bien que de nombreux procédés reposent sur de l'assemblage aléatoire, il existe également des protocoles permettant de faire de l'auto-assemblage spatialement contrôlé. Parmi les techniques existantes, on peut citer par exemple les travaux

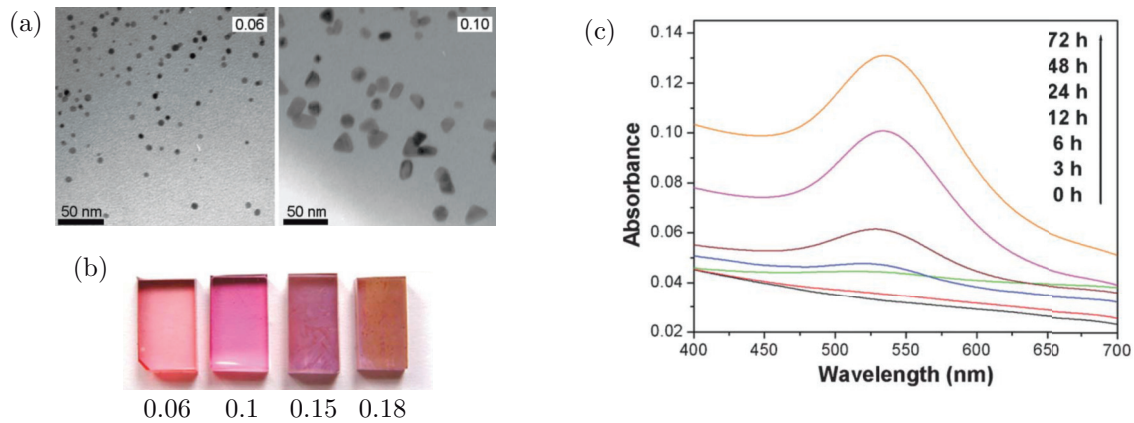


FIGURE 1.19 – Reproduit depuis les travaux de Zhang et al.⁷⁰ (a) Image au TEM des particules d'or synthétisées, pour deux ratios réticulant / oligomère différents. (b) Échantillons obtenus avec différents ratios. On remarque la que la couleur est de la surface change, passant du rose au orangé, indiquant une croissance des nanoparticules et un décalage du pic de résonance. (c) Évolution de l'absorbance en fonction du temps d'incubation.

de Lerond et al.⁷⁵ ou encore de Vinnacombe et al.⁷⁶ La première technique consiste à mélanger des nanoparticules d'or synthétisées via la méthode de Turkevich avec des microbilles de polystyrène (de diamètre 1 μm , donc largement supérieur à celui des nanoparticules d'or). L'ensemble est déposé sur un substrat de verre et séché à l'aide d'une plaque chauffante. Les microbilles de polystyrène s'agencent alors en structure hexagonale, et les nanoparticules d'or sont attirées à l'interface verre / microbilles par capillarité. Les billes sont ensuite retirées avec un adhésif léger, ne laissant à la surface que des nanoparticules d'or agencées en anneaux. Les nano-objets ainsi obtenus sont présentés en figure 1.20. Similairement, l'équipe de Chen et al.⁷⁷ a réalisé des nano-anneaux de quantum dots.

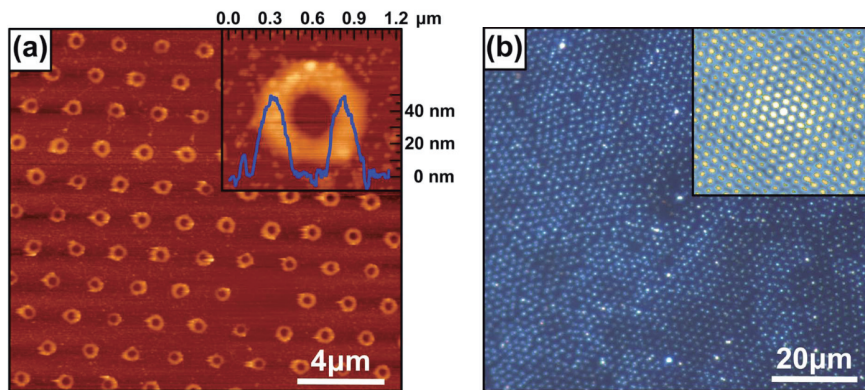


FIGURE 1.20 – Reproduit depuis les travaux de Lerond et al.⁷⁵ (a) Image AFM d'un réseau de nano-anneaux obtenus, et gros plan sur une structure unique. (b) Image obtenue par microscopie optique en champ sombre d'un réseau de nano-objets.

La seconde technique, issue des travaux de Vinnacombe et al.⁷⁶ allie nanostructuration d'une surface et synthèse *in situ*. Un échantillon de PDMS souple est recouvert d'une couche d'hydroxypropylcellulose (HPC), puis l'ensemble est pressé sur un moule nanostructuré tout en chauffant à 140°C. Il en résulte un échantillon de PDMS sur lequel la couche d'HPC présente des trous nanométriques, laissant le PDMS apparent. Cette première étape de structuration est présentée en figure 1.21-a. La surface de PDMS présente au fond des trous est alors activée par un plasma oxygène (figure 1.21-b) : les groupements silanols (SiOH) en surface deviennent des groupes SiO^- , permettant par la suite une fonctionnalisation par du polyméthylhydroxosilane (PMHS, figure 1.21-c). Le PMHS est un réducteur, permettant ainsi de transformer des ions métalliques en atomes neutres, qui s'agrègent ensuite en nanoparticules. C'est cette propriété qui est utilisée ici : la couche d'HPC est dissoute dans l'eau (figure 1.21-d), on obtient alors une surface de PDMS fonctionnalisée localement là où la nanostructuration de la couche de HPC avait été effectuée. Puis le substrat est immergé dans une solution d'or, permettant la croissance spontanée de

nanoparticules d'or à sa surface (figure 1.21-e).

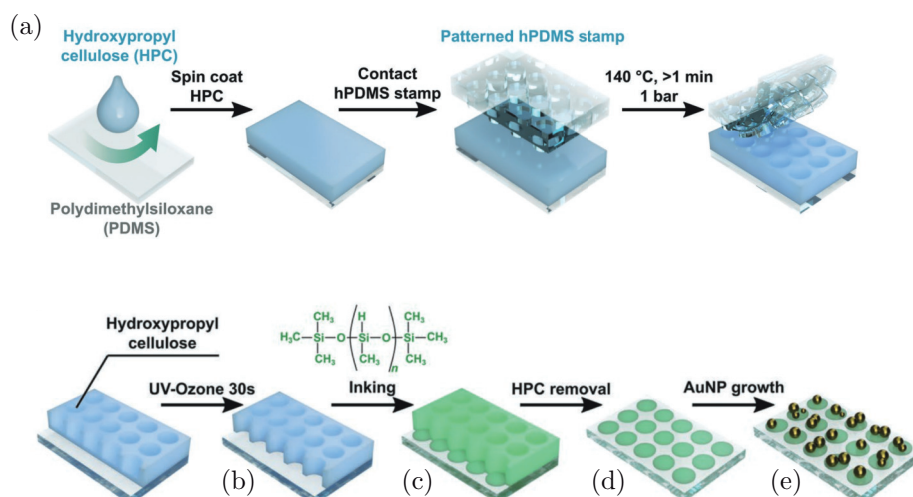


FIGURE 1.21 – Reproduit depuis les travaux de Vinnacombe et al.⁷⁶ (a) Nanostructuration de la surface de HPC. (b) Activation des groupes SiOH avec un plasma O₂. (c) Fonctionnalisation au PMHS. (d) Dissolution du HPC. (e) Croissance *in situ* des nanoparticules d'or.

1.3.3 Dépôt

Parmi les techniques les plus utilisées pour la nanostructuration de surface, une autre approche est la fabrication de nanoparticules par dépôt métallique. Une première possibilité est de lier ces dépôts à des techniques d'auto-assemblage. C'est par exemple le cas dans certains des travaux de Fabian Enderle, issus d'une revue de Gonçalves et al.⁷⁸ Une couche de microbilles de polystyrène est auto-agencée en une structure hexagonale à la surface d'un substrat de silicium (figure 1.22-a). Un dépôt d'or nanométrique est ensuite réalisé par évaporation, recouvrant la couche de microbilles. Les billes de polystyrène étant agencées en une structure hexagonale, il existe entre chaque trio de particules une vacance, permettant à l'or de se déposer à même le substrat (figure 1.22-c et d). En retirant la couche de microbilles de polystyrène à la manière de Lerond et al.,⁷⁵ on obtient des nano-triangles d'or comme présenté en figure 1.22-b.

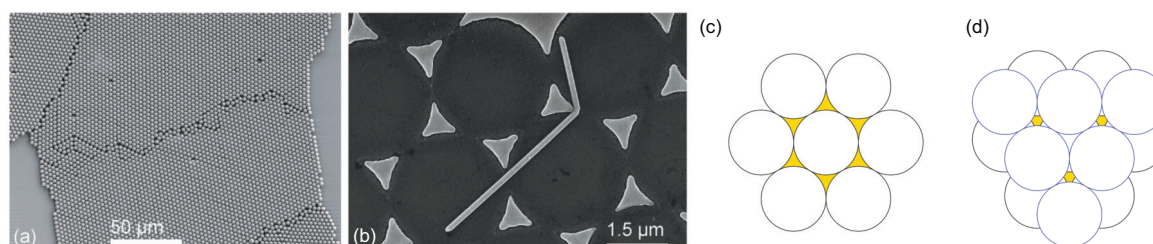


FIGURE 1.22 – Reproduit depuis l'article de revue de Gonçalves et al.⁷⁸ (a) et (b) Images de Fabian Enderle : (a) microbilles de polystyrène agencées en structure hexagonale sur un substrat de silicium et (b) nanoparticules triangulaires obtenues après évaporation d'une couche d'or. (c) Schéma des vacances entre une monocouche et (d) une bicouche de microbilles de polystyrène. On obtient deux formes de particules différentes en évaporant un métal.

Par ailleurs, ces dépôts métalliques permettent aussi de fabriquer des nanoparticules uniques de manière contrôlée, comme il est possible de le faire par lithographie électronique (*Electron-beam lithography* ou EBL). Son principe réside dans la dégradation d'une résine par un faisceau d'électrons pour créer des trous dans lesquels on dépose du métal. Dans un premier temps, la résine (typiquement du polyméthyl-métacrylate ou PMMA) est déposée en une couche nanométrique par une technique de *spin-coating* (la résine est déposée sur le substrat puis ce dernier est mis en rotation à plusieurs milliers de tours par minute pour étaler la résine), comme présenté en figure 1.23-b. Puis on dégrade localement le PMMA (résine positive) en l'exposant à un faisceau d'électrons (figure 1.23-c). Les zones exposées sont placées dans un bain de développeur (solution) permettant de retirer de manière sélective les zones exposées (figure 1.23-d). À

l'aide d'un évaporateur on dépose le matériau souhaité (métal, oxyde, semi-conducteur), en une couche nanométrique homogène sur toute la surface (dans les trous, mais aussi sur le PMMA restant, comme présenté en figure 1.23-e). Enfin on place l'échantillon dans un bain de *lift-off*, typiquement de l'acétone ou du toluène, permettant de dissoudre le PMMA restant. Le métal déposé dans les trous présente une adhérence forte au substrat (parfois favorisée par l'utilisation d'une couche d'accroche) et reste donc en place lors du *lift-off* (figure 1.23-f). Cette technique est utilisée dans de nombreuses applications, telles que la nano-électronique,⁷⁹⁻⁸¹ ou encore la plasmonique.^{82,83}

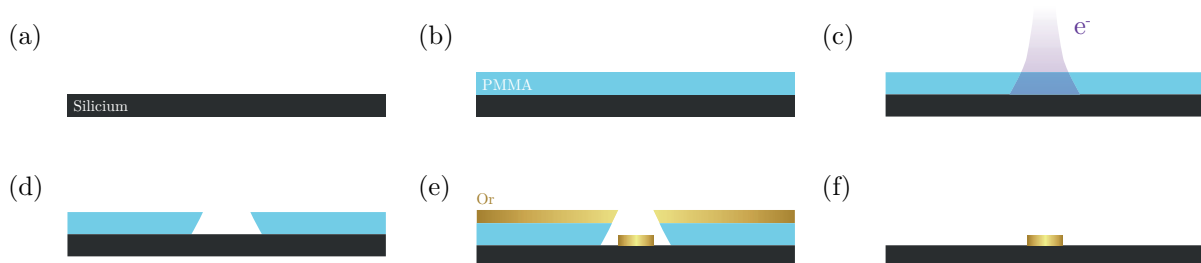


FIGURE 1.23 – (a) Substrat, généralement en silicium. (b) Dépôt d'une couche nanométrique de polyméthylmétacrylate (PMMA) par *spin-coating*. (c) Dégradation du PMMA à l'aide d'un faisceau d'électrons. (d) Développement des zones exposées. (e) Évaporation du matériau souhaité (ici de l'or). (f) Retrait du PMMA, ou *lift-off*.

1.3.4 Gravure

Il est également possible de coupler des techniques de lithographies telles que l'EBL avec de la gravure qui, à l'inverse du dépôt, permettra de fabriquer des nanoparticules en retirant la matière autour d'un masque protecteur. La technique la plus répandue pour cela est la gravure ionique réactive (*Reactive Ion Etching* ou RIE). Le principe réside dans l'application d'un champ électromagnétique sur un plasma d'ions, le tout sous une pression de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} torr. Ce gaz d'ions va alors interagir avec un substrat, créant une gravure (le plus souvent des matériaux semi-conducteurs, mais parfois également des polymères, des métaux, etc.). La gravure peut s'effectuer de deux manières :

- par voie physique, comme la gravure à l'argon par exemple : on bombarde des atomes sur une surface, qui attaquent les zones sans masque. Elle est anisotrope (ne grave que dans le sens du bombardement) mais reste moins efficace que la gravure chimique.
- par voie chimique, type SF_6 ou CF_4 : une réaction se produit alors entre les espèces chimiques utilisées et le substrat, formant des composés volatiles lors de la gravure. Contrairement à la gravure physique, la gravure chimique est isotrope et grave donc le substrat dans toutes les directions de l'espace, donnant lieu à des profils moins droits. Par ailleurs lors d'une gravure chimique, une action physique a également lieu en parallèle, issue du bombardement ionique.

Un schéma représentatif d'une enceinte RIE et de ses principaux composants est présenté en figure 1.24.

De nombreuses méthodes de nanostructuration de surface reposant sur la RIE existent. La plus connue reste le masquage de zones à conserver suivi de la gravure. Pour cela, deux types de résines peuvent être utilisées : une résine positive ou une résine négative. Lors de l'utilisation d'une résine positive, la zone exposée par EBL est dissoute lors du développement. S'en suit le dépôt d'un masque de protection le plus souvent métallique, comme du nickel par exemple, avant d'effectuer le *lift-off* de la résine. Lors de l'utilisation d'une résine négative, ce sont au contraire les zones exposées qui sont maintenues lors du développement, la résine elle-même agit alors comme un masque de protection. Il est alors possible dans les deux cas de réaliser une gravure par RIE, suivie de la dissolution du masque.

Un exemple d'utilisation de résine positive est présenté dans les travaux de Proust et al.⁶⁶ Une couche de silicium est déposée sur un substrat de verre, suivi d'un procédé classique de lithographie, d'une métallisation au nickel et d'un *lift-off*. Les zones sans métal sont ensuite gravées par RIE, et le nickel est enfin retiré par dissolution dans un bain acide. Une image MEB des structures obtenues est présentée en figure 1.25-a, accompagnée d'un schéma de l'échantillon en figure 1.25-b.

Il est également possible d'utiliser une résine comme masque pour la gravure, comme on peut le voir dans les travaux de Murai et al.⁸⁴ Le procédé de structuration de la résine est un peu différent ici. Un

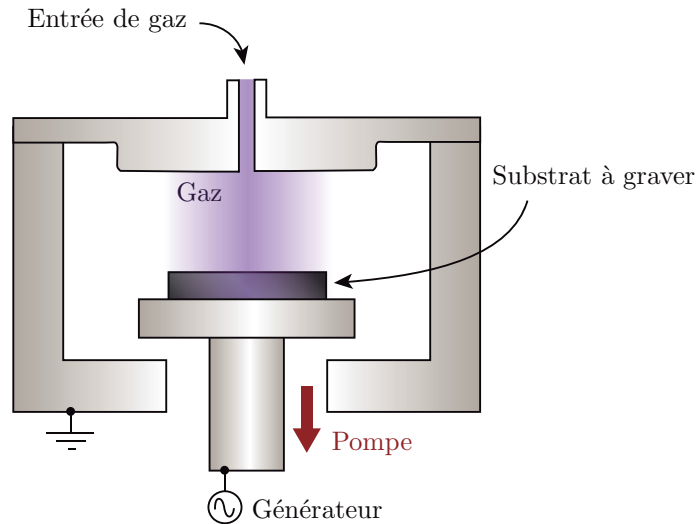


FIGURE 1.24 – Schéma représentatif d'une enceinte de gravure par RIE. Un substrat est placé sur un plateau sur lequel une tension est appliquée. La chambre, mise sous-vide par une pompe s'emplit alors de gaz, permettant ainsi la gravure. Elle se fait soit de manière physique par projection d'atomes, soit par voie chimique avec une réaction qui dissout le substrat.

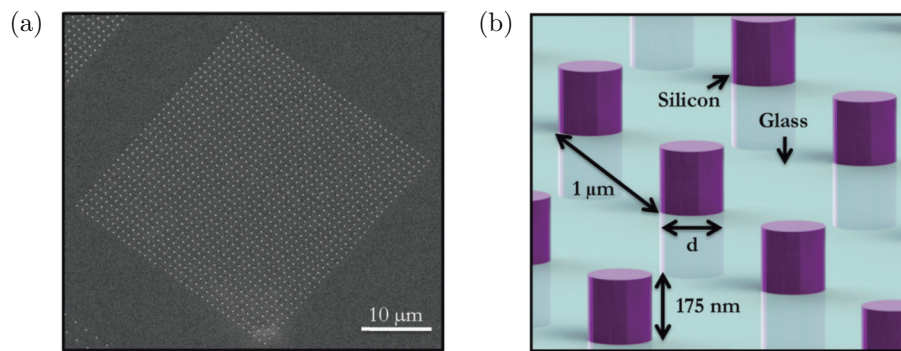


FIGURE 1.25 – Reproduit depuis Proust et al.⁶⁶ (a) Image MEB d'un réseau de nanoparticules de silicium fabriquées par RIE à l'aide d'une résine positive. (b) Schéma des dimensions des particules.

échantillon de piliers de silicium est dans un premier temps réalisé à la manière de Proust et al.⁶⁶ Une couche de nitrure de titane (TiN) est déposée sur un substrat de saphir, suivie par un dépôt de résine (figure 1.26-a). Les piliers de silicium sont alors pressés sur la résine pour la structurer (procédé appelé nano-impression ou *nanoimprint*, figure 1.26-b). Puis la couche de TiN est gravée par RIE, et la résine restante est dissoute (figure 1.26-c).

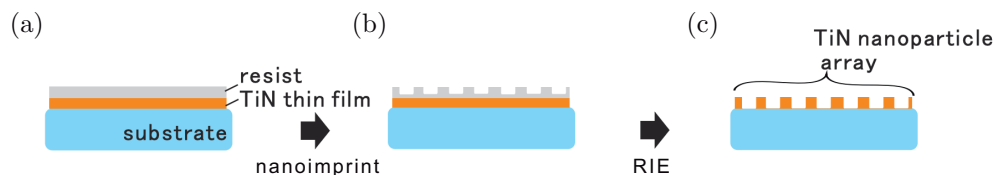


FIGURE 1.26 – Adapté depuis Murai et al.⁸⁴ (a) Dépôt d'une couche de TiN, suivie d'une couche de résine. (b) Structuration de la résine par *nanoimprint*. (c) Gravure de la couche de TiN par RIE.

1.3.5 Transfert

La dernière grande catégorie de méthodes de structuration nanométrique d'un substrat est le transfert. Pour cela, on peut par exemple utiliser la technique de *nanoimprint* vue précédemment pour transférer un motif sur un substrat et ainsi le structurer. Cette technique est utilisée depuis de nombreuses années dans la micro-électronique pour fabriquer des échantillons à grande échelle. On peut par exemple

noter les travaux de Plachetka et al.⁸⁵ de 2004 sur le sujet. Un *wafer* (substrat) de silicium est recouvert de résine photosensible par *spin-coating* (figure 1.27-a). Un moule structuré à l'échelle nanométrique est ensuite pressé sur la résine, puis l'ensemble est exposé à un rayonnement UV (figure 1.27-b et c). La résine durcit alors, conservant sa structure lors du retrait du moule (figure 1.27-d).

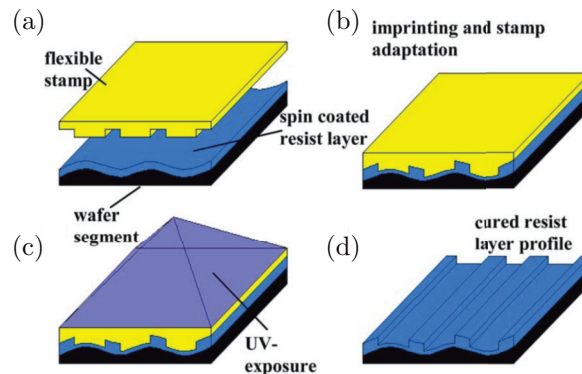


FIGURE 1.27 – Reproduit depuis Plachetka et al.⁸⁵ (a) *Spin-coating* d'une résine photosensible sur un substrat de silicium. (b) Mise en place du moule. (c) Exposition aux UV. (d) Échantillon obtenu.

Par ailleurs, le transfert de nanoparticules peut également s'effectuer en réalisant au préalable les structures sur un substrat solide, puis en les transférant sur un autre substrat, comme présenté précédemment dans les travaux de Hu et al.⁵⁷ La section suivante sera dédiée à cette thématique.

Conclusion : De nombreuses techniques de structuration d'un substrat à l'échelle nanométrique existent, et présentent toutes des caractéristiques différentes. Certaines permettent d'obtenir une structuration aléatoire, d'autres une structuration ordonnée. Toutes n'étant pas adaptées à la fabrication de substrats flexibles, il nous a semblé intéressant de nous concentrer sur le transfert de nanoparticules sur ces substrats, ce qui sera l'objet de la section suivante.

1.4 Nanostructuration de substrat souples et transfert sur PDMS

Comme nous avons vu dans la section précédente, de nombreuses techniques de structuration de la matière à l'échelle nanométrique existent, cependant toutes ne sont pas adaptables à l'étude des substrats flexibles. A ce titre, cette section portera sur la structuration par transfert sur substrats souples, plus particulièrement le PDMS. Il y sera détaillé les avantages et inconvénients de chaque technique, pour affiner la direction de ces travaux de thèse.

Une première méthode que l'on peut évoquer, supposément la plus simple, serait de fabriquer les nanoparticules à même le PDMS, ce que l'équipe de Zhang et al.⁷⁰ a réalisé (voir section précédente sur la synthèse *in situ*). Cependant, seul le contrôle de la taille et de la densité de particules peut être réalisé de cette manière. Ainsi il reste impossible avec cette méthode d'inclure un contrôle sur le gap entre deux particules, ou encore de positionner une particule à un endroit précis. De plus, la forme des particules n'est pas non plus modifiable, et seules des particules sphériques peuvent être fabriquées par cette méthode.

D'autres équipes, comme celle de Cataldi et al.,³² ont quant à elles travaillé sur le dépôt de particules aléatoires. Ici, des tests de traction ont été réalisés sur une membrane de PDMS sur laquelle une monocouche de particules d'or sphériques a été déposée. Les particules sont tout d'abord fabriquées en solution, puis le substrat de PDMS est fonctionnalisé par du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Cette molécule a la particularité de se greffer à la fois au PDMS par le groupe silane qu'elle contient, mais présente également un groupement amine, porteur d'une charge positive en solution. L'échantillon de PDMS fonctionnalisé est ensuite placé dans une solution de nanoparticules d'or (en anglais *gold nanoparticles* ou GNP) avec des ligands citrates en surface. Les ligands citrates présentant une charge négative en solution, ils sont naturellement attirés par les groupes amine, et l'or se greffe ainsi au PDMS. L'échantillon GNP-PDMS est plongé dans une solution de croissance pour augmenter la taille des particules. Enfin le film de

PDMS est analysé sous lumière polarisée lors d'un essai de traction. La figure 1.28 présente le dispositif expérimental, ainsi que les résultats optiques obtenus en traction. On remarque un changement net de couleur lors de l'essai de traction, provenant de la diminution de la distance entre les nanoparticules d'or.

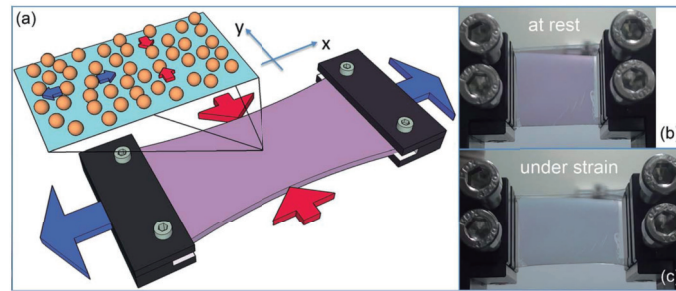


FIGURE 1.28 – Reproduit depuis les travaux de Cataldi et al.³² (a) Schéma du dispositif expérimental. (b) et (c) Échantillon vu par une caméra sous lumière polarisée dans le sens de la traction, respectivement au repos et lors de l'essai.

Contrairement aux travaux de Zhang et al.,⁷⁰ cette technique nécessite la fabrication préalable de nanoparticules par voie chimique. Ainsi cela permet notamment de contrôler la forme, ou encore le matériau utilisé (on pourrait imaginer un dispositif similaire avec des nanoparticules d'argent sphériques, ou encore des bâtonnets ou des bipyramides d'or). La gestion du positionnement de ces particules reste quant à elle une barrière pour le moment, et nécessite de trouver de nouvelles techniques innovantes de fabrication ou de transfert de nanoparticules. En effet une difficulté majeure du transfert réside dans l'aspect organisé des nanoparticules. Lorsque l'agencement des particules est aléatoire, la technique dite du *peel-off* reste l'une des plus utilisées. Elle consiste à encapsuler des particules fabriquées sur un substrat rigide dans du PDMS liquide, à le faire réticuler (le PDMS devient rigide), et enfin à retirer le PDMS. L'adhésion des particules étant plus importante sur le PDMS que sur le substrat originel, elles restent attachées au PDMS. L'équipe de Mahitani et al. propose par exemple de fabriquer des nanofils d'argent, agencés de manière aléatoire mais orientés dans la même direction, afin d'obtenir des électrodes flexibles.⁸⁶ Dans un premier temps, les nanofils d'argent sont fabriqués sur un substrat donneur en silicium. Leur fabrication est réalisée par la méthode GLAD (en anglais *Glancing-angle deposition*). Elle consiste à incliner le substrat par rapport à la source de métal afin de favoriser la croissance avec un angle donné. Puis le PDMS est coulé sur l'échantillon de silicium avec des nanoparticules, et enfin retiré (*peel-off*). L'adhésion des nanofils au PDMS étant plus importante qu'au silicium, les nanoparticules restent accrochées au PDMS. Un exemple de film de PDMS avec des nanofils d'argent est présenté en figure 1.29.

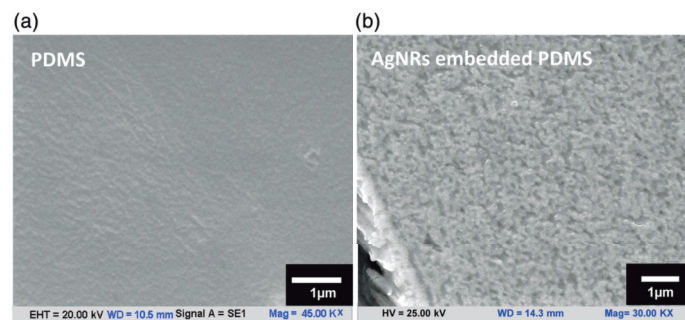


FIGURE 1.29 – Reproduit depuis Mahitani et al.⁸⁶ (a) Image au MEB d'un film de PDMS seul. (b) Image MEB d'un film composite PDMS-nanofils d'argent.

Ces travaux sont très intéressants, et permettent la fabrication rapide d'une grande surface de nanofils d'argent sur un substrat flexible. Cependant, il n'est pas possible de contrôler la taille ou l'espacement des fils avec une technique de ce type. L'utilisation de particules aléatoires est un réel avantage en terme de rapidité de fabrication, mais reste limitante pour de nombreuses applications, notamment pour la fabrication de capteurs. Comme nous avons pu le présenter précédemment, l'invention de la lithographie à faisceau d'électrons (EBL) a permis de nombreuses avancées en plasmonique, grâce à sa haute résolution, et sa capacité à fabriquer toutes tailles et formes de particules.

L'EBL présente l'intérêt majeur de permettre de contrôler toutes les caractéristiques des nanoparticules : taille, espacement, position, et matériau. On peut même réaliser des nanoparticules mettant en scène plusieurs matériaux différents. Dans ce cas, pourquoi ne pas utiliser cette technique pour fabriquer des particules à même le PDMS ? Deux raisons majeures nous en empêchent. La première réside dans le *spin-coating* : le PMMA et le PDMS sont tous les deux hydrophobes, il est donc difficile de déposer correctement et en une couche homogène du PMMA sur un substrat de PDMS. Par ailleurs, le PDMS présentant une rugosité de surface non négligeable, il est ainsi impossible d'obtenir un résultat de qualité. Le deuxième problème majeur est la rigidification locale du PDMS suite à l'application d'un faisceau d'électrons. En effet nous avons remarqué lors d'observations au MEB que le PDMS durcissait localement sous l'effet du faisceau d'électrons incident. Utiliser l'EBL pour fabriquer des particules sur le PDMS, ce serait empêcher la mobilité des nanoparticules lors d'essais de traction, et donc empêcher toute modulation mécanique du signal par la suite (voir figure 2.14). Ainsi pour bénéficier des avantages de l'EBL sur un substrat souple, il est nécessaire de développer des techniques de transfert sur le PDMS.

La technique de *peel-off* que nous avons déjà citée précédemment peut être utilisée pour cela. Dans les travaux de Kaplan et al.,⁸⁷ un moule en silice présentant des piliers aux formes des nanoparticules souhaitées est d'abord couvert d'un surfactant. Une évaporation est ensuite réalisée (ici de multi-couches Au-TiO₂-Al). Le métal se dépose partout sur la surface, dans les trous comme sur les piliers (figure 1.30-b). Une épaisse couche d'aluminium est déposée à la fin pour faciliter le détachement des structures par la suite. En parallèle, un échantillon de polycarbonate (PC) servant de substrat accepteur est préparé. Il est posé sur les structures (qui sont alors par-dessus les piliers du moule comme on peut le voir en figure 1.30-c). L'ensemble du substrat de silice donneur, des nanoparticules et du substrat de PC accepteur est alors placé à 160°C et une pression de 3.45 bar est appliquée. Le PC étant un matériau thermoplastique, il a la particularité de ramollir au-dessus d'une certaine température. Ainsi en le plaçant à 160°C, on "moule" le PC aux nanoparticules. En refroidissant, le PC se durcit, et les nanoparticules sont piégées dans la matrice de PC. Celui-ci est ensuite retiré, et les nanoparticules restent attachées au substrat de PC (figure 1.30-d). Une vue d'ensemble de cette technique est présentée en figure 1.30. Bien que cette technique permette de transférer des particules sur un matériau polymère, elle ne serait pas transférable au PDMS : pour permettre le transfert, il faut utiliser un polymère thermoplastique, or le PDMS ne fait pas partie de ces matériaux. On pourrait également se poser la question de trouver un autre thermoplastique pour cela, cependant cet ensemble de matériaux étant solide et rigide à température ambiante, il serait difficile si ce n'est impossible de réaliser des essais de traction réversibles par la suite. Enfin, la taille minimale des structures transférables grâce à cette technique ainsi que la précision de la forme des particules semble être un frein pour une application en tant que capteur de déformation local. Pour cela des gaps inférieurs à 100 nm et des particules du même ordre de grandeur sont nécessaires.

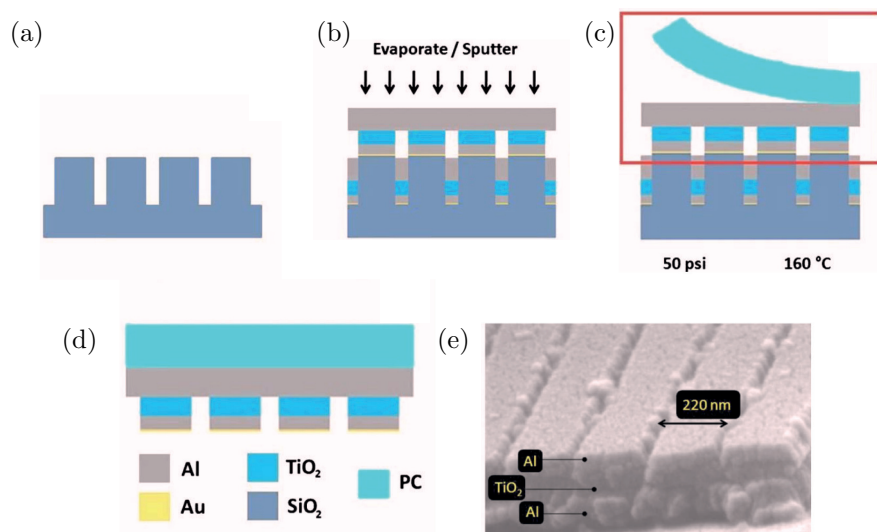


FIGURE 1.30 – Reproduit depuis Kaplan et al.⁸⁷ (a) Substrat de silice couvert d'un surfactant. (b) Évaporation de multi-couches Au/Al/TiO₂, suivi d'une couche épaisse d'aluminium. (c) Adhésion d'un substrat de polycarbonate et recuit. (d) Détachement du polycarbonate avec les structures. (e) Image MEB des structures fabriquées.

Dans la même optique, on peut également citer les travaux de Ko et al.⁸⁸ qui présentent une technique de transfert par décollage (*peel-off*) en traction, pour ensuite relâcher les contraintes et créer des structures sur membrane tridimensionnelle. Bien que très novateur, une fois de plus ce sont des structures micrométriques qui sont transférées ici. C'est donc bien le passage à l'échelle nanométrique de ce transfert qui semble être le verrou technologique.

D'autres techniques de fabrication de nanoparticules sur substrat souple existent également, et permettent plus de flexibilité dans la forme choisie, comme l'utilisation de masques par exemple.⁸⁹ Ici, ce sont des masques métalliques qui sont utilisés, par-dessus lesquels une couche nanométrique d'or est évaporée. La figure 1.31 présente des structures type réalisées par cette technique, en forme de nœud-papillon (*bowties*). On voit en figure 1.31-a les masques utilisés, en figures 1.31-b et 1.31-c les structures fabriquées et enfin en figure 1.31-d le schéma de la technique. Cette méthode présente l'intérêt majeur d'être encore plus rapide que le décollage (*peel-off*) cependant elle ne permet pas d'obtenir une aussi grande précision que la lithographie électronique. En effet, un effet de diffusion aux bords du moule limite la taille des particules ainsi que leur espacement. Typiquement les structures type réalisées ici font 400 nm de long et sont espacées de 50 nm. C'est encore supérieur à ce que l'on cherche à obtenir dans le cadre de capteurs (de l'ordre de 100 nm de diamètre et une trentaine de nanomètres de gap). Cela étant, une pareille technique permettrait notamment une industrialisation facilitée par rapport au transfert de particules réalisées par EBL, grâce à ses moules réutilisables et sa simplicité d'exécution.

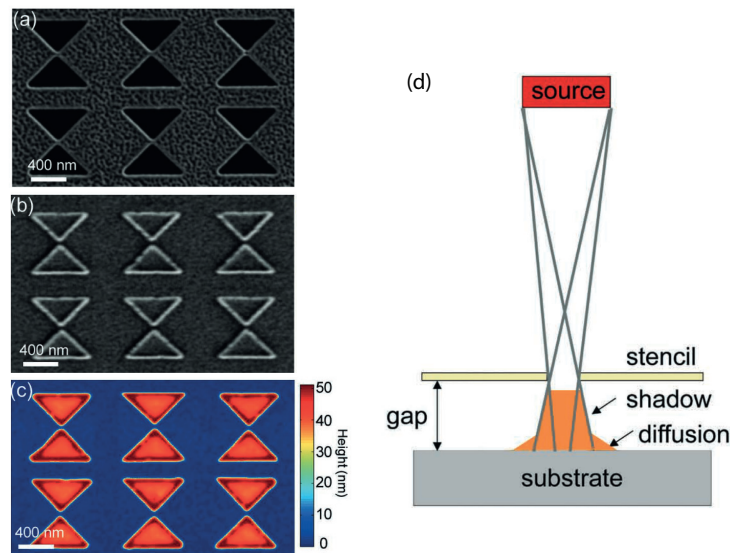


FIGURE 1.31 – Reproduit depuis Aksu et al.⁸⁹ (a) et (b) Images MEB, respectivement du masque et des structures fabriquées sur PDMS, ici d'environ 400 nm de long, avec un gap de 50 nm. (c) Image AFM des particules sur le PDMS. (d) Schématisation de la technique de masquage utilisée ici. On remarque la dépendance de la diffusion à l'espacement du masque par rapport au substrat.

Ainsi, c'est donc bien la technique de transfert de particules lithographiées qui semble la plus prometteuse pour obtenir des gaps fins et des nanoparticules de petite taille. A ce titre, nous avons vu que le simple *peel-off* présentait des limitations techniques (taille des particules transférables trop grande, mauvaise reproductibilité, détachement de structures). Pour parvenir à transférer des particules réalisées par EBL, certaines équipes, comme celle de Laible et al.⁹⁰ ou plus récemment de Murai et al.,⁹¹ proposent de dissoudre une couche sacrificielle sur laquelle se trouvent les nanoparticules.

Ici, un substrat de silicium est couvert d'une couche sacrificielle de chrome (figure 1.32-a). Des nanoparticules d'or sont ensuite fabriquées par EBL sur la couche sacrificielle (figure 1.32-b, c, d et e). En parallèle, une membrane de PDMS est fabriquée sur un substrat de silicium. La membrane de PDMS est ensuite réticulée, puis décollée. Elle est enfin placée sur les nanoparticules, réalisées par EBL (figure 1.32-f) puis l'ensemble est placé dans une solution acide permettant de dissoudre le chrome (figure 1.32-g). On récupère ainsi un substrat de PDMS avec des nanoparticules à sa surface. Le dispositif expérimental est présenté en figure 1.32.

Cette technique permet ainsi de transférer des nanoparticules lithographiées de petite taille comme

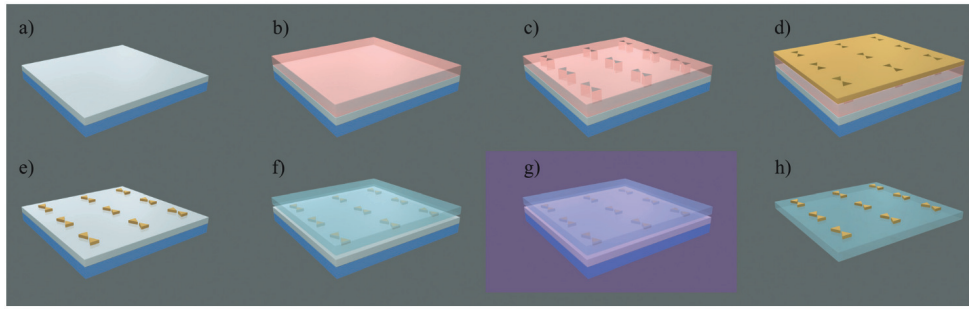


FIGURE 1.32 – Reproduit depuis Laible et al.⁹⁰ (a) Dépôt d'une couche sacrificielle de 50 nm de chrome sur un substrat de silicium. (b) à (e) Procédé standard d'EBL pour fabriquer les nanoparticules sur la couche sacrificielle. (f) Dépôt d'un substrat de PDMS réticulé sur les structures. (g) à (h) Bain acide permettant de dissoudre le chrome et obtenir l'échantillon transféré.

présenté en figure 1.40-a et b. Elles peuvent être séparées par des gaps fins (quelques dizaines de nanomètres) et présentent ainsi un fort couplage (la théorie sera vue dans la fin de ce chapitre).

Conclusion : Pour structurer un substrat flexible, deux des techniques vues précédemment semblent être particulièrement adaptées : l'auto-assemblage et le transfert. L'auto-assemblage permet notamment de structurer les substrats à grande échelle, mais force dans la majorité des cas à fabriquer des structures à la disposition aléatoire. Le transfert quant à lui, et plus particulièrement le transfert de particules réalisées par EBL, semble très prometteur. Il est généralement plus difficile de structurer la matière sur une grande surface, mais cela permet de contrôler précisément la taille, la forme, le matériau et la distance entre les particules. Afin de choisir quelle méthode est la plus propice à l'étude de déformations nanométriques, nous verrons dans la prochaine section quelques applications spécifiques de l'utilisation de nanoparticules comme capteurs de déformation.

1.5 Les nanoparticules comme capteurs de déformation

Afin d'utiliser les nanoparticules comme capteurs de déformation, deux possibilités semblent émerger : soit on utilise les nanoparticules elles-mêmes comme marqueur de position, et on remonte analytiquement à la déformation locale, soit on étudie des couplages de particules (gaps, modes de réseaux, interaction avec une molécule...), permettant ainsi de connaître leur déplacement.

La majorité des techniques actuelles à l'étude reposent sur les travaux préalables de Allais et al.⁹² qui portent sur l'étude d'alliages métalliques hétérogènes. Pour cela, une grille de plots métalliques est fabriquée par lithographie optique, comme reporté par Obata et al.⁹³ Un essai de traction est alors réalisé sous microscope MEB, et des images sont prises à intervalles réguliers. Par différentes méthodes numériques (que nous ne détaillerons pas ici), il est alors possible de remonter à une carte de champ du matériau. Aujourd'hui, plusieurs études couplent la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) avec le repérage de la position de plots lithographiés.^{94,95} En effet, cela permet d'étudier conjointement la composition locale d'un alliage métallique et son comportement mécanique. Enfin, plusieurs études récentes portent sur l'étude de déformations ou contraintes locales à l'aide de réseaux de plots.^{96,97}

Une seconde possibilité d'utilisation de nanoparticules comme capteur de déformation réside dans l'information optique issue de l'interaction entre ces particules. On peut par exemple réduire la distance interparticule comme dans les travaux de Cataldi et al.,³² menant à un décalage en longueur d'onde du pic d'extinction optique mesuré. Pour cela il faut soit travailler sur des particules aléatoires, menant à une réponse peu localisée, soit sur des particules positionnées précisément comme dans les travaux de Laible et al.⁹⁰

Une autre possibilité serait d'étudier la réponse d'un réseau de nanoparticules, comme présenté dans les travaux de Gupta et al.⁹⁸ Ici à la manière des techniques de *nanoimprint* présentées précédemment, un

échantillon de PDMS est structuré par contact avec un moule présentant des plots nanométriques (figure 1.33-a), afin d'obtenir un substrat avec un réseau de trous périodiques (figure 1.33-b et d). Puis à l'aide d'un montage créé par leurs soins, une solution de nanoparticules d'or sphérique est déposée dans les trous précédemment formés (reposant sur le principe de capillarité). La technique de dépôt est présentée en figure 1.33-e, et l'image MEB du substrat final nanostructuré en figure 1.33-c.

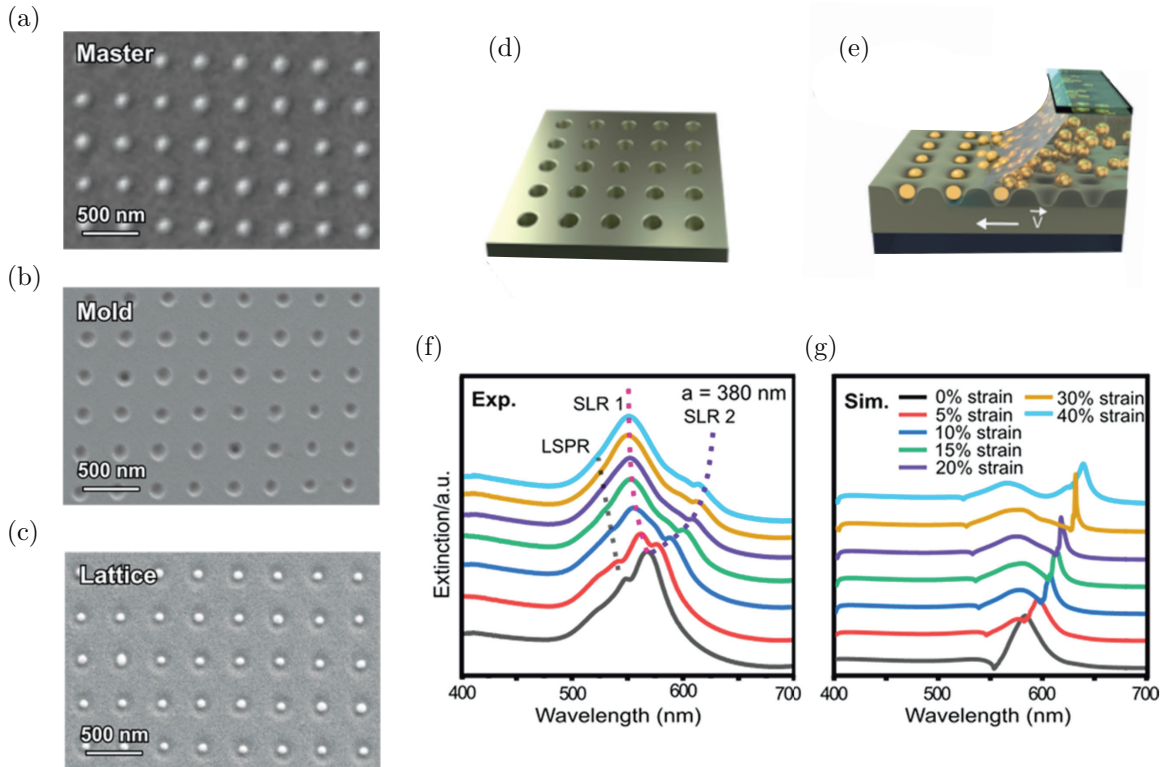


FIGURE 1.33 – Adapté depuis les travaux de Gupta et al.⁹⁸ (a), (b) et (c) Images MEB, respectivement du moule, du PDMS après moulage et du PDMS structuré avec les nanoparticules. (d) Schéma du PDMS après la fabrication des trous. (e) Technique de dépôt utilisée : une solution de GNP est contrainte à se déposer dans les trous par capillarité. (f) et (g), résultats optiques expérimentaux et simulés en traction, pour un réseau de période initiale $p = 380$ nm.

Les résultats obtenus en traction sont quant à eux présentés en figure 1.33-f et g, respectivement expérimentaux et simulés. Lorsqu'une source de lumière interagit avec un réseau de nanoparticules, plusieurs phénomènes apparaissent : un pic de résonance correspondant à un mode de vibration localisé d'une particule indépendante (*Localized Surface Plasmon Resonance* ou LSPR), et un pic correspondant à un couplage longue distance entre les particules d'un réseau. Il existe autant de modes de réseau (*Surface Lattice Resonance* ou SLR) que de dimensions du réseau (typiquement, ici 2 dimensions sur les axes x et y). En excitant avec une lumière non polarisée, on fait apparaître les 3 réponses simultanément, menant alors au spectre de couleur noire correspondant à une traction nulle. Puis lors de la traction, le pas du réseau se déforme, devenant ainsi plus grand dans le sens de la traction et plus petit en compression. La position de la SLR étant proportionnelle au pas du réseau, on obtient alors un décalage du pic, comme on peut le voir en figure 1.33-f. D'autres ouvrages présentent également des techniques de détection de la déformation à l'aide de réseaux de nanoparticules, reposant sur des réseaux de trous,⁹⁹ ou de paquets de particules auto-assemblées.¹⁰⁰

Enfin, d'autres équipes proposent une étude mécanique / plasmonique à partir du couplage entre une nanoparticule et une molécule. Pour cela, une possibilité est d'utiliser la spectroscopie Raman exaltée, comme dans les travaux de Kang et al.¹⁰¹ : un auto-assemblage de billes de silice (SiO_2) est réalisé sur une surface de silicium recouverte d'or, puis gravée par RIE pour réduire la taille des billes. Ces billes sont ensuite transférées par décollage (*peel-off*) sur du PDMS. Une fonctionnalisation suivie d'une immersion dans une solution de GNP permet alors d'obtenir des billes recouvertes de particules d'or. Les procédés de fabrications mentionnés ici sont présentés en figure 1.34-e.

Ces dispositifs plasmoniques souples sont ensuite testés en traction, et une étude des déplacements des billes le long des axes du réseau est effectuée, afin d'en connaître la capacité d'exaltation du signal Raman. En effet, plus le couplage entre des particules (typiquement les billes de silice, ou les GNP) est fort, plus le signal Raman sera intense. L'étude du gap entre les billes de silice le long de deux axes du réseau en fonction de la traction est présentée en figure 1.34-a et b. Enfin, ce couplage est directement mis en relation avec une intensité d'exaltation du signal Raman. Pour cela l'échantillon est immergé dans une solution de benzenethiol (BT) de concentration $1 \mu\text{M}$. Puis un essai de traction est effectué, afin de corrélérer la déformation du réseau de billes avec l'exaltation Raman. Les résultats correspondants sont présentés en figure 1.34-c et d. En figure 1.34-c, seuls les spectres obtenus sont comparés. En figure 1.34-d, les facteurs d'exaltation (*Enhancement Factor* ou EF) sont calculés (comparaison avec une surface de verre recouverte de BT à 99%). Pour confirmer l'impact de la déformation mécanique sur les EF, des mesures d'EF sans traction ont également été effectuées (courbe bleue) pour différentes concentrations de BT. Les résultats présentés montrent une nette augmentation du EF avec la traction : entre 0% et 20% de déformation l'EF passe de 2.5 à presque 8. Par ailleurs, même avec des concentrations en BT de 1 mM, le facteur ne passe qu'à 6, ce qui montre bien l'importance du couplage entre les particules sur le signal Raman.

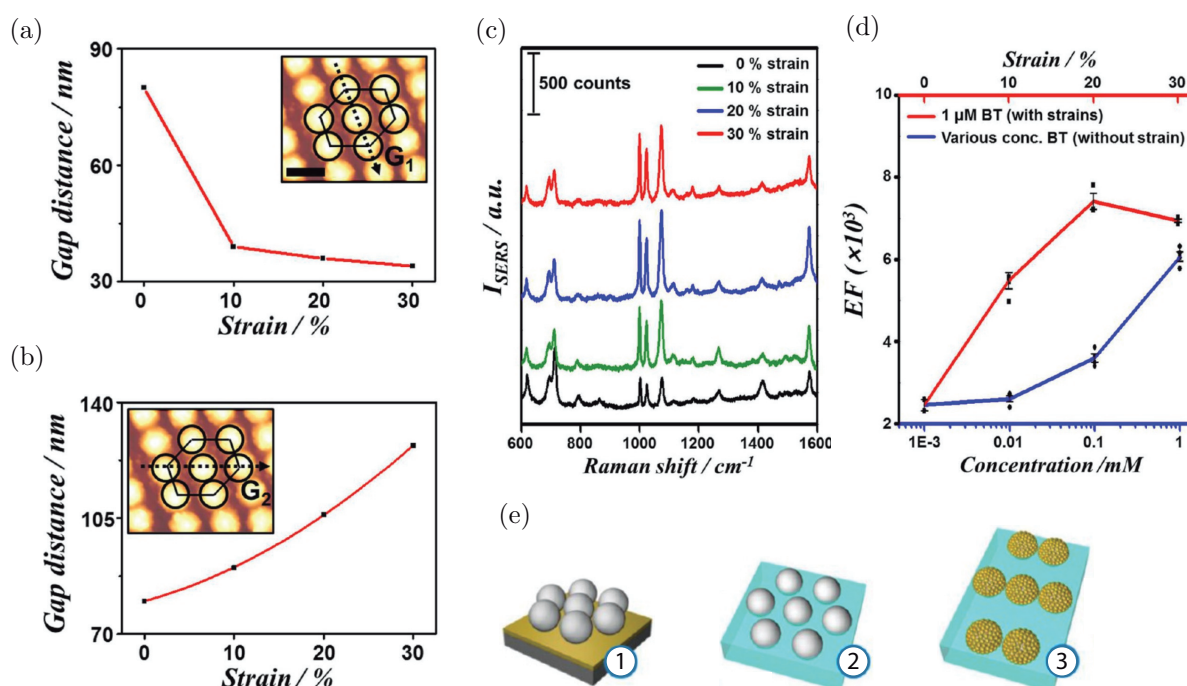


FIGURE 1.34 – Adapté depuis les travaux de Kang et al.¹⁰¹ (a) Étude de la taille du gap, le long de l'axe G1, en fonction du pourcentage de déformation. (b) Étude de la taille du gap, le long de l'axe G2, en fonction du pourcentage de déformation. (c) Spectres Raman obtenus sous traction. On remarque une augmentation de l'intensité liée au couplage entre les particules. (d) Courbe bleue : étude du facteur d'exaltation avec plusieurs concentrations de benzenethiol. Courbe rouge : étude du facteur d'exaltation avec une concentration constante de BT ($1 \mu\text{M}$) mais en fonction de la traction. (e1) Billes de silice fabriquées sur substrat donneur. (e2) Billes de silice transférées sur PDMS. (e3) GNP déposées à la surface des billes de silice.

Conclusion : Bien que plusieurs techniques existent pour étudier la déformation d'un substrat localement à l'aide de nanoparticules, ce sont les modes couplés qui semblent être les plus intéressants (que ce soit par étude de modes de réseaux, ou de couplage entre deux particules séparées par un gap). Par conséquent il est nécessaire de trouver de nouvelles techniques de fabrication de nanoparticules ordonnées sur substrat souple. La technique de fabrication permettant le plus de flexibilité quant aux formes, tailles, espacements et matériaux semble être la lithographie électronique. Nous avons donc choisi de centrer ces travaux de recherche autour de techniques de transfert de nanoparticules réalisées par EBL sur substrat souple.

1.6 Plasmonique et interaction à l'échelle nanométrique

Après avoir abordé les problématiques actuelles liées à notre sujet d'étude, il est pertinent d'examiner la physique sous-jacente aux comportements optiques des nanoparticules. Cette approche nous permettra ensuite d'utiliser ces concepts pour décrire plus aisément les comportements mesurés dans notre manuscrit. Une grande partie des raisonnements présentés ultérieurement s'appuient sur le livre de S. Gaponenko, *Introduction to Nanophotonics*.¹⁰² Cette section sera divisée en deux parties : la première fournira une brève présentation des concepts clés de la plasmonique, des modes de résonance possibles et des types de couplage. La seconde partie sera dédiée au choix des matériaux, afin de déterminer ceux qui semblent les plus adaptés à nos travaux.

1.6.1 Origines et modèle de plasma

Le passage des matériaux à l'échelle nanométrique leur confère un nouveau panel de propriétés physiques. En effet, le rayonnement lumineux entrant étant du même ordre de grandeur voire plus grand que les nano-objets avec lesquels il interagit, de nouveaux effets physiques apparaissent. Plus particulièrement, lorsqu'un rayonnement entre en interaction avec une nanoparticule métallique, les électrons libres de cette dernière oscillent collectivement, menant à la formation d'une quasi-particule appelée plasmon. C'est ce plasmon qui pour osciller absorbe une partie du spectre lumineux, conférant par exemple sa couleur caractéristique rouge à l'or sphérique colloïdal.

Cette propriété oscillatoire des électrons d'un métal est dans un premier temps étudiée par les physiciens Lewi Tonks (1897–1971) et Irving Langmuir (1881-1957), dans un ouvrage intitulé *A general theory of the plasma of an arc*,¹⁰³ dans lequel ils assimilent les métaux à un plasma. Pour cela, ils décriront à partir du modèle de Drude-Lorentz¹⁰⁴ la fréquence d'oscillation des électrons ω_p appelée fréquence plasma. Ainsi, ils définiront la permittivité diélectrique relative du métal $\varepsilon_r(\omega)$, capacité de ce dernier à interagir avec un champ électrique incident (onde lumineuse), au travers de trois termes : la fréquence de l'onde électromagnétique ω un coefficient d'atténuation γ et de la fréquence plasma ω_p . Les équations définissant la permittivité diélectrique du métal, la fréquence plasma, et le coefficient d'atténuation sont présentées en 1.17, 1.18, et 1.19.

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.17)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (1.18)$$

$$\gamma = \frac{1}{\tau_{collisions}} \quad (1.19)$$

La fréquence plasma du métal ω_p est définie à partir de la densité d'électrons N , de la masse d'un électron m , de la charge élémentaire e et de la permittivité diélectrique du vide (constante $\varepsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Enfin le terme γ représente l'atténuation liée aux collisions électroniques dans le métal, et est défini comme l'inverse du temps caractéristique $\tau_{collisions}$, temps de relaxation des électrons libres du métal (typiquement $\tau_{collisions} \approx 10^{-14} \text{ s}$ et $\gamma \approx 100 \text{ THz}$).

La permittivité diélectrique relative du métal peut être écrite sous une forme complexe, ainsi on obtient l'équation 1.20, dont on extrait par identification avec 1.17 les équations 1.21 et 1.22.

$$\underline{\varepsilon_r} = \varepsilon_{réel} + i\varepsilon_{imaginaire} \quad (1.20)$$

$$\varepsilon_{réel} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_{collisions}^2}{1 + \omega^2 \tau_{collisions}^2} \quad (1.21)$$

$$\varepsilon_{\text{imaginaire}} = \frac{\omega_p^2 \tau_{\text{collisions}}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{\text{collisions}}^2)} \quad (1.22)$$

Cette permittivité électrique relative du métal, et plus généralement d'un matériau donné, peut être reliée à une grandeur optique appelée indice de réfraction (ou indice optique) du milieu, plus communément utilisée par les expérimentateurs, à laquelle nous nous intéresserons dans les chapitres suivant de ce manuscrit. Cet indice de réfraction \underline{n} est une variable complexe, formée d'une partie réelle n et d'une partie imaginaire κ . Les équations qui régissent son comportement, ainsi que sa relation à la permittivité relative du milieu ε_r sont présentées en 1.23, 1.24, 1.25, 1.26 et 1.27.

$$\underline{n} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_{r\text{réel}} = n^2 - \kappa^2 \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_{\text{imaginaire}} = 2\kappa n \quad (1.25)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_{r\text{réel}}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_{r\text{réel}}^2 + \varepsilon_{\text{imaginaire}}^2} \quad (1.26)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_{\text{imaginaire}}}{2n} \quad (1.27)$$

Physiquement, lorsque le coefficient d'extinction κ est négligeable par rapport à l'indice de réfraction n (ce qui est le cas pour la plupart des diélectriques par exemple), l'indice optique du milieu est réel et noté $\underline{n} = n$. Dans ce cas, la vitesse de phase de l'onde, v_φ , est égale à $\frac{c}{n}$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

La partie réelle de l'indice de réfraction n représente la décélération d'une onde électromagnétique lorsqu'elle traverse un milieu d'indice n . Cela signifie que la vitesse de l'onde est réduite par rapport à sa vitesse dans le vide. D'autre part, la partie imaginaire κ correspond au coefficient d'extinction du matériau et caractérise son niveau d'absorption. Il mesure la diminution de l'amplitude de l'onde électromagnétique lorsqu'elle se propage à travers le matériau. Le coefficient d'extinction intervient dans la constante d'extinction α du matériau, qui est utilisée dans la loi de Beer-Lambert. La loi de Beer-Lambert permet de calculer l'atténuation d'un faisceau lumineux lorsqu'il traverse un matériau. Elle relie l'atténuation (ou l'absorption) du faisceau à la constante d'extinction α . Ainsi, plus le coefficient d'extinction κ est élevé, plus l'absorption de la lumière par le matériau est importante, ce qui se traduit par une plus forte atténuation du faisceau lumineux qui le traverse.

Les équations reliant le coefficient d'extinction κ , la constante d'extinction α et l'atténuation d'un faisceau lumineux I_0 sont présentées en 1.28 et 1.29.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.28)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad (1.29)$$

Avec $c = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$ la vitesse de la lumière dans le vide. Maintenant que nous avons présenté la réponse d'un métal à un champ électromagnétique au travers du modèle de plasma, nous allons nous intéresser plus précisément au passage à l'échelle nanométrique et ce qu'il entraîne. Pour cela deux cas spécifiques seront étudiés : le plasmon polariton de surface (*Surface Plasmon Polariton* ou SPP) qui régit le comportement des films nanométriques, et le plasmon de surface localisé (*Localized Surface Plasmon* ou LSP) expliquant le comportement des nanoparticules.

1.6.2 Surface Plasmon Polariton

L'excitation d'une interface entre un métal et un diélectrique peut dans certains cas mener à l'apparition d'un plasmon polariton de surface, ou SPP. C'est une onde électromagnétique dite évanescente qui se propage le long de l'interface. Plus spécifiquement, lorsque l'épaisseur du film métallique diminue jusqu'à devenir nanométrique, l'énergie du plasmon diminue, ce qui rend son excitation plus facile.¹⁰⁵ D'après les lois de Maxwell, une onde évanescente peut être décrite comme le champ électrique ci-après :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \quad (1.30)$$

Une telle onde ne peut exister qu'en polarisation transverse magnétique (TM),¹⁰² et sa relation de dispersion est alors fonction des permittivités diélectriques des deux matériaux composant l'interface, ainsi que de la fréquence d'excitation ω (équation 1.31).

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}} \quad (1.31)$$

Avec $k = \|\mathbf{k}\|$ le module du vecteur d'onde, appelé nombre d'onde. Cette relation de dispersion est généralement représentée sous forme de courbes de dispersion en traçant la fréquence en fonction du nombre d'onde, en normalisant par la fréquence plasma. On obtient le graphique présenté en figure 1.35-a. Pour une onde électromagnétique se déplaçant dans le vide (indice optique $n = n = 1$), on obtient une droite d'équation $\omega = ck$ (droite rouge). En comparaison, lorsque l'onde traverse un milieu diélectrique d'indice $n_{\text{verre}} \approx n_{\text{verre}}$ tel qu'un prisme en verre, sa fréquence est atténuée d'un facteur n_{verre} , on obtient donc $\omega = ck/n_{\text{verre}}$ (droite bleue). Enfin, pour une onde évanescente telle que le SPP, on obtient une courbe d'équation $\omega = \frac{kc}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}}}$ (courbe orange). Le nombre d'onde k du SPP doit nécessairement

être positif et réel, ce qui implique la condition $\varepsilon_2 < -\varepsilon_1$ ce qui, pour une interface entre un métal et l'air ou le vide donne $\varepsilon_2 < -1$. Si l'on reprend l'équation du modèle plasma d'un métal 1.17, en considérant le métal comme parfait et en négligeant les effets d'atténuation, on obtient :

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.32)$$

La condition $\varepsilon_2 < -1$ implique alors $\omega < \omega_p/\sqrt{2}$. Cette valeur limite $\omega_{SP} = \omega_p/\sqrt{2}$ est appelée fréquence du plasmon de surface. La courbe de dispersion du SPP tend vers la droite de la lumière dans le vide $\omega = ck$ pour les faibles nombres d'onde, et se rapproche donc des caractéristiques d'une onde électromagnétique arrivant d'un milieu diélectrique avec une incidence rasante. Pour les grandes valeurs de k à l'inverse, la courbe de dispersion du SPP tend vers la fréquence du plasmon de surface ω_{SP} , qui s'écrit pour un matériau diélectrique de permittivité ε_1 :

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}} \quad (1.33)$$

L'existence de plasmons de surface localisées à l'interface air / métal a été étudié pour la première fois à la fin des années 1950. Elle a été prédite par R. H. Ritchie en 1957¹⁰⁵ puis mesurée en 1960 par J. B. Swan, lors de mesures par excitation directe du métal par impact d'électrons.¹⁰⁶ En effet, la courbe de dispersion du SPP est en dehors du cône de lumière et ne peut donc pas être excitée directement via une onde électromagnétique. Ainsi plusieurs scientifiques se sont penchés sur la question, menant à deux configurations bien connues d'excitation de SPP à l'aide d'un prisme en verre : la configuration d'Otto¹⁰⁷ et de Kretschmann.¹⁰⁸ Nous ne nous intéresserons qu'à la configuration d'Otto ici, permettant notamment l'excitation de films métalliques plus épais et sans contact avec la surface métallique. Celle-ci est présentée en figure 1.35-b. La configuration d'Otto consiste à approcher un prisme d'un film métallique, jusqu'à ce que le couplage entre la lumière incidente et le plasmon situé à l'interface air / métal se fasse.

Pour que le plasmon de surface soit généré, plusieurs conditions sont nécessaires :

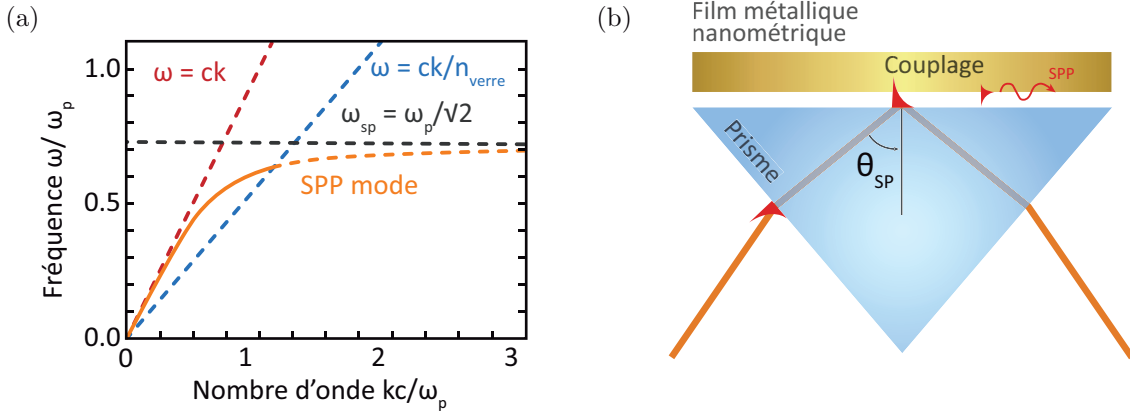


FIGURE 1.35 – (a) Courbes de dispersion pour une onde électromagnétique dans le vide ($\omega = ck$, courbe rouge), pour une onde électromagnétique dans du verre d'indice n_{verre} ($\omega = ck/n_{\text{verre}}$, courbe bleue) et un plasmon polariton de surface (courbe orange). La fréquence du plasmon de surface ω_{SP} est quant à elle présentée en noir. (b) Configuration d'Otto pour l'excitation de SPP. Le prisme et la surface métallique sont déconnectés et séparés d'une couche d'indice plus faible que le verre composant le prisme. Le couplage se fait alors, donnant naissance à un SPP.

- Le SPP ne peut être généré que pour des fréquences comprises entre les courbes de dispersions du verre et de l'air, c'est à dire que $ck/n_{\text{verre}} < \omega < ck$ (courbe orange en trait plein sur la figure 1.35-a).
- Les composantes dans le plan de la lumière incidente et du plasmon à l'interface air / métal doivent coïncider. Cela implique la condition présentée en 1.34.

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} n_{\text{verre}} \sin(\theta) \quad (1.34)$$

Avec θ l'angle d'incidence défini par la condition de réflexion totale interne $\sin(\theta) > 1/n_{\text{verre}}$. Toute la partie de la courbe de dispersion du SPP en pointillé ($\omega < ck/n_{\text{verre}}$) correspond à la plage de fréquences pour lesquelles il n'est pas possible d'exciter le SPP par une onde électromagnétique.

Conclusion : Dans cette partie, nous avons défini la notion de plasmon de surface. Nous avons explicité mathématiquement les lois qui le régissent et les conditions nécessaires à sa génération. Le SPP est utilisé couramment dans le cadre de l'étude de résonance de plasmons de surface (SPR) : on mesure la quantité de lumière réfléchiée par l'interface en fonction de l'angle incident, et on étudie ainsi l'absorption liée au SPP. En déposant sur l'interface des molécules par exemple, une variation infime de l'indice de réfraction peut être détectée au travers de l'absorption de la lumière incidente. Dans la prochaine section, nous verrons l'effet du confinement spatial aux trois dimensions de l'espace et étudierons la physique des nanoparticules : le plasmon de surface localisé.

1.6.3 Localized Surface Plasmon

L'étude des objets désormais bien plus petits que la longueur d'onde implique l'apparition de nouveaux phénomènes lors de l'interaction avec la lumière. Lorsque un champ électromagnétique interagit avec une nanoparticule, celle-ci expérimente un champ électrostatique indépendant de l'espace, du fait de sa taille. Sous l'action de ce champ électromagnétique \mathbf{E}_0 , le champ interne de la nanoparticule se traduit par :

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \mathbf{E}_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_1} \quad (1.35)$$

Avec ε_m la permittivité diélectrique du milieu environnant la nanoparticule et ε_{np} celui de la nanoparticule. On peut alors définir le moment dipolaire \mathbf{p} en fonction de la polarisabilité α comme :

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \quad (1.36)$$

La polarisabilité α d'une nanoparticule sphérique peut quant à elle s'écrire :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{np} + 2\varepsilon_m} \quad (1.37)$$

Avec R le rayon de la particule. On peut alors noter le terme πR^3 qui est lié au volume d'une nanoparticule sphérique de rayon R . Considérons désormais une particule dont la permittivité diélectrique peut être négative (comme dans le cas des métaux par exemple) et dépend de la fréquence ω . Si l'on place cette particule dans un environnement de permittivité diélectrique purement réelle et positive ε_m , alors le champ électrique interne \mathbf{E}_0 présentera une résonance pour :

$$\min(|\varepsilon_{np}(\omega) + 2\varepsilon_m|) \quad (1.38)$$

Si l'on considère la permittivité diélectrique de la nanoparticule comme un nombre complexe variant avec la fréquence :

$$\underline{\varepsilon_{np}(\omega)} = \varepsilon'_{np}(\omega) + i\varepsilon''_{np}(\omega) \quad (1.39)$$

Alors cette résonance aura lieu pour :

$$\min([\varepsilon'_{np}(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon''_{np}(\omega)]^2) \quad (1.40)$$

Si $\varepsilon''_{np}(\omega) \ll 1$, ou si sa dépendance en fréquence est faible par rapport à celle de sa partie réelle ($\partial\varepsilon''_{np}(\omega)/\partial\omega \ll \partial\varepsilon'_{np}(\omega)/\partial\omega$), alors la condition présentée en 1.40 se produit pour :

$$\varepsilon'_{np}(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (1.41)$$

Plus connue sous le nom de condition de Fröhlich du nom du scientifique l'ayant découvert.¹⁰⁹ L'oscillation localisée correspondante s'appelle le mode dipolaire du plasmon de surface. Pour la permittivité diélectrique d'un métal comme définie en 1.32 on obtient un phénomène de résonance pour la fréquence du plasmon de surface localisé :

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (1.42)$$

Ce qui, dans le cas où l'on prend l'air ou le vide comme milieu environnant ($\varepsilon_m = 1$), donne la fréquence plasmon suivante :

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (1.43)$$

Une représentation schématique de cette oscillation du nuage d'électrons de la particule sous l'action d'un champ externe \mathbf{E}_0 est présentée en figure 1.36-a. Par ailleurs, similairement aux modes vibratoires d'une membrane fixe, il existe des modes vibratoires plasmoniques d'ordres plus élevés inhérents à la nanoparticule, donnant lieu au système d'équations présentées en 1.44. Une représentation schématique pour deux de ces modes est présentée en figure 1.36-b, correspondant aux valeurs $N=1$ et $N=2$.

$$\varepsilon'_{np}(N) = -\frac{N+1}{N}\varepsilon_m \quad (1.44)$$

$$\omega_{LSP}(N) = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 - \varepsilon'_{np}(N)}} = \omega_p \sqrt{\frac{N}{N + (N+1)\varepsilon_m}}$$

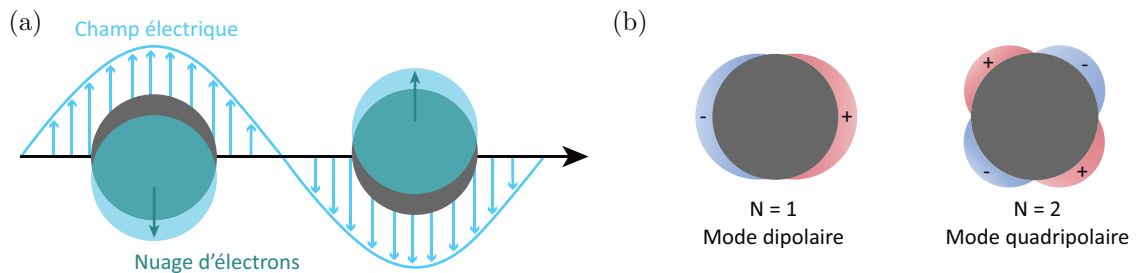


FIGURE 1.36 – (a) Représentation de l'oscillation collective du nuage d'électrons d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique \mathbf{E}_0 . (b) Oscillations et répartition des porteurs de charge des modes dipolaire ($N=1$) et quadripolaire ($N=2$) d'une nanoparticule sphérique.

A titre d'exemple, la densité optique d'une solution de nanoparticules d'or sphériques de diamètre 10 nm est présentée en figure 1.37-a. La simulation d'après la théorie de Mie¹¹⁰ correspondante est présentée en parallèle en figure 1.37-b. La fréquence de résonance ω_{LSP} correspond à celle pour lequel le maximum d'absorption est atteint.

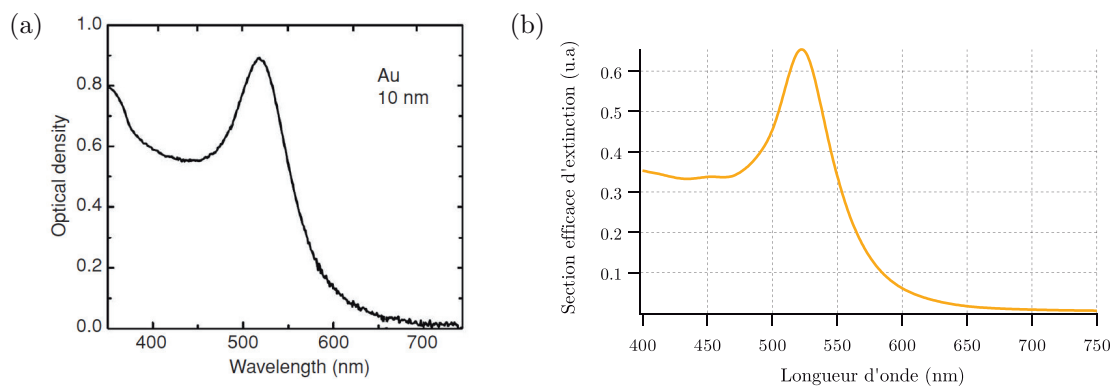


FIGURE 1.37 – (a) Adapté depuis le livre de S. Gaponenko¹⁰² : densité optique mesurée d'une solution colloïdale de nanoparticules sphériques d'or de 10 nm de diamètre dans de l'eau. (b) Simulation de la section efficace d'extinction d'une particule d'or de même géométrie.

Par la suite, d'autres études du plasmon de surface localisé ont complété notre compréhension du phénomène. En effet, ce modèle dipolaire est valable pour les particules sphériques de diamètre très petit devant la longueur d'onde. Les travaux de Wiley et al.¹¹¹ par exemple, mettent en avant le comportement de nano-bâtonnets d'argent de 100 nm à 200 nm de long. Dans ce cas, il devient possible d'exciter plusieurs modes de résonance en fonction de la polarisation de la lumière incidente. La section suivante sera dédiée à l'explication des différents modes vibratoires existants dans les structures à l'étude, ainsi qu'à la notion de couplage entre ces particules.

Conclusion : Suite à l'étude des SPP et de leur exaltation par un prisme, nous nous sommes intéressés au plasmons générés par l'interaction entre une particule nanométrique plus petite que la longueur de l'onde avec laquelle elle interagit. Dans cette configuration apparaît un plasmon de surface localisé, directement lié à la polarisabilité de la particule. Celle-ci présente alors des modes de résonance propres, dépendants de la fréquence d'excitation et du volume de la nanoparticule. Des modes propres existent également pour des nanoparticules de géométries différentes, ainsi que pour des particules couplées, ce que nous verrons dans la partie suivante.

1.6.4 Modes vibratoires des principales structures d'étude et couplage

Modes multipolaires

Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, les nanoparticules sphériques présentent un mode dipolaire, directement conséquence du moment dipolaire et donc de la polarisabilité de la particule. La section efficace d'extinction de ce mode est liée à la polarisabilité, et s'exprime :

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_m} \times \Im \mathbf{m}(\alpha) \quad (1.45)$$

C'est le mode de plus faible énergie mais il est fortement radiatif, d'où le terme parfois utilisé de mode brillant¹¹² (ou plus communément en anglais *bright mode*). Au delà de ce mode dipolaire, les nanoparticules peuvent soutenir des modes plasmoniques avec différentes symétries (voir équation 1.44, et la figure 1.36-b). Nous avons pour l'instant présenté le cas d'une nanoparticule sphérique mais c'est également le cas pour les autres géométries existantes : nœuds-papillon, bâtonnets...

Dans le cas d'un nanobâtonnet (ou *nanorod*), la réponse optique est majoritairement contrôlée par sa longueur L , parallèle au champ électrique incident. Les différents modes possibles peuvent être déterminés à partir des équations suivantes :

$$L = \frac{N}{2} \lambda_{eff} \quad (1.46)$$

$$\lambda_{eff} = A + B \frac{\lambda}{\lambda_p} \quad (1.47)$$

λ_{eff} est définie comme la longueur d'onde effective du plasmon supporté par la nanoparticule, N est un entier positif ($N = \{1, 2, \dots\}$), A et B sont des constantes arbitraires dépendant de la géométrie d'étude et des permittivités diélectriques de la nanoparticule et du milieu, et $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ la longueur d'onde associée à la fréquence plasma. Bien que la relation entre la longueur d'onde effective du plasmon et la longueur d'onde de la lumière incidente n'ait pas encore été établie, il est à noter que la dimension du bâtonnet doit être un multiple de la moitié de la longueur d'onde effective du plasmon. Cela donne pour les trois premiers modes (dipolaire, quadripolaire et hexapolaire) les répartitions des charges induites présentées en figure 1.38.

Ces modes multipolaires ($N > 1$) ne peuvent exister que pour des structures métalliques grandes, dont les dimensions sont plus proches de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ces modes se couplent très faiblement à la radiation électromagnétique incidente et ne peuvent pas être excités par une onde à incidence normale sur une structure seule : on les appelle les modes sombres (ou en anglais *dark modes*). Pour les exciter optiquement, il existe notamment deux méthodes : la première consiste à éclairer les particules avec une incidence oblique (comme présenté en figure 1.38 pour les cartes de champ), ou se servir du couplage avec une autre nanoparticule pour les faire apparaître.

Couplage

Lorsqu'une deuxième particule est placée dans le champ proche d'une autre particule métallique, le champ électrique local intrinsèque au LSP de chaque particule se couple avec celui de l'autre particule.¹¹⁴

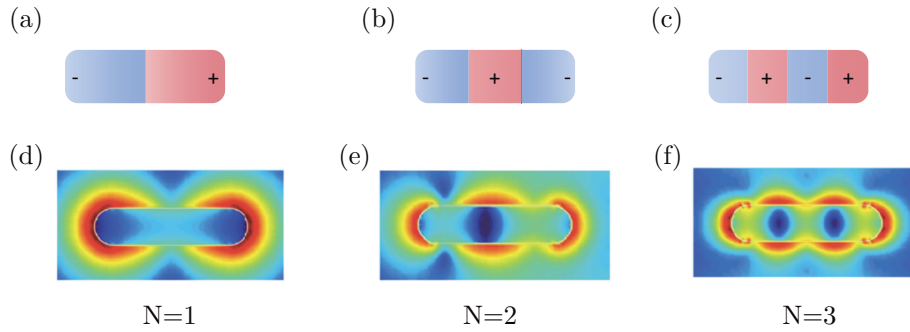


FIGURE 1.38 – (a), (b) et (c) Répartitions des charges induites, respectivement pour les modes dipolaire ($N=1$), quadripolaire ($N=2$) et hexapolaire ($N=3$). (d), (e) et (f) Reproduit depuis les travaux de Giannini et al.¹¹³ Cartographie de l'exaltation du champ électrique $|E|^2/|E_0|^2$ correspondant aux trois premiers modes de résonance d'un nanorod d'or sur du verre de dimensions $400 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}^3$, lors d'un éclairage à 20° par rapport à la normale au substrat. L'échelle de couleur de l'exaltation va de 0.1 (bleu) à 100 (rouge).

C'est le cas lorsque la distance bord à bord des deux particules, ou gap, est inférieure à la longueur d'étalement du champ électrique de chaque particule. En pratique cela correspond à peu près au rayon de la nanoparticule pour un dimère de deux cylindres d'or par exemple.

Afin de mieux illustrer l'impact du couplage sur le champ électrique des nanoparticules, des simulations par la méthode FDTD ont été réalisées. Ici un dimère composé de deux cylindres d'or de 80 nm de diamètre et de 30 nm de haut est étudié (figure 1.39). Les cartes de l'intensité du champ électrique $|E|^2/|E_0|^2$ sont présentées pour des gaps de 20 nm (figure 1.39-a) et 60 nm (figure 1.39-b).

Lorsque les particules sont plus proches, on remarque que le champ électrique est plus confiné spatialement, mais beaucoup plus intense (d'un facteur 2) que dans le cas où les particules sont plus éloignées. La répartition des porteurs de charges dans les deux particules de ce dimère est quant à elle présentée en figure 1.39-c. Le mode couplé de deux particules cylindriques de ce type est dit *liant* : les porteurs de charge du gap sont de signe opposés sur chaque nanoparticule. C'est un mode de faible énergie (la résonance a donc lieu pour des grandes longueurs d'ondes) mais de forte intensité. Plus les particules sont proches l'une de l'autre, plus l'énergie nécessaire de liaison est faible, impliquant un décalage vers les plus grandes longueurs d'ondes (*redshift*). En effet cette l'énergie diminue exponentiellement à mesure que les particules se rapprochent, comme présenté en figure 1.39-d.

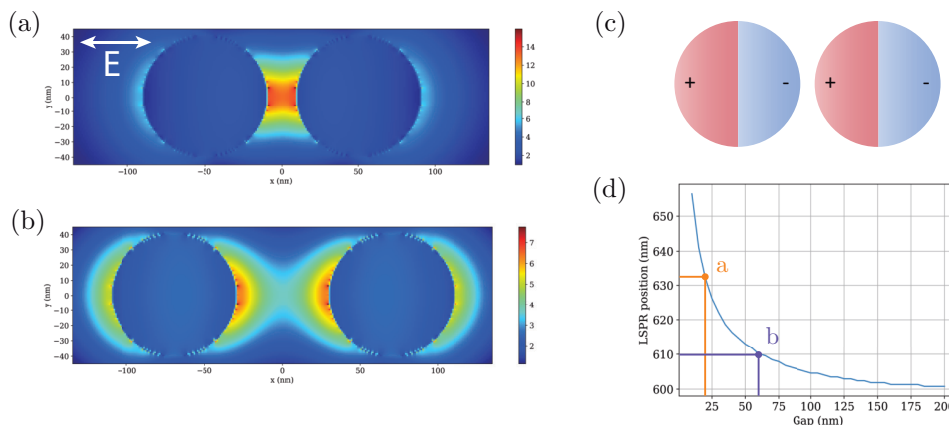


FIGURE 1.39 – (a) et (b) Cartographie du carré du module du champ électromagnétique couplé dans le gap entre deux dimères pour une excitation polarisée linéairement parallèlement à l'axe du dimère. Les gaps étudiés sont respectivement de 20 nm et 60 nm. (c) Répartition des porteurs de charge dans le dimère. (d) Évolution exponentielle de la position du pic de résonance plasmonique avec l'augmentation du gap. Le pic est situé à 633 nm pour un gap de 20 nm, et à 610 nm pour un gap de 60 nm. Simulations réalisées par Florian Lamaze, PhD.

Le même type de couplage peut évidemment apparaître pour diverses géométries. Dans les travaux de Laible et al.⁹⁰ par exemple, dans lesquels un dimère en forme de nœud-papillon sur un substrat de PDMS est étudié. Ici deux modes de couplage apparaissent en fonction de la longueur d'onde d'étude, du fait du montage optique favorisant l'apparition de modes sombres (montage en champ sombre avec illumination à 76° par rapport à la normale au substrat). Dans le cas où les dimères portent deux charges différentes dans le gap (figure 1.40-c), le mode est liant. De la même manière que pour les dimères de sphères, c'est un mode brillant qui peut également être éclairé en incidence normale. Sur la figure 1.40-e présentant les spectres d'absorption simulés, ce mode résonne à 890 nm (courbe rouge correspondant à une polarisation parallèle à l'axe du dimère, pic numéro 1). Lorsque l'on éclaire à des longueurs d'ondes plus faibles, on fait apparaître un mode non-liant à 690 nm de plus faible intensité mais de plus haute énergie, qui n'apparaît pas en incidence normale : c'est un mode sombre. On le retrouve sur la figure 1.40-e en numéro 2 sur la courbe rouge. Enfin la courbe bleue et le pic numéro 1 correspond à un éclairage en polarisation transverse. On retrouve alors un mode correspondant à des porteurs de charge majoritairement situés aux angles extérieurs du dimère. La courbe verte présente la somme des contributions des deux illuminations (polarisation transverse magnétique à 0° et transverse électrique à 90°), et donne une idée de ce que l'on s'attendrait à avoir lors de l'illumination d'un dimère en lumière non-polarisée. Enfin, la courbe noire présente des résultats expérimentaux d'absorption obtenus en champ sombre, qui semblent proches du modèle simulé (courbe verte). Les images MEB des structures sur un substrat de silicium avec une couche sacrificielle de chrome, et sur PDMS après transfert sont présentées respectivement en figure 1.40-a et b.

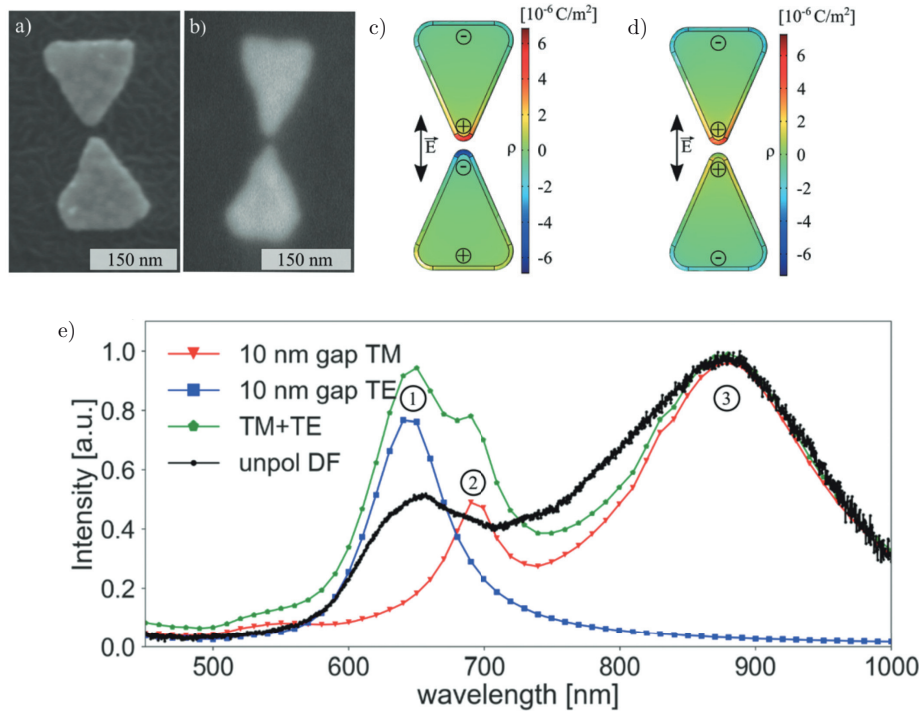


FIGURE 1.40 – Adapté depuis Laible et al.⁹⁰ (a) Image MEB d'un dimère en forme de nœud-papillon sur un substrat de silicium recouvert d'une couche sacrificielle de chrome. (b) Image après transfert sur du PDMS. Les structures font environ 120 nm et les gaps 12 nm. (c) et (d) Répartition de la densité de porteurs de charges pour une excitation TM respectivement à 890 nm (mode liant) et 690 nm (mode non-liant). (e) Données simulées et expérimentales d'absorption de la structure étudiée.

Modes sombres de nanobâtonnets

Comme nous avons pu le voir, il est possible d'étudier les modes brillants dipolaires de nanoparticules, mais également les modes sombres multipolaires. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser aux modes sombres de nanobâtonnets¹¹⁵⁻¹¹⁷ Comme nous l'avons déjà évoqué, il est possible de les exciter optiquement à l'aide d'une illumination des structures avec un angle par rapport à la normale au substrat. Dans le cadre d'un nanobâtonnet unique, c'est ce que l'on retrouve dans les travaux de Yong et al.,¹¹⁶ dans lesquels des nanobâtonnets d'or en solution aqueuse sont étudiés. Les paramètres de simulation sont présentés en figure 1.41-a. Un nano-bâtonnet cylindrique de 500 nm de long par 40 nm de diamètre est éclairé par une onde électromagnétique dont le vecteur d'onde et la normale au substrat sont séparés

d'un angle θ . On remarque alors effectivement qu'en incidence normale (0°), le mode dipolaire (2060 nm) est à son maximum, comme attendu. Le mode hexapolaire (734 nm) est également maximal pour une incidence à 0° . Le mode quadripolaire (1030 nm) est quant à lui maximal pour une incidence à 45° , et n'apparaît pas en incidence normale, c'est donc bien un mode sombre. Les spectres correspondants sont présentés en figure 1.41-b et c.

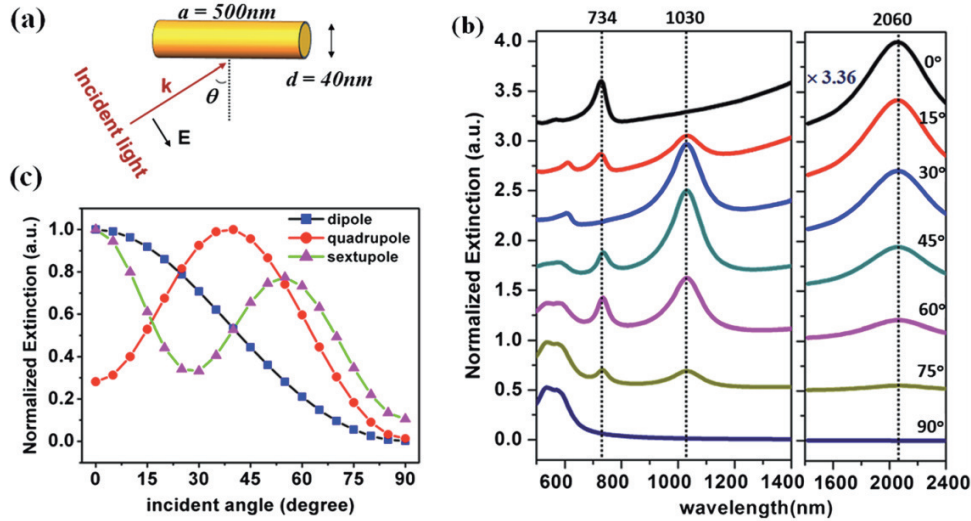


FIGURE 1.41 – Adapté depuis Yong et al.¹¹⁶ (a) Paramètres utilisés pour la simulation numérique. (b) Simulations des spectres d'extinction du nanobâtonnet pour différents angles θ . Les valeurs du panneau de gauche sont normalisées par le mode quadripolaire à 1030 nm pour $\theta = 45^\circ$ et le panneau de droite par le mode dipolaire pour $\theta = 0^\circ$. (c) Évolution de l'extinction des différents modes en fonction de l'angle d'incidence, normalisée par le maximum respectif de chacun des modes.

Il est également possible d'exciter optiquement un mode sombre en incidence normale, cependant cela nécessite de coupler les champs électromagnétiques en utilisant la deuxième nanoparticule comme une sonde. C'est par exemple la technique utilisée dans les travaux de He et al.¹¹⁸ d'après lesquels nous avons déterminé l'une de nos structures d'étude pour la suite de ce manuscrit. Ici, deux modes sont couplés : un mode brillant dipolaire d'un cylindre d'or, et un mode sombre quadripolaire d'un nanobâtonnet (voir figure 1.38-b). Les spectres en transmission calculés pour le cylindre seul, le bâtonnet seul et le dimère sont présentés en figure 1.42-a. Le spectre du mode brillant du cylindre comporte un pic unique pour une fréquence de 425 THz (705 nm), comme on peut s'y attendre pour un mode dipolaire. Le spectre correspondant au bâtonnet est nul. En effet par définition le mode sombre ne peut être illuminé en incidence normale. Le mode couplé des deux particules apparaît en trait plein, et présente une augmentation de la transmission notable pour une fréquence de 420 THz (714 nm) : on parle ici de transparence induite par plasmon (PIT). La cartographie du champ électrique pour la fréquence de résonance du dimère est présentée en figure 1.42-b. On y remarque que le champ électrique est majoritairement concentré autour du bâtonnet, indiquant une résonance du mode quadripolaire (on note une analogie avec la carte de champ présentée en figure 1.38-b). La résonance dipolaire du disque est excitée directement par la lumière incidente, et agit comme une source locale de lumière en se couplant avec la résonance quadripolaire du bâtonnet.

La résonance observée est étroitement liée à la distance entre les particules. Cela est illustré par la figure 1.42-c, qui présente la section efficace d'extinction d'un dimère simulé pour différentes valeurs de l'écart (gap) entre les particules allant de 5 nm (courbe bleu clair en haut) à 100 nm (courbe bleu foncé en bas), avec un pas de 5 nm. À mesure que l'écart diminue, le pic de l'énergie la plus élevée (correspondant au mode non-liant) devient de plus en plus énergétique en raison des forces répulsives du gap, ce qui entraîne un décalage vers les hautes énergies, appelé *blueshift*. À l'inverse, le mode liant, qui a une énergie plus basse, tend à perdre de l'énergie à mesure que la distance entre les particules diminue, rendant la liaison d'autant plus facile. En conséquence, le pic de résonance présente un décalage vers les basses énergies, appelé *redshift*. Pour mieux visualiser ce phénomène, deux cartographies des porteurs de charges ont été réalisées pour un écart de 10 nm (courbe orange dans la figure 1.42-c). Le mode non-liant est représenté dans la figure 1.42-e, où les porteurs de charges dans l'écart ont des signes opposés, tandis

que le mode liant est représenté dans la figure 1.42-f, où les porteurs de charges de l'écart ont le même signe.

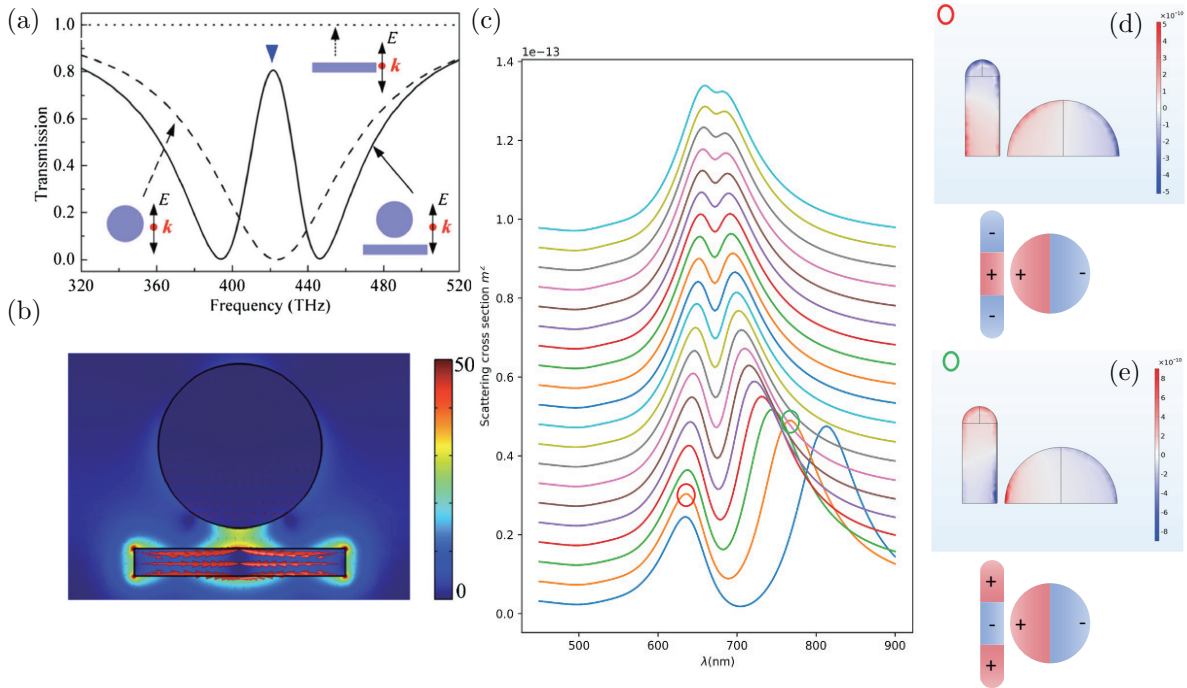


FIGURE 1.42 – (a) Spectres en transmission d'une particule cylindrique unique (trait pointillé large), d'un bâtonnet unique (trait pointillé fin) et du dimère (trait plein). (b) Cartographie du champ électrique lors du couplage des deux nanoparticules (flèche bleue). Le mode quadripolaire sombre du bâtonnet est exalté par le mode dipolaire brillant du cylindre qui agit comme une source de lumière localisée. Les images (a) et (b) sont adaptées depuis He et al.¹¹⁸ (c) Spectres d'extinction simulés pour différents gaps. Les deux modes (liant et non-liants) apparaissent et se séparent avec la diminution du gap. Simulations réalisées par Najat Ahmidayi, doctorante à l'Université de Lille. (d) et (e) Représentation graphique des porteurs de charge, respectivement pour les modes non-liant et liant.

Conclusion : Dans cette partie, nous avons mis en évidence les différents modes vibratoires existants pour plusieurs géométries. Nous avons évoqué la notion de mode brillant (le plus souvent dipolaire), pouvant être excité en incidence normale par un éclairage direct, et de mode sombre (modes quadripolaire, hexapolaire) nécessitant d'autres techniques pour les faire apparaître (incidence oblique, dimères). Par ailleurs nous avons vu les différentes répartitions de porteurs de charges possibles, afin d'aborder les notions de modes liants et non-liants que nous utiliserons également par la suite lors de cette étude. L'ensemble des propriétés optiques des nanoparticules évoquées ici, que ce soit les modes de particules isolées ou de particules couplées, nécessitent l'utilisation d'un montage de microscopie adapté. Celui-ci doit être approprié aux gammes spectrales d'étude, mais également aux géométries et aux matériaux utilisés. Pour cela la section suivante sera dédiée au choix des métaux constituant les nanoparticules étudiées.

1.6.5 Le choix des matériaux

Afin d'adapter le montage optique aux nanoparticules étudiées (plage spectrale, composants optiques), il est nécessaire de choisir quels matériaux seront retenus pour la fabrication de ces nanoparticules. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la nature du matériau impacte grandement sur les résonances plasmoniques, notamment au travers de la permittivité relative.

Trois paramètres principaux seront impactés par le choix du matériau : le facteur de qualité, défini comme le rapport de la longueur d'onde de résonance sur la largeur à mi-hauteur du pic¹¹⁹ ($Q = \lambda_{max}/FWHM$), l'intensité de la résonance, et sa longueur d'onde λ_{max} . Parmi les matériaux communé-

ment utilisés en plasmonique, trois sortent du lot pour leurs facteurs de qualité respectifs en fonction de la longueur d'onde d'étude : l'or ($Q \approx 12$), l'argent ($Q \approx 33$) et l'aluminium ($Q \approx 4$).¹²⁰ Une représentation de leurs sections efficace d'extinction est présentée en figure 1.43. Les spectres sont calculés d'après la théorie de Mie, pour une sphère d'un diamètre 100 nm dans l'air (indice $n = 1$).

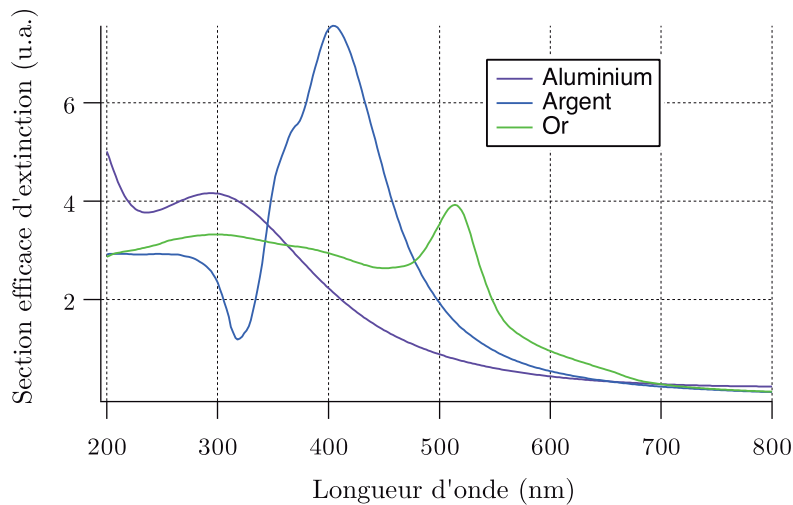


FIGURE 1.43 – Sections efficace d'extinction de trois matériaux communément utilisés en plasmonique : l'or (courbe verte), l'argent (courbe bleue), et l'aluminium (courbe violette). Les données sont issues du livre de E. Palik¹²¹

Pour une taille identique, l'aluminium résonne dans le proche UV (plus haute énergie), l'argent dans le bleu, et l'or dans le vert (plus faible énergie). Les trois matériaux présentés ici sont appropriés à une utilisation en plasmonique, pour trois plages de longueurs d'onde différentes, il convient donc de se pencher plus précisément sur leurs différentes propriétés et applications.

C'est l'argent qui présente le meilleur facteur de qualité ($Q \approx 33$ pour une particule de 100 nm), et sa longueur d'onde de résonance lui donne la possibilité d'être utilisé dans toute la gamme de longueurs d'onde visible (400 nm - 800 nm). Cependant il présente un inconvénient notable : sa tendance à la corrosion atmosphérique. Les travaux de Shi et al.¹²² présentent plus en détail les différentes possibilités de réactions chimiques menant à une corrosion de l'argent, parmi lesquelles on retrouve notamment une réaction d'oxydation de l'argent (réaction anodique). Afin de garder une structure stable, l'argent tend à perdre un électron et à se décomposer en ion Ag^+ .

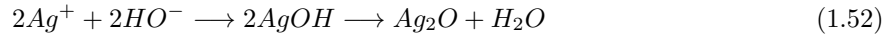


Ce processus de décomposition laisse ensuite place à d'autres réactions de corrosion, notamment lors d'interactions avec des ions sulfates SO_4^{2-} , des ions sulfites SO_3^{2-} (tous les deux étant présents en faible quantité dans l'air ambiant) et l'humidité de l'air. La décomposition de l'humidité ambiante en ions s'écrit :



Ce qui mène aux trois réactions de corrosion suivantes, bien connues du domaine de la joaillerie, étant à l'origine des bijoux en argent qui noircissent :





Les composés Ag_2SO_4 , Ag_2SO_3 et Ag_2O se formant à la surface vont entraîner une perte de qualité optique des nanostructures. Ces réactions spontanées sont très lentes à l'échelle macroscopique (on caractérise parfois l'argent de métal noble malgré sa tendance à l'oxydation) mais devient critique lors du passage à l'échelle nanométrique.

L'or est lui aussi un candidat très intéressant pour la plasmonique. Au-delà de son coût plus élevé (56,46€/g contre 0,67€/g pour l'argent et seulement 0,18€/kg pour l'aluminium), il présente un facteur de qualité assez important ($Q \approx 12$ pour une particule de 100 nm). Un avantage majeur par rapport à l'argent est son extrême stabilité, étant quasiment insensible à la corrosion atmosphérique (bien qu'il soit sujet à la sulfuration comme l'argent). C'est donc un matériau permettant la mise en place de dispositifs plasmoniques stables dans la durée. Par ailleurs, son utilisation dans de nombreuses applications¹²³ ainsi que sa chimie de surface^{124, 125} en font un candidat idéal pour des recherches en plasmonique sur substrat souple. Cependant son excitation à plus faible énergie implique une réflexion particulière sur le montage optique, notamment lors du choix des composants, afin qu'ils soient adaptés aux plus grandes longueurs d'ondes (proche infra-rouge).

Enfin l'aluminium, bien qu'ayant un facteur de qualité plus faible ($Q \approx 4$), peut également servir dans le cadre d'applications en plasmonique. Il a longtemps été mis à l'écart du fait de sa faible stabilité en milieu aqueux et de pertes importantes dans le domaine visible liées à ses transitions interbandes (transitions d'électrons entre les bandes de valence et de conduction, impliquant une augmentation de la partie complexe de sa permittivité diélectrique $\varepsilon''(\omega)$). Les transitions possibles correspondent à une énergie ≈ 1.5 eV soit une longueur d'onde de 826 nm. Il n'est donc pas possible de travailler proche de cette longueur d'onde). Cependant de nouvelles études sur la stabilité de nanoparticules lithographiées¹²⁶ ouvrent la voie vers la plasmonique aluminium qui trouve sa place dans la littérature contemporaine.¹²⁷⁻¹³⁰ Par ailleurs, même si l'aluminium s'oxyde au contact de l'air, formant une couche d'alumine Al_2O_3 , cette couche peut être densifiée artificiellement par plasma O_2 ,⁶⁵ passivant ainsi les nanoparticules d'aluminium leur conférant une grande tenue dans le temps. Enfin, la chimie de surface propre à l'aluminium est elle aussi bien connue, permettant de développer plus facilement de nouveaux procédés de transfert. Un point à prendre en compte cependant reste le montage optique pour la mesure d'extinction de nanoparticules d'aluminium : soit il faut l'adapter pour permettre des mesures en plasmonique UV, impliquant les mêmes contraintes de choix des composants que pour l'or, soit il faut travailler sur des structures plus grandes, aux résonances au-delà de l'interbande à 826 nm. Il serait donc possible d'imaginer un montage commun pour des nanoparticules d'or et d'aluminium dont les résonances seraient dans le proche infrarouge.

Conclusion : Au vu des différentes contraintes évoquées précédemment (notamment la corrosion spontanée de l'argent), deux matériaux semblent correspondre à une étude de transfert sur substrat souple permettant ainsi de travailler sur des phénomènes plasmoniques actifs sur une large plage de longueurs d'ondes : l'or et l'argent. Il sera important de prendre en considération les fréquences pour lesquelles l'exaltation d'un plasmon est possible dans le choix des composants optiques à utiliser pour la mise en place d'un montage de caractérisation optique. Par ailleurs, l'interbande de l'aluminium reste contraignante, imposant une utilisation en dessous de 700 nm ou au-delà de 900 nm. La section suivante sera consacrée au montage d'un système de microscopie et de spectroscopie adapté aux choix de matériaux que nous venons de faire, afin de permettre une caractérisation par la suite.

1.7 Caractérisations optiques : l'information par la lumière

1.7.1 Cahier des charges

Cette section sera dédiée au montage de caractérisation optique créé conjointement avec Florian Lamaze dans le cadre de nos travaux de thèse respectifs. Il a été pensé pour travailler majoritairement avec de l'or sur des substrats de verre (indice $n \approx 1.50$ à 800 nm) ou de PDMS (indice $n \approx 1.41$ à 800 nm). Pour un réseau de particules uniques de l'ordre d'une centaine de nanomètre au minimum, jusqu'à

des réseaux de dimères de bâtonnets de plusieurs centaines de nanomètres, cela correspond à une gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge. Il a finalement été optimisé pour une utilisation entre 600 nm et 1.6 μm . Au fil des expériences et des volontés de chacun, ce montage a évolué, intégrant au fur et à mesure de nouvelles sources, une configuration de mesures en réflexion, et une pour des mesures en champ sombre. Bien que plusieurs expériences aient été menées au cours de ces dernières années dans toutes ces configurations, l'ensemble des travaux présentés ici ne nécessitent que l'utilisation de la configuration de microscopie en champ clair, nous nous concentrerons donc majoritairement sur la description des composants constituant ce mode d'utilisation. L'ensemble du montage optique dans sa plus récente configuration est malgré tout présenté à titre informatif en figure 1.44.

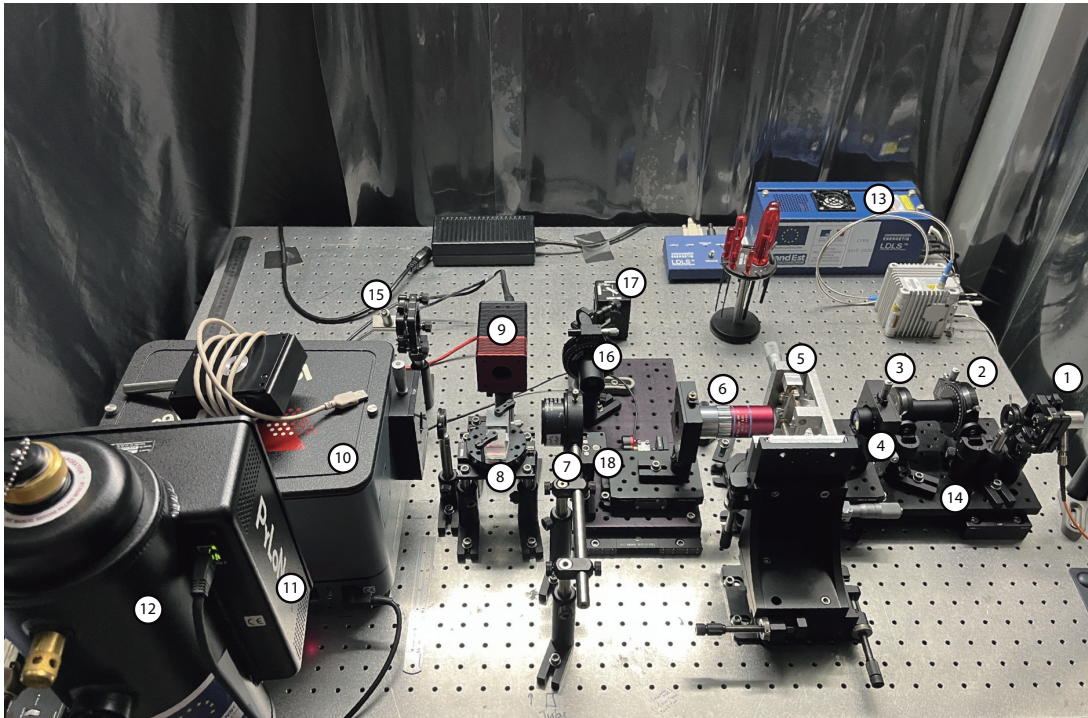


FIGURE 1.44 – Montage optique prévu pour la caractérisation de nanostructures dans le visible et le proche infrarouge. (1) Miroir parabolique et source lumineuse à large bande fibrée. (2) Polariseur linéaire. (3) lame quart d'onde. (4) Lentille de focalisation. (5) Micro-machine de traction pour substrats polymères. (6) Objectif de collecte x50. (7) Lentille de tube pour la focalisation dans le spectromètre. (8) Cubes séparateurs visible et proche infrarouge, montés sur une platine en rotation. (9) Camera NIR pour la visualisation des échantillons. (10) Spectromètre. (11) Camera NIR pour la mesure d'extinction. (12) Dewar pour le refroidissement à l'azote liquide. (13) Source plasma assistée par laser (*Laser-Driven Light Source*, ou LDLS). (14) Platine de rotation pour l'imagerie en champ sombre. L'ensemble source / polariseurs / lentille de focalisation peut être placé à un angle par rapport à la normale à l'échantillon. (15) Miroir parabolique pour la mesure en réflexion. (16) Polariseur linéaire pour la mesure en réflexion. (17) Miroir dichroïque pour la mesure en réflexion, monté sur une platine magnétique (18).

1.7.2 Description et choix des composants

Dans cette partie, les composants principaux du montage seront décrits et des précisions seront apportées quant aux plages de longueurs d'onde d'utilisation le cas échéant.

Source large bande

Cette première source est une source large bande (Thorlabs Quartz Tungsten Halogen Lamp - Référence SLS201 L/M), stable sur une plage de longueurs d'ondes allant de 360 nm à 2600 nm. Elle est injectée dans une fibre optique de 400 μm reliée à un miroir parabolique en argent permettant de collimater le faisceau lumineux le long de l'axe du banc optique (référence Thorlabs RC08FC-P01) à l'aide d'une fibre optique (Thorlabs, fibre de 5 m, N.A 0.39, diamètre 400 μm - Référence M74L05).

Polariseur linéaire

Un polariseur linéaire est monté sur un support rotatif avec une butée micrométrique pour permettre un ajustement fin de l'angle de la polarisation (Polariseur de type Glan-Thomson, référence Thorlabs GTH10M). L'ensemble est ensuite monté sur un support à bascule de manière à pouvoir choisir de polariser linéairement ou non la lumière incidente. Le polariseur est prévu pour une utilisation allant de 350 nm à 2300 nm.

Lame quart d'onde

A la suite du polariseur linéaire, une lame quart d'onde superachromatique est montée, elle aussi sur un support à bascule afin de pouvoir choisir de l'utiliser ou non. Elle permet d'obtenir une polarisation circulaire gauche ou droite à partir d'une polarisation linéaire en faisant varier l'angle par rapport à la polarisation incidente (polarisation circulaire gauche à -45° et droite à $+45^\circ$). Elle est adaptée à une utilisation allant de 600 nm à 2.7 μm (référence Thorlabs SAQWP05M-1700).

Lentille de focalisation

Un doublet achromatique est ensuite utilisé pour focaliser la lumière sur l'échantillon (référence Thorlabs AC254-075-B-ML). Il est utilisable sur une plage de longueurs d'onde allant de 650 nm à 1050 nm. Sa distance focale est de 75 mm et son ouverture numérique est inférieure à 0.1. L'ensemble source / polariseur linéaire / lame quart d'onde / lentille de focalisation est montée sur une platine de rotation, permettant l'illumination de l'échantillon en incidence oblique (comme pour exciter les modes sombres par exemple, ou pour du champ sombre ou l'on s'affranchit de la partie absorbée de la lumière pour ne collecter que la diffusion des particules).

Machine de traction / porte échantillon

Le porte échantillon est utilisable comme machine de traction. Il a été réalisé sur mesure et permet d'effectuer des mesures de traction sur des éprouvettes polymère en parallèle de mesures optiques. Il est monté avec une vis de réglage micrométrique afin de pouvoir réaliser des déformations inférieures à 1%. Un ensemble de porte échantillons vissés a également été usiné afin de pouvoir réaliser des mesures sur des échantillons en verre. Une photographie de la machine de traction est présentée en figure 1.45.

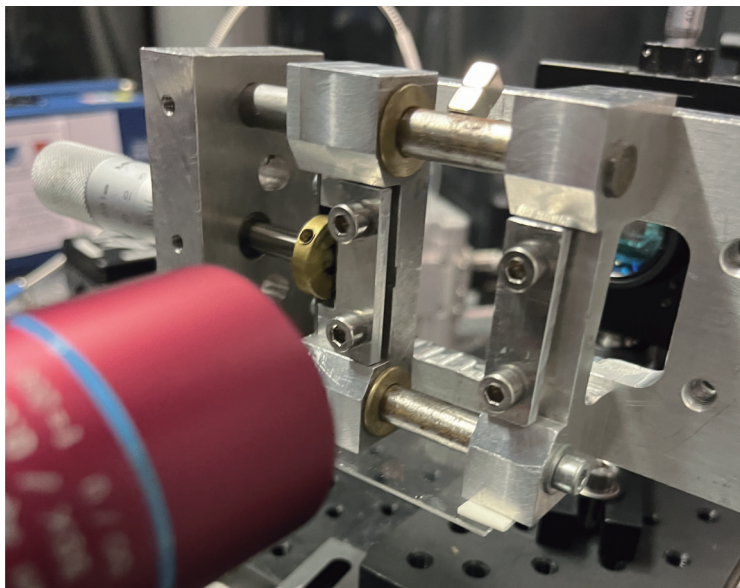


FIGURE 1.45 – Micro-machine de traction servant de porte échantillon sur le montage optique.

Objectif de collection

Un objectif permettant la collecte du signal après interaction entre la source lumineuse et les nanoparticules est ensuite placé sur le chemin optique (Mitutoyo 50x Plan Apochromatique NIR HR Infinity Corrected Objective). Il est adapté à une utilisation proche infrarouge, et est corrigé à l'infini de 480 nm

à 1800 nm. Le choix du facteur de grandissement (50x) a été réalisé dans le but de pouvoir collecter le signal d'un ensemble de particules de l'ordre de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Il présente une distance de travail de 10 mm et une ouverture numérique $N.A. = 0.65$.

Lentille de tube

La lumière collimatée par l'objectif de collecte arrive ensuite sur une lentille de tube permettant de focaliser la lumière directement dans la fente du spectromètre (référence Thorlabs TTL200-S8). Elle a une distance de travail de 14.8 cm et une plage d'utilisation de 400 nm à 1800 nm. Le choix de la focalisation à même le spectrophotomètre est fait afin de réduire les pertes et diminuer le bruit issu du couplage avec une fibre de collecte. La fente d'entrée agit alors comme filtrage confocal et permet de choisir la taille de la zone de collecte (de 10 μm à 50 μm de large par 20 μm de haut).

Cubes séparateurs

Un ensemble de deux cubes séparateurs (réflexion 70% / transmission 30%) est placé sur une platine de rotation. Le premier est un cube adapté au domaine visible (Thorlabs BS019), avec une gamme spectrale de 400 nm à 700 nm. En pratique il est utilisable un peu au-delà, ce qui en fait le cube le plus adapté aux résonances proches du domaine visible (entre 600 nm et 1100 nm). Un deuxième cube est également monté en parallèle (Thorlabs BS081), prévu pour une utilisation dans le proche infrarouge (1100 nm à 1600 nm) et peut être positionné à la place du cube visible sur simple rotation de la platine.

Caméra de visualisation des échantillons

Une caméra adaptée au domaine d'étude est utilisée pour imager l'échantillon en parallèle de la mesure. En effet seule une rangée de pixels est disponible sur le détecteur du spectromètre, ne suffisant pas à la visualisation de la surface de l'échantillon. La caméra utilisée est une Acuros HD SWIR Camera, avec une résolution de 1920 px x 1080 px, et une plage d'utilisation prévue allant de 400 nm à 1700 nm. Les nanoparticules résonnant dans le domaine proche infrarouge, elles sont invisibles pour une caméra CCD classique prévue pour le domaine visible.

Spectromètre, réseaux et détecteur

Comme nous l'avons déjà évoqué, la lumière incidente est directement injectée dans la fente du spectromètre (IsoPlane-160 de chez Teledyne Princeton Instruments). Son design est prévu pour réduire l'astigmatisme (spectromètre de type Schmidt-Czerny-Turner). L'ouverture de la fente peut être réglée à l'aide d'une butée micrométrique, impliquant une diminution de la largeur de la zone de collecte. La hauteur de la zone de collecte quant à elle est directement liée aux éléments utilisés sur le chemin optique. D'ordinaire la zone de collecte est de l'ordre de $50 \times 20 \mu\text{m}^2$ pour une ouverture de fente de 1 mm. La lumière arrive ensuite sur un ensemble de réseaux de diffraction (trois réseaux ont été choisis et sont interchangeables en fonction des utilisations) : un réseau centré à 800 nm avec une densité de rainure de 150 rainures par mm, un réseau centré à 750 nm avec une densité de rainure de 300 rainures par mm, et un réseau centré à 1250 nm avec une densité de rainures de 150 rainures par mm. Il est ainsi possible d'étudier des résonances allant de 425 nm à 2100 nm en ajustant les réseaux en fonction du besoin. Les réseaux diffractent la lumière sur un détecteur InGaAs, composé d'une barrette unique de 1024 px (PyLoN IR de chez Teledyne Princeton Instruments). Ce détecteur est refroidi à -100°C durant les mesures pour diminuer le bruit lié à l'agitation thermique. A titre informatif, une majorité des spectres présentés dans cette étude ne sont pas lissés (les données sont brutes).

Afin de mieux visualiser la lumière transmise par la source au détecteur une fois l'ensemble des composants traversés, des spectres en transmission présentant l'intensité (en nombre de coups) en fonction de la longueur d'onde sont présentés en figure 1.46 pour la source à large bande. Les transmissions avec les deux cubes séparateurs utilisés sont présentées. Enfin, afin de mieux visualiser le chemin optique parcouru par la lumière incidente lors d'une mesure, une représentation schématique du montage optique lors d'une mesure en transmission en champ clair est présentée en figure 1.47.

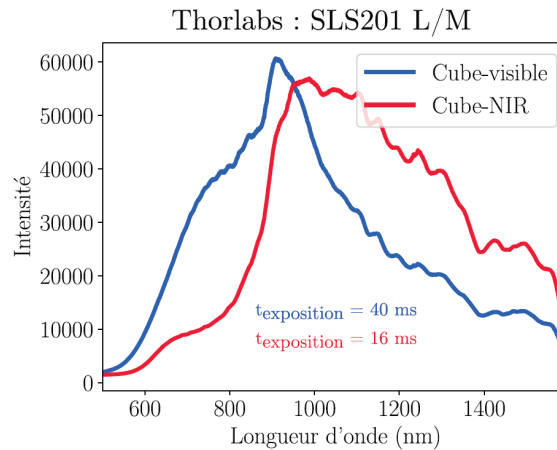


FIGURE 1.46 – Spectres en transmission de la source de lumière à large bande (Thorlabs QTH SLS201 L/M) sans polarisation. Le temps d'exposition est ajusté en fonction du cube séparateur utilisé, en prenant en compte une saturation du détecteur à 65 000 coups.

1.8 Synthèse et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord examiné la structure des matériaux polymères, en étudiant leur agencement en chaînes et son impact sur les propriétés physiques. Ensuite, nous avons abordé les élastomères et les comportements viscoélastiques qui leur sont associés. Nous avons souligné l'importance d'étudier conjointement l'optique et la mécanique, afin de définir les substrats utilisables pour des études opto-mécaniques. Nous avons également présenté différentes techniques d'étude des déformations mécaniques, en fonction de l'échelle d'observation et de leur sensibilité.

Cela nous a conduit à nous pencher sur l'échelle nanométrique et la possibilité d'étudier les déformations locales grâce à des techniques de nanostructuration de surface. Parmi les différentes méthodes de fabrication de nanoparticules, nous avons identifié le transfert de nanoparticules comme étant le plus approprié pour une étude mécanique ultérieure. Nous nous sommes donc concentrés sur la structuration de substrats flexibles et les techniques existantes à cet effet. Une revue de la littérature a été réalisée pour sélectionner la technique de transfert la plus adaptée pour sonder une déformation mécanique, et notre choix s'est porté sur le transfert de nanoparticules fabriquées par lithographie électronique. Les enjeux technologiques actuels de cette technique ont été brièvement présentés.

Afin de mieux comprendre la physique sous-jacente aux comportements optiques des nanoparticules que nous étudierons par la suite, nous avons introduit les principes fondamentaux de la plasmonique. Nous avons présenté le modèle du plasma métallique, ainsi que deux types de plasmons : le plasmon polariton de surface (SPP) et le plasmon de surface localisé (LSP). Nous avons examiné les conditions conduisant à des phénomènes de résonance et les modes vibratoires inhérents aux géométries étudiées. Nous avons abordé les concepts de modes brillants et de modes sombres, ainsi que les méthodes d'analyse associées. Ensuite, nous avons étudié les matériaux utilisés dans ces travaux, en mettant en avant l'or et l'aluminium comme étant les plus adaptés. Enfin, nous avons détaillé le montage optique spécialement conçu pour ces études, permettant des mesures dans une plage spectrale allant du visible au proche infrarouge.

Le prochain chapitre portera sur les améliorations apportées à la technique de transfert de nanoparticules sur PDMS, telle que présentée par Laible et al.,⁹⁰ en mettant en œuvre la gravure chimique d'une couche sacrificielle. Nous examinerons les réactions chimiques impliquées dans cette technique et effectuerons une analyse statistique dans un but de comparaison et d'amélioration.

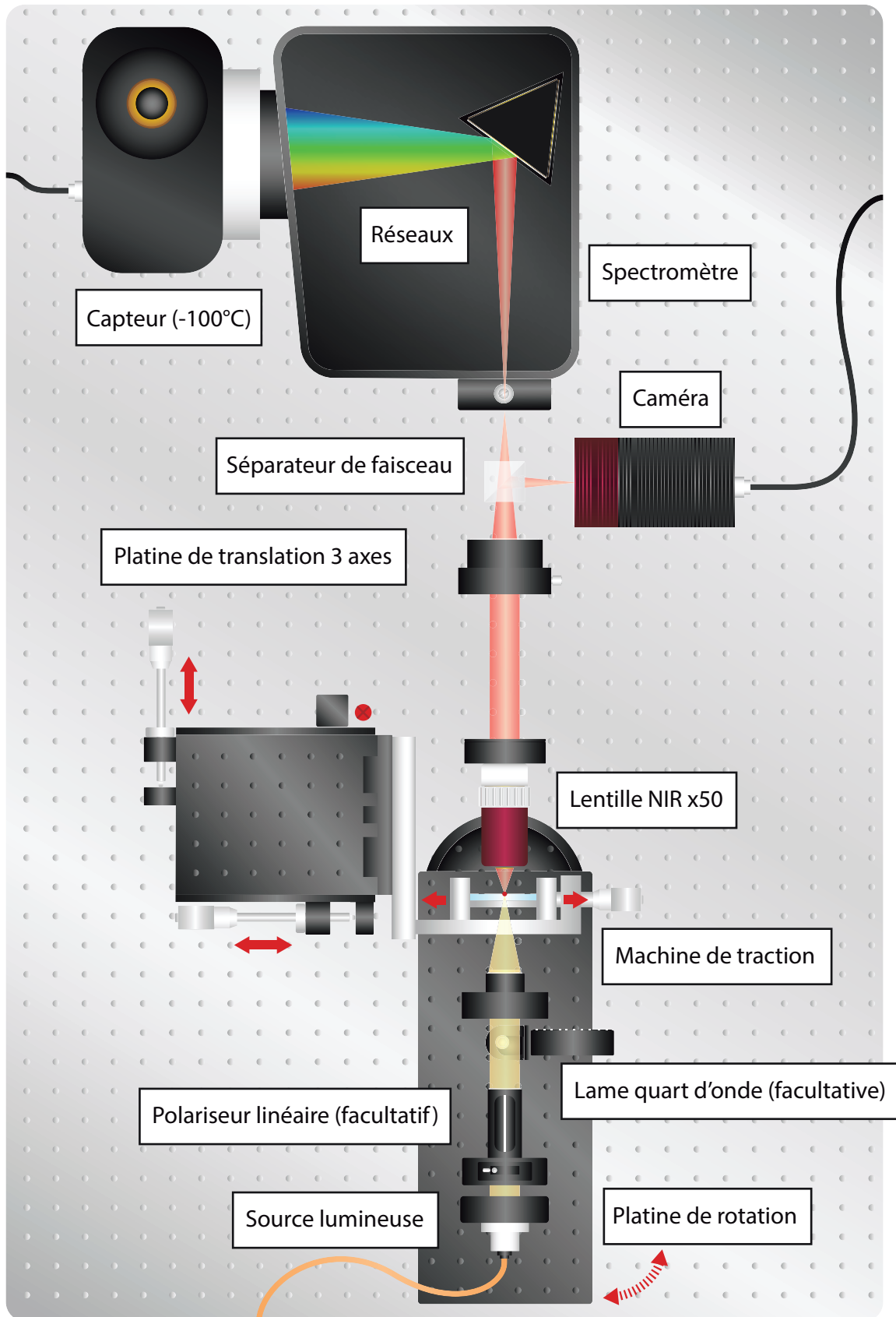


FIGURE 1.47 – Schématisation du montage optique réalisé avec le chemin optique parcouru par la lumière lors d'une mesure en champ clair. La configuration en réflexion et la source LDLS ne sont pas représentées ici.

Chapitre 2

Transfert de nanoparticules d'or par gravure chimique d'une couche sacrificielle métallique

Sommaire

2.1	Fonctionnalisation des structures pour en favoriser l'accroche	57
2.1.1	La liaison thiol-or	57
2.1.2	Réticulation du PDMS et liaison avec un alcoxysilane	58
2.1.3	La fonctionnalisation en atmosphère contrôlée	60
2.2	Améliorations apportées au transfert et nouveau protocole	61
2.2.1	La couche sacrificielle	61
2.2.2	Contrainte mécanique et matériau composant le moule	62
2.2.3	Protocole de transfert modifié	63
2.3	Caractérisation des structures transférées	65
2.3.1	Taux de transfert mesuré en imagerie optique	65
2.3.2	Imagerie MEB, taux de recouvrement et plastification du PDMS	65
2.3.3	Déplacement des structures et gravure par RIE	68
2.4	Conclusions et perspectives	70

Ce chapitre sera dédié à une analyse et une amélioration d'une technique existante, issue des travaux de Laible et al.⁹⁰ Elle consiste à fabriquer des structures par lithographie électronique sur une couche sacrificielle de chrome, et à les transférer sur le PDMS par la suite à l'aide d'une gravure chimique de la couche sacrificielle. Nous aborderons dans un premier temps la fonctionnalisation de surface, la réticulation du PDMS et les mécanismes chimiques sous-jacents. Puis nous verrons plus en détail les étapes et modifications apportées à la technique de transfert originale. Différentes caractérisations seront effectuées par la suite, menant à une analyse statistique des gaps entre les particules pour évaluer la qualité du transfert. Enfin nous concluons sur les limites de cette technique en ouvrant à de nouvelles perspectives, introduisant ainsi le chapitre suivant.

2.1 Fonctionnalisation des structures pour en favoriser l'accroche

La chimie de surface est un atout puissant lorsque l'on cherche à greffer des nanoparticules à un substrat. La fonctionnalisation, adhérence d'une molécule à une surface pour lui conférer les propriétés d'un groupe fonctionnel, peut s'avérer utile dans notre cas. La technique présentée précédemment par Laible et al.⁹⁰ permet de transférer des nanoparticules d'or sur du PDMS. C'est donc à la chimie de surface de l'or que nous nous sommes tout d'abord intéressés.

2.1.1 La liaison thiol-or

L'or présente l'intérêt majeur de pouvoir se lier assez facilement aux groupes thiols (-SH), au travers de liaisons semi-covalentes de coordination (anciennement appelées liaisons datives). Contrairement à une liaison covalente classique, où chaque atome ou molécule partage un électron, c'est un même parti qui partage deux électrons libres pour former une liaison. Le mécanisme de liaison de l'or et d'un groupe

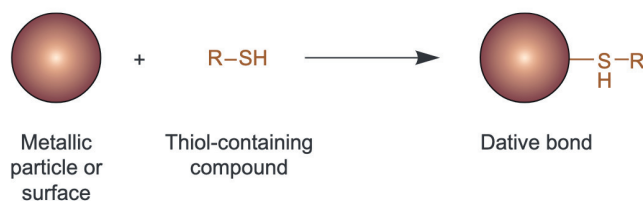


FIGURE 2.1 – Représentation de la liaison entre une molécule contenant un groupe thiol et une nanoparticule d'or. Le soufre partage un doublet non-liant avec l'or (qui n'est pas représenté sur le schéma de la molécule).¹³¹

thiol est présenté en figure 2.1. Dans ce cas, c'est le soufre (structure $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$), qui partage deux de ses électrons libre avec l'or (ici non oxydé, $\text{Au}(0)$).

C'est cette liaison que nous avons voulu exploiter afin de lier plus spécifiquement les nanoparticules d'or au PDMS. Pour cela notre choix s'est porté sur un alkoxyasilane, le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), dont l'utilité dans l'adhérence de l'or sur le verre est prouvée depuis longtemps, comme le montrent les travaux de Goss et al.¹³² ou encore plus récemment ceux de La Chapelle et al. dans le cadre de lithographies.¹³³ Il est également utilisé dans plusieurs travaux tels que ceux de l'équipe de Byun et al.¹³⁴ pour greffer de l'or au PDMS. En effet, le groupe $-\text{SH}$ peut se lier à l'or comme vu précédemment, et le groupe silane peut quant à lui se lier au PDMS.

2.1.2 Réticulation du PDMS et liaison avec un alkoxyasilane

Pour mieux comprendre les mécanismes d'adhérence de l'or et du PDMS par l'intermédiaire du MPTMS, il est intéressant de détailler le principe de réticulation du PDMS lui-même. Comme expliqué précédemment, le PDMS est un polymère siliconé formé de deux composants : un oligomère (ensemble de plusieurs petites chaînes monomères) et un réticulant. Ces deux molécules sont présentées en figure 2.2. Afin de former un polymère, plusieurs chaînes d'oligomère se greffent tour à tour à une molécule de réticulant. Celle-ci comporte parfois un radical hydrogène, qui permet l'adhérence d'une chaîne d'oligomère. La double liaison en bout de chaîne de l'oligomère se transforme en liaison simple, et le réticulant cède son hydrogène comme présenté en figure 2.3. La réaction est présentée en équation 2.1 en considérant R et R' comme les radicaux respectifs de l'oligomère et du réticulant.

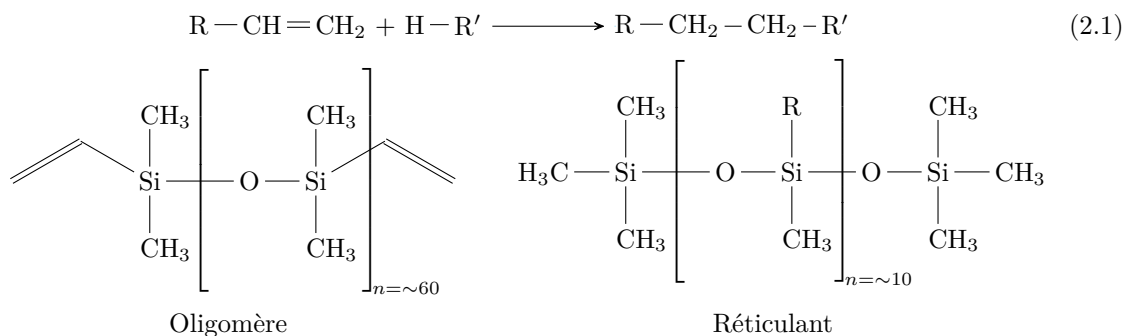


FIGURE 2.2 – Les deux composants du PDMS, oligomère et réticulant. Le radical R du réticulant est généralement un groupe CH_2 , parfois un atome d'hydrogène

Le MPTMS (dont la représentation est visible en figure 2.4), présente un radical thiol ($-\text{SH}$), utile pour la greffe à l'or comme nous avons déjà pu le voir, et un radical méthoxysilane ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Comme cela a déjà été évoqué, l'utilité du MPTMS pour greffer des films d'or¹³⁴ ou des particules lithographiées optiquement¹³⁵ a déjà été prouvée.

Le mécanisme de greffe du PDMS au MPTMS est encore à ce jour mal compris. Cependant plusieurs pistes laissent à supposer qu'il s'effectue en deux parties¹³⁶ : dans un premier temps, le MPTMS forme avec l'eau contenue dans l'air un silanol (les groupements CH_3 cèdent un atome d'hydrogène, et forment

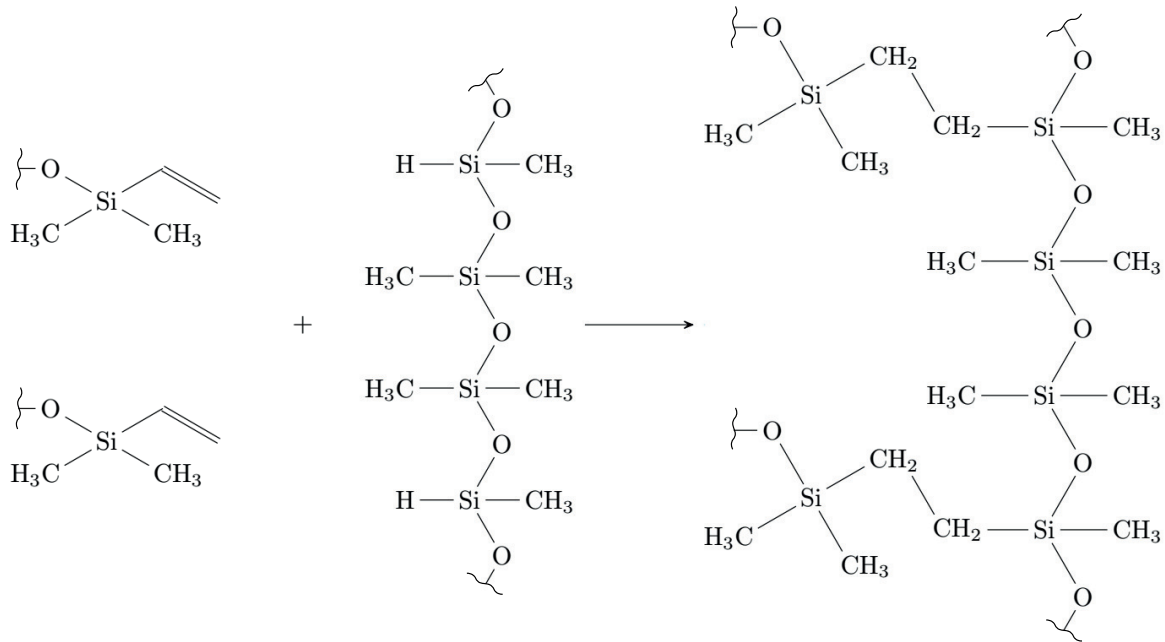


FIGURE 2.3 – Mécanisme de réticulation du PDMS. Par l'intermédiaire du réticulant, les chaînes d'oligomères se lient entre-elles.

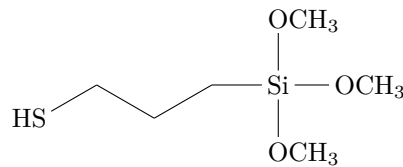


FIGURE 2.4 – 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)

avec l'eau un groupe méthanol CH_3OH), c'est le mécanisme d'hydrolyse. Ce mécanisme est présenté en figure 2.5.

Par la suite, bien qu'aucune explication certaine ne soit connue, tout laisse à penser que le PDMS poursuit à son tour une hydrolyse en surface. Celle-ci pourrait provenir de nano-inclusions de silice dans l'oligomère, comme c'est parfois le cas dans les polymères industriels.^{135,137} Dans ce cas les inclusions de silice subiraient une hydrolyse au contact de l'humidité de l'air¹³⁸ comme présenté en équation 2.2. Puis, les groupements silanols se lient par la suite au PDMS par l'intermédiaire d'un mécanisme de condensation (les deux groupes forment une liaison Si-O-Si, et dégagent une molécule d'eau). Ce mécanisme est présenté en figure 2.6.

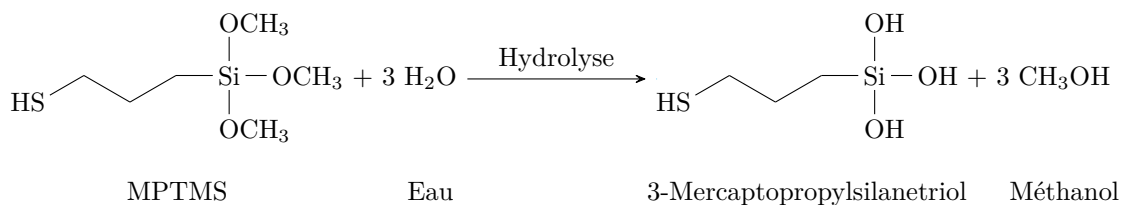


FIGURE 2.5 – Mécanisme d'hydrolyse du MPTMS permettant la liaison avec le PDMS

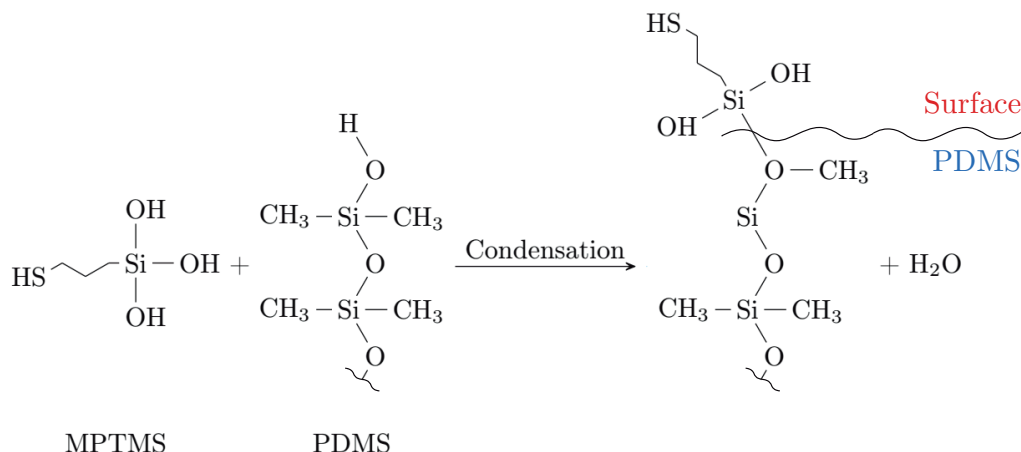


FIGURE 2.6 – Mécanisme de greffe du MPTMS au PDMS par la succession d’une réaction d’hydrolyse et de condensation.

2.1.3 La fonctionnalisation en atmosphère contrôlée

Maintenant que nous avons étudié les mécanismes d’adhérence du MPTMS sur l’or et le PDMS, il nous faut définir un protocole de fonctionnalisation des structures. L’ajout d’eau dans les solvants de fonctionnalisation est généralement utilisé pour favoriser l’apparition contrôlée de chaînes de silanols en solution (figure 2.7), qui vont pouvoir se greffer sur une surface de verre ou de silicium. Dans ce cas, les silanols permettent une bonne adhérence au verre qui présente de nombreux sites -OH vacants. Cela mène alors à l’apparition d’une couche polymère épaisse en surface du verre.

Dans notre cas, la réaction idéale mènerait à un maximum de sites -OH disponibles, afin de favoriser la probabilité d’accroche du PDMS aux silanes. Pour y parvenir, il faut alors éviter la condensation spontanée des silanes en silanols en solution, et donc limiter l’hydrolyse à la dernière minute, après l’accroche du MPTMS à l’or. Ainsi, le protocole que nous avons utilisé ici est adapté des travaux de Greg T. Hermanson.¹³⁹ Pour des alcoxysilanes comme le MPTMS, présentant des groupes méthoxysilanes, l’idéal est d’utiliser une fonctionnalisation dans un solvant organique anhydre. En effet dans ce cas, l’hydrolyse n’a pas lieu (en l’absence d’eau), et chaque molécule de MPTMS se greffe séparément en une monocouche. Ainsi on obtient des structures comme présentées en figure 2.8-a. Pour aller encore plus loin, nous avons décidé comme dans les travaux de Hu et al.¹⁴⁰ de réaliser notre fonctionnalisation en atmosphère contrôlée (ici sous argon). Les premiers essais étaient réalisés avec du MPTMS dissout à 5% en volume dans du toluène anhydre, la fonctionnalisation s’effectuant sur 12 heures.

S’en suit la mise à l’air et le rinçage de l’échantillon, qui induit alors une étape d’hydrolyse puis de condensation du MPTMS due à l’humidité ambiante (figure 2.8-b), et les silanes forment des chaînes de silanols. Par la suite on vient couler du PDMS dans un moule, au contact des structures fonctionnalisées. Cette mise en forme de l’échantillon est faite tout de suite après la mise à l’air du substrat fonctionnalisé.

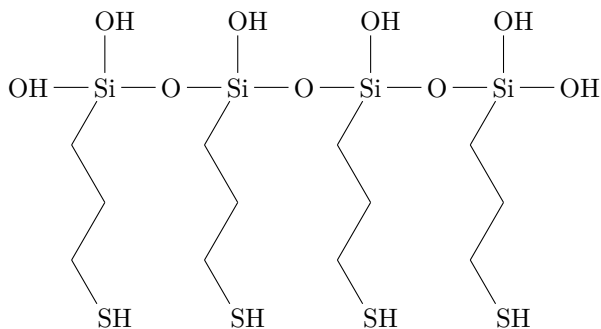


FIGURE 2.7 – Chaîne de silanols à la surface de molécules de MPTMS

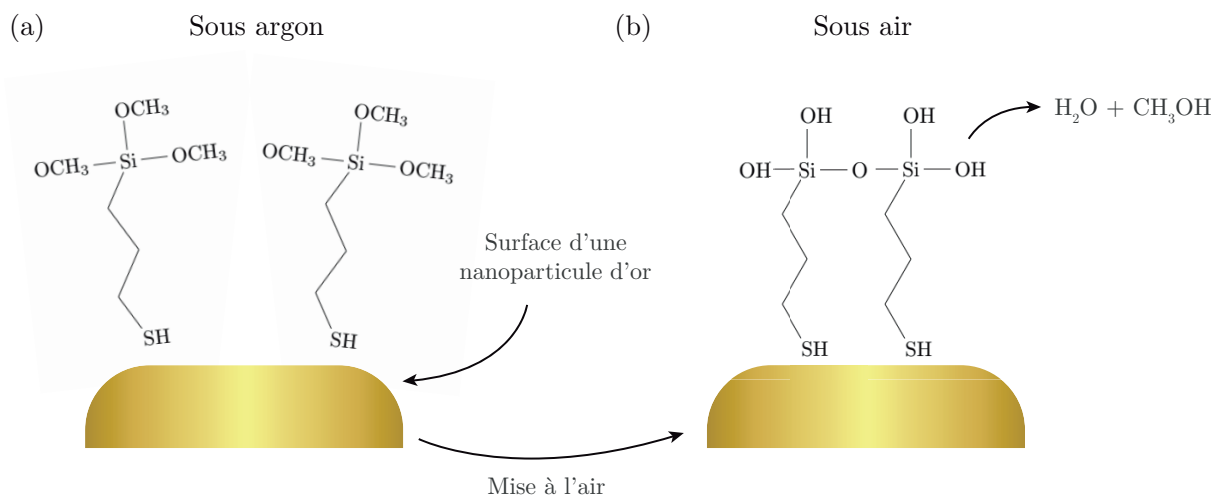


FIGURE 2.8 – (a) MPTMS greffé aux nanoparticules d'or après fonctionnalisation. (b) Hydrolyse et condensation du MPTMS liée à l'humidité ambiante.

2.2 Améliorations apportées au transfert et nouveau protocole

Dans la section précédente, nous avons étudié les mécanismes de fonctionnalisation pouvant être mis en jeu lors du transfert de nanoparticules d'or sur le PDMS. Comme nous avons pu le voir dans la technique de Laible et al.,⁹⁰ une couche sacrificielle était nécessaire au transfert. Par ailleurs nous avons choisi de faire réticuler le PDMS dans un moule, à même les nanoparticules pour faciliter l'adhérence préférentielle des structures au PDMS et améliorer le transfert, plutôt que de le faire réticuler avant. Afin de définir un protocole de transfert final, deux aspects restent encore à explorer : le choix de la couche sacrificielle et du matériau composant le moule.

2.2.1 La couche sacrificielle

Comme nous avons pu le voir précédemment, une couche sacrificielle est généralement utilisée pour transférer des nanoparticules vers un substrat souple. Dans le cas de l'or, celle-ci a deux intérêts : permettre l'adhérence au substrat jusqu'au moulage du PDMS (couche d'accroche), et faciliter le détachement des structures lors du retrait de ce dernier (couche sacrificielle). Le mécanisme de gravure de la couche sacrificielle se fait en deux étapes : une première lors de laquelle le solvant acide grave les zones accessibles par le dessus de la lame (figure 2.9-a et b), et une deuxième où le solvant grave la couche comprise entre le PDMS et le substrat (figure 2.9-c et d).

La phase de gravure de la couche sacrificielle est très longue. Afin d'accélérer le procédé, le moule est donc retiré pour permettre à la solution de gravure d'accéder rapidement aux zones en contact avec le PDMS. En effet, à 20°C, la vitesse de gravure est d'environ 4 nm par seconde dans le cas idéal, soit pour une zone à graver de 5 x 5 mm², une durée de gravure minimale d'une semaine. De plus pour augmenter la surface de pénétration et donc la vitesse de gravure, la couche sacrificielle est évaporée sur plusieurs centaines de nanomètres. Une unique couche de chrome ne pourrait suffire dans un cas comme celui-ci, à cause de sa rugosité de surface. En effet, sur des couches épaisses de plus de quelques dizaines de nanomètres, le chrome tend à former des grains ne permettant pas un état de surface correct pour effectuer de la lithographie. Pour y remédier, la couche sacrificielle est composée d'aluminium et de chrome, l'aluminium pouvant sans problème être évaporé en une couche micrométrique. Le chrome est quant à lui conservé pour favoriser l'accroche de l'aluminium sur le verre, et pour passer la surface de l'aluminium. En effet, celui-ci s'oxyde naturellement en surface au contact de l'air et se transforme en alumine. Deux risques potentiels seraient alors prévisibles : une liaison directe du PDMS avec les groupes -OH de l'alumine, ou la formation de structures en "pont" des mercaptosilanes entre l'or et l'alumine, ce qui les empêcherait de se détacher correctement lors de la gravure. Ainsi, la structure retenue pour la couche sacrificielle est composée de 10 nm de chrome, suivi de 600 nm d'aluminium et 10 nm de chrome à nouveau.

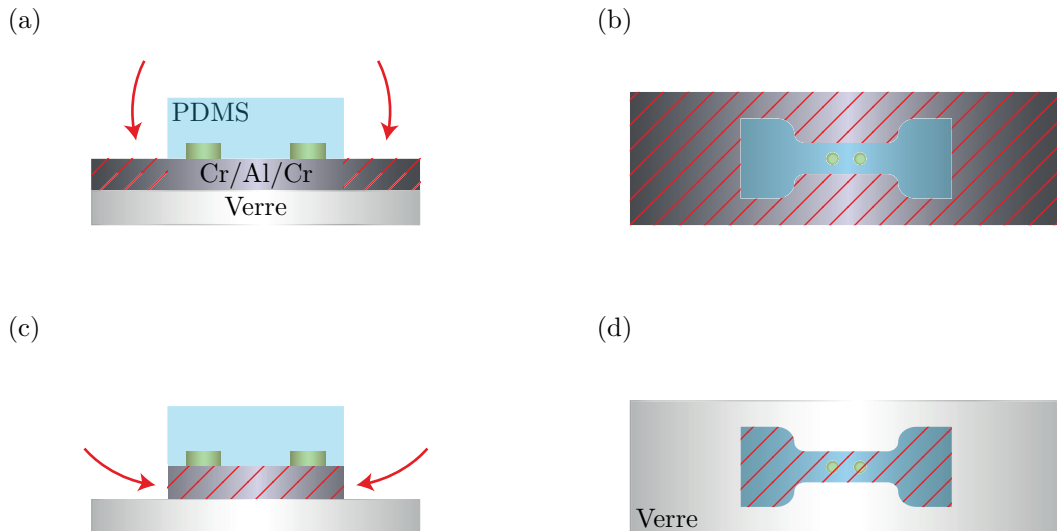


FIGURE 2.9 – Première étape de gravure, zones accessibles par le dessus de la lame : (a) vue de côté, (b) vue de dessus. Deuxième étape de gravure, zone entre le PDMS et le substrat, se fait par les points d'entrée sur les côtés : (c) vue de côté et (d) vue de dessus.

2.2.2 Contrainte mécanique et matériau composant le moule

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, le choix du matériau composant le moule est important pour éviter son adhérence et ainsi le retirer sans difficulté du PDMS réticulé avant la gravure chimique. En effet il est primordial de limiter l'action mécanique de l'expérimentateur lors du transfert pour éviter le déplacement des structures.

Les premiers essais ont été réalisés par simplicité avec des moules métalliques, qui adhéraient fortement au PDMS. Les structures ont été réalisées sur un échantillon de silicium doté d'une couche sacrificielle chrome / aluminium / chrome comme vu précédemment. Le moule a quant à lui été placé sur une lame de verre et maintenu en place par collage en faisant réticuler quelques gouttes de PDMS à l'interface verre / métal. Afin de diminuer l'adhérence du PDMS réticulé au moule métallique, et ainsi faciliter le détachement du PDMS, de la graisse a été utilisée sur les contours intérieurs du moule. Le PDMS a ensuite été préparé (ratio réticulant / oligomère 1 : 10) puis coulé dans le moule. Enfin l'échantillon de silicium sur lequel a été réalisée la lithographie est placé sur le dessus de l'ensemble moule-PDMS, nanoparticules vers le bas, comme on peut le voir en figure 2.10-a. L'ensemble moule-PDMS-silicium est détaché de la lame de verre à l'aide d'un scalpel (figure 2.10-b), puis le PDMS et le silicium sont séparés délicatement du moule (figure 2.10-c). L'ensemble PDMS / silicium est ensuite mis dans un bain de solvant acide pour dissoudre la couche sacrificielle, et finalement transférer les particules du substrat de silicium au PDMS (figure 2.10-d). Pour éviter que le silicium ne se décolle avant la fin de la gravure chimique, une lame de verre est déposée pour lester l'ensemble.

Ce procédé est complexe et nécessite de nombreuses interventions mécaniques de la part de l'expérimentateur, pouvant mener à des micromouvements involontaires, et détériorer les nanoparticules. Ainsi nous avons rapidement réfléchi à une simplification de ce dernier. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère fluoré reconnu pour sa propriété anti-adhésive,¹⁴¹ et sa faible interaction en milieu acide ou basique. De ce fait, il se prête parfaitement à notre application en tant que moule. Nous avons donc remplacé le moule métallique par un moule en PTFE facilitant le détachement de ce dernier du PDMS avant la mise au bain de gravure.

De plus, deux interventions de démoulage sont ici nécessaires, la première de la lame de verre (figure 2.10-b), et la deuxième du moule (figure 2.10-c). Ainsi nous avons décidé d'évaporer la couche sacrificielle à même la lame de verre et de réaliser les structures sur cette dernière, supprimant ainsi une étape de démoulage et l'utilisation du silicium (figure 2.12-a). Après l'étape de réticulation du PDMS, il ne reste alors qu'à retirer le moule PTFE (figure 2.12-b) et placer l'échantillon dans le bain acide de gravure (figure 2.12-c). Pour faciliter ce démoulage, le moule en PTFE n'est plus collé au substrat de verre avec du PDMS réticulé comme pour le moule métallique, mais seulement maintenu par des pinces lors du

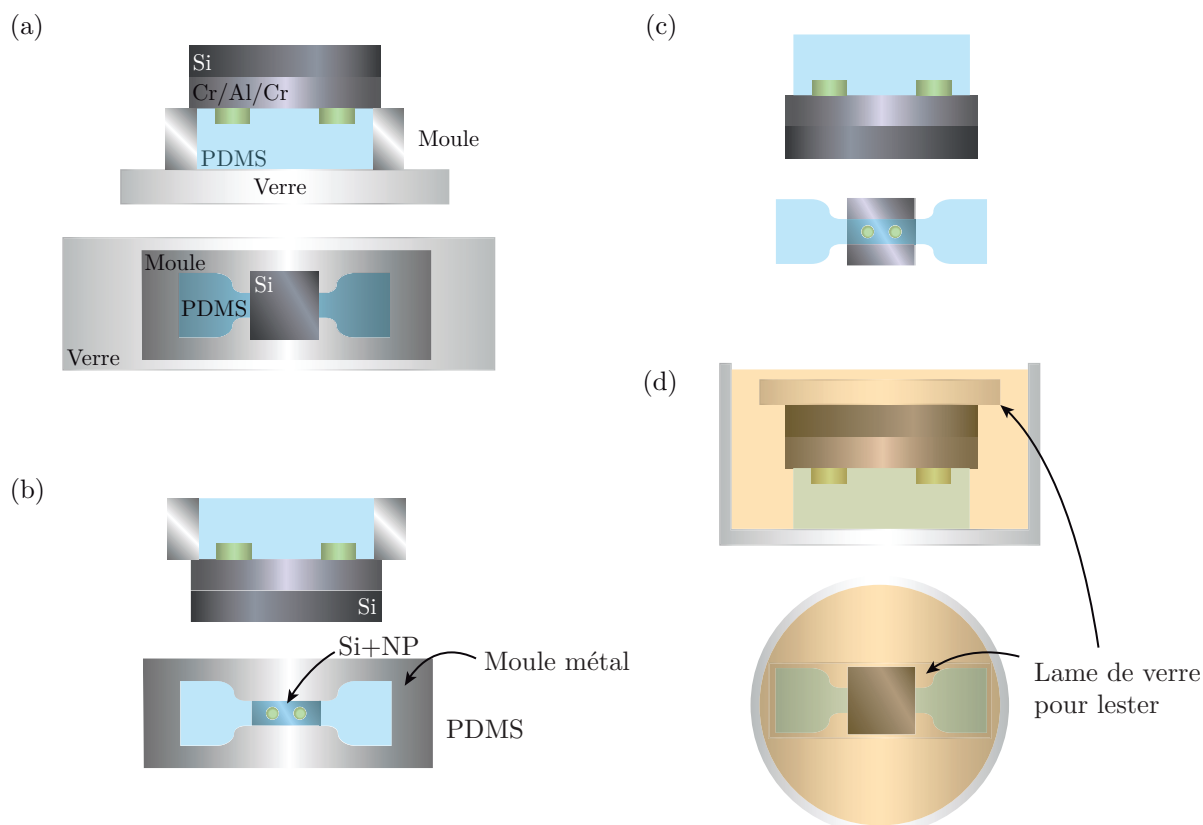


FIGURE 2.10 – (a) Coulage du PDMS et recuit. (b) Retrait de la lame de verre. L'ensemble moule-PDMS-substrat est ensuite retourné. (c) Retrait du moule en aluminium. (d) Mise en solution de gravure (en orange sur l'image). Vues en coupe et de dessus.

recuit. Ce montage avec des pinces est présenté en figure 2.11.

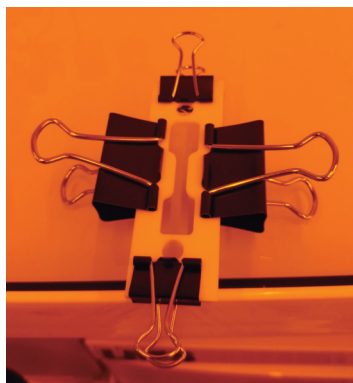


FIGURE 2.11 – Coulage du PDMS dans le moule en PTFE. Ce dernier est maintenu par des pinces lors du moulage, jusqu'à la fin du recuit. Elles sont ensuite retirées avant le démoulage.

Le passage du moule métallique au moule en PTFE a permis d'améliorer grandement le démoulage des échantillons, et ainsi réduire au minimum l'impact des vibrations mécaniques que l'expérimentateur pouvait produire. Ce changement a amélioré le transfert et a permis l'élaboration d'un nouveau protocole reposant sur la technique de transfert de Laible et al.⁹⁰

2.2.3 Protocole de transfert modifié

Suite à ces recherches et essais nous avons mis au point un protocole de transfert plus performant et reproductible. Premièrement une lame de verre est nettoyée pour obtenir une surface la plus propre possible, afin d'y évaporer une couche sacrificielle de bonne qualité et de faible rugosité : la lame est

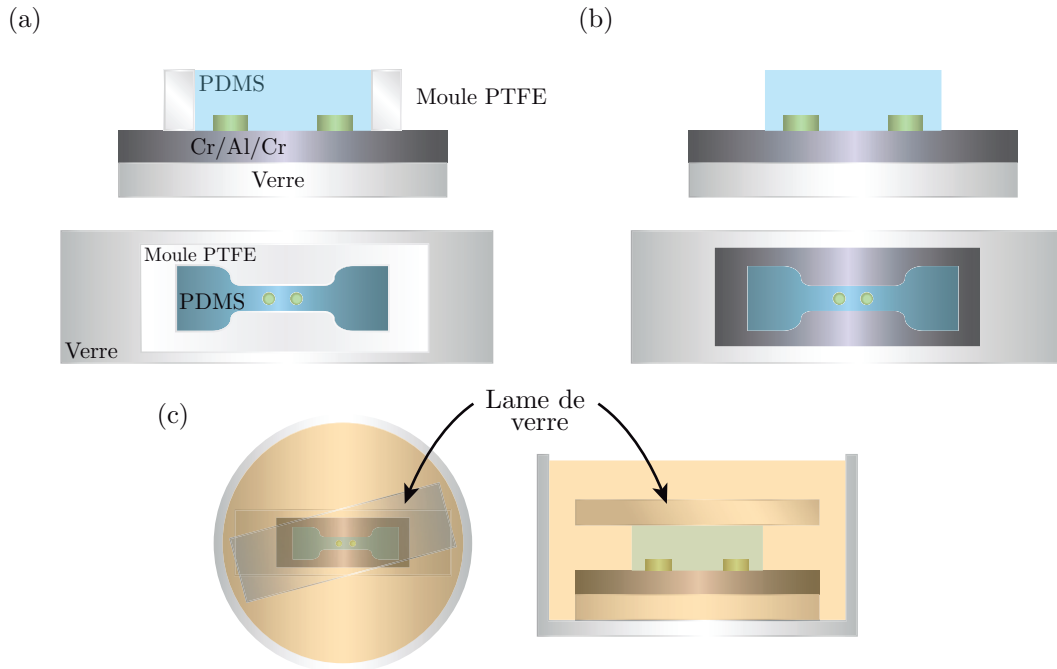


FIGURE 2.12 – (a) Coulage du PDMS et recuit. (b) Retrait du moule PTFE. (c) Mise en solution de gravure (en orange sur l'image). Une lame de verre couvre l'ensemble pour éviter le décollement prématuré du PDMS. Vues en coupe et de dessus.

immergée dans une solution de tensioactif (Decon 90, Conrad) à 2% en volume dans de l'eau distillée puis passée 5 minutes au bain à ultrasons. Elle est ensuite rincée puis immergée dans un bœcher d'eau distillée propre, et passe à nouveau dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Ce processus de nettoyage est répété deux fois de plus, puis la lame est séchée à l'air comprimé. Elle est ensuite placée dans un évaporateur (Plassys MEB400) où un vide secondaire (10^{-6} Torr) est réalisé. Le chrome et l'aluminium sont déposés par un canon à faisceau d'électrons. 10 nm de chrome sont déposés à une vitesse d'environ 0,1 nm/s puis 600 nm d'aluminium à une vitesse de 0,3 nm/s et enfin 10 nm de chrome avec les mêmes paramètres que précédemment. L'échantillon est ensuite sorti de l'évaporateur et peut être conservé plusieurs semaines avant d'y effectuer la lithographie.

Une couche de PMMA (résine ARP 672.045 de Allresist, diluée pour obtenir une concentration de PMMA de 3% en masse dans de l'anisole), est ensuite déposée sur la lame de verre sur laquelle a été évaporée une couche sacrificielle au préalable (vitesse du *spin-coating* 4000 rpm, accélération 3000 rpm/s, temps 30 s). L'épaisseur de la couche obtenue est d'environ 100 nm. Le substrat est ensuite recuit à 175°C sur une plaque chauffante pendant 15 min. La couche sacrificielle étant métallique, il n'est pas nécessaire de déposer de couche conductrice pour réaliser une lithographie électronique.

L'échantillon est ensuite placé dans un EBL (e-Line de Raith), afin de dégrader localement la résine comme présenté en figure 1.23. Les paramètres de lithographie sont les suivants : EHT 20 kV, ouverture 7.5 μm , zone d'écriture 50 μm , courant 12 pA, dose nominale 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, dose factor 0.8 à 1.0, step size 3.2 nm. Une fois la lithographie effectuée, l'échantillon est développé dans un mélange 7 : 3 d'isopropanol (IPA) et d'eau pendant 1 min 15 s. Le choix du développeur a été fait suite aux travaux de Yasin et al.,¹⁴² dans lesquels l'impact du développeur sur le contraste et la résolution de structures a été étudié. Nous avons choisi ce développeur pour améliorer la résolution des structures. L'échantillon est ensuite placé dans un évaporateur (Plassys MEB400), dans lequel on réalise un vide secondaire (10^{-6} Torr). Après 3 heures, l'évaporation du métal composant les nanoparticules a lieu : on dépose une couche de 3 nm de chrome pour favoriser l'accroche de l'or sur le substrat recouvert de la couche sacrificielle (vitesse de dépôt 0.15 nm/s, évaporation par faisceau d'électrons), puis une couche de 30 nm d'or (vitesse de dépôt 0.1 nm/s, évaporation par effet Joule).

L'échantillon est ensuite révélé chimiquement pendant 4 heures dans un bain d'acétone (*lift-off*) pour décrocher le PMMA restant et ne laisser que les structures lithographiées sur l'échantillon. La couche de

PMMA forme des cloques, et est retirée facilement à l'aide d'une pipette pasteur servant à produire un petit flux.

Pour l'étape de fonctionnalisation permettant de fixer l'or au PDMS, l'échantillon est inséré dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. À l'intérieur, 60 mL d'une solution à 5% de MPTMS en volume (95% de pureté) dans du toluène (anhydre, 99.8% de pureté) est préparée. L'échantillon y est ensuite inséré pendant une nuit (17 heures). Il est ensuite transféré dans un bécher avec du toluène propre pour rinçage. Il reste placé dans le toluène ainsi jusqu'au moment du moulage de l'échantillon. Du PDMS (Sylgard 184, proportions oligomère / réticulant 10 : 1) est préparé à l'aide d'un mélangeur orbital (SpeedMixer DAC150.3 FVZ). La rotation est fixée à 2500 rpm pendant 2 min. L'échantillon est alors sorti du toluène, directement séché à l'air comprimé, et le moule PTFE est plaqué dessus avec des pinces (figure 2.11). Le PDMS est alors coulé sur les structures et le tout est recuit pendant 2 heures à 70°C dans une étuve.

L'échantillon est sorti du four, et refroidi à l'air jusqu'à ce qu'il soit à température ambiante, et les pinces sont alors retirées. Pour démouler l'échantillon, un bloc d'aluminium de même épaisseur que la partie centrale de l'éprouvette sert à appuyer sur cette dernière lors du retrait du moule en PTFE. Ainsi le PDMS est maintenu en contact avec les structures lors du retrait du moule, évitant ainsi l'arrachement ou le déplacement de structures. Enfin, l'ensemble est placé dans un cristallisateur dans un bain de solution de gravure (Chromium etchant, Sigma Aldrich). Une lame de verre est posée par dessus le PDMS pour le conserver au contact des structures lors de la gravure. Une agitation magnétique est alors mise en marche à 300 rpm.

La couche sacrificielle permettant de détacher délicatement les nanoparticules du substrat se grave en une à deux semaines ; l'éprouvette de PDMS est alors rincée à l'eau distillée puis analysée lors d'essais de traction.

2.3 Caractérisation des structures transférées

Dans cette section, nous étudierons le procédé de transfert mis en place au travers de diverses caractérisations : spectroscopie d'extinction, imagerie optique en champ sombre, imagerie MEB et mesure de topographie par AFM. Ces informations précieuses sur la qualité du transfert, viseront à orienter les applications potentielles. Les analyses qui suivront sont faites sur des échantillons réalisés via le protocole modifié que nous venons de présenter.

2.3.1 Taux de transfert mesuré en imagerie optique

L'imagerie optique en champ sombre permet l'obtention d'images de la diffusion des nanoparticules sur le substrat de PDMS. Elle permet notamment d'approximer le taux de transfert, qui avoisine les 70% en moyenne. Un exemple d'image obtenue en microscopie en champ sombre est présenté en figure 2.13. On remarque le déplacement de nombreuses nanostructures. L'explication la plus plausible est que ce déplacement provient de la phase de démoulage lors de laquelle l'action mécanique de l'expérimentateur impacte sur la position des structures. Une autre éventualité serait l'agitation de la solution de gravure chimique qui provoquerait une vibration mécanique qui déplacerait les structures. Notons quand même que le déplacement de ces structures n'est que de quelques dizaines de nanomètres au plus. Par ailleurs le taux de transfert de 70% est déjà une avancée notable.

2.3.2 Imagerie MEB, taux de recouvrement et plastification du PDMS

L'imagerie MEB est un atout puissant pour cette étude : elle permet d'obtenir une information directe sur la disposition des structures sur l'échantillon, et ainsi donne une idée de la qualité du transfert. Pour comprendre les déplacements locaux des structures (comme la déformation du gap entre deux nanoparticules par exemple), des essais de MEB en traction ont également été réalisés au laboratoire LRN de Reims. Cependant les images obtenues ont montré une rigidification locale du PDMS sous l'effet du faisceau d'électrons (voir figure 2.14). Ainsi bien que le MEB soit utile pour la caractérisation du transfert (rotation, dispersion, taux de transfert), il ne peut pas être utilisé pour une étude en traction *in situ*, mais seulement pour de la caractérisation *a posteriori*. Nous verrons par la suite que l'AFM est une alternative intéressante pour l'étude de déformations *in situ*.

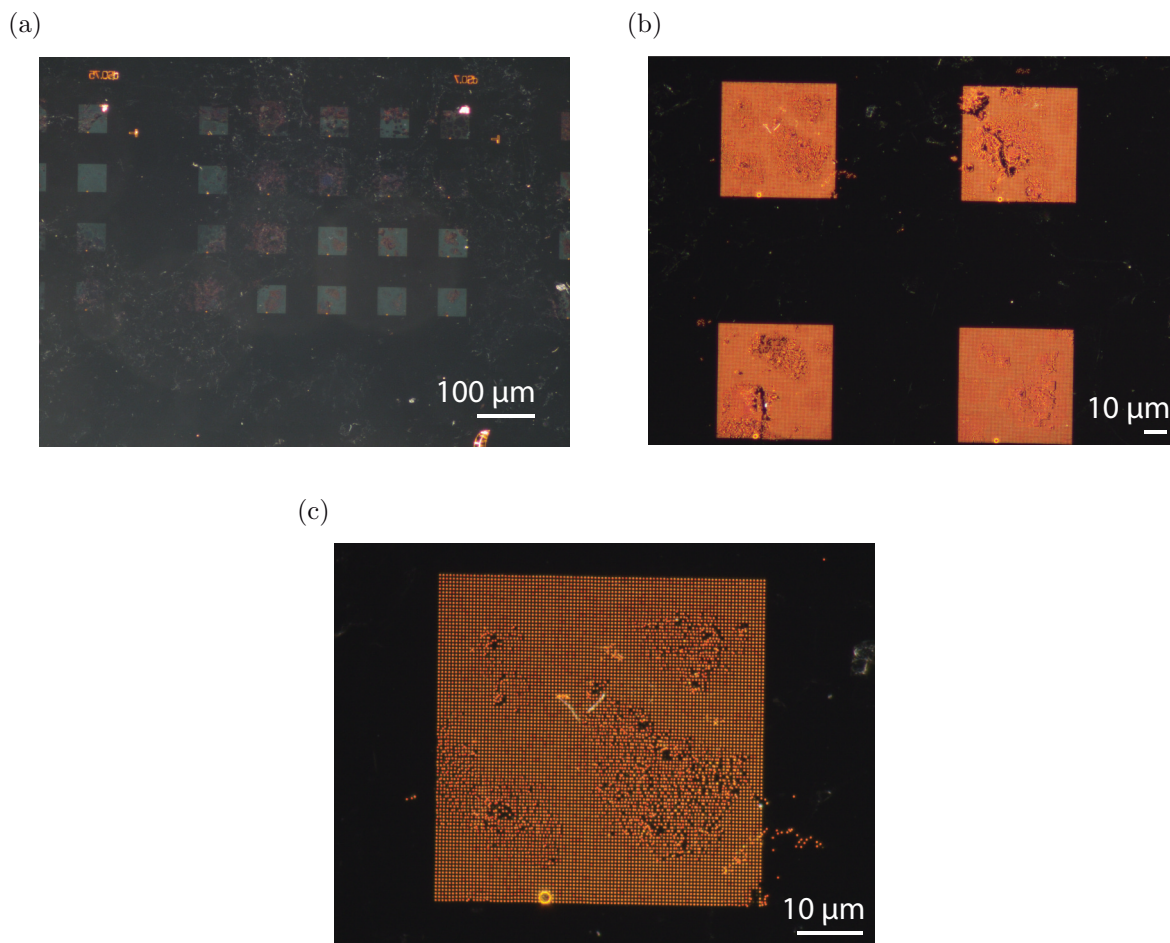


FIGURE 2.13 – Images en champ sombre de structures type obtenues après le transfert sur PDMS. (a) Grossissement $\times 5$, (b) $\times 20$, et (c) $\times 50$. Le réseau carré de nanoparticules fait $50 \mu\text{m}$ de large.

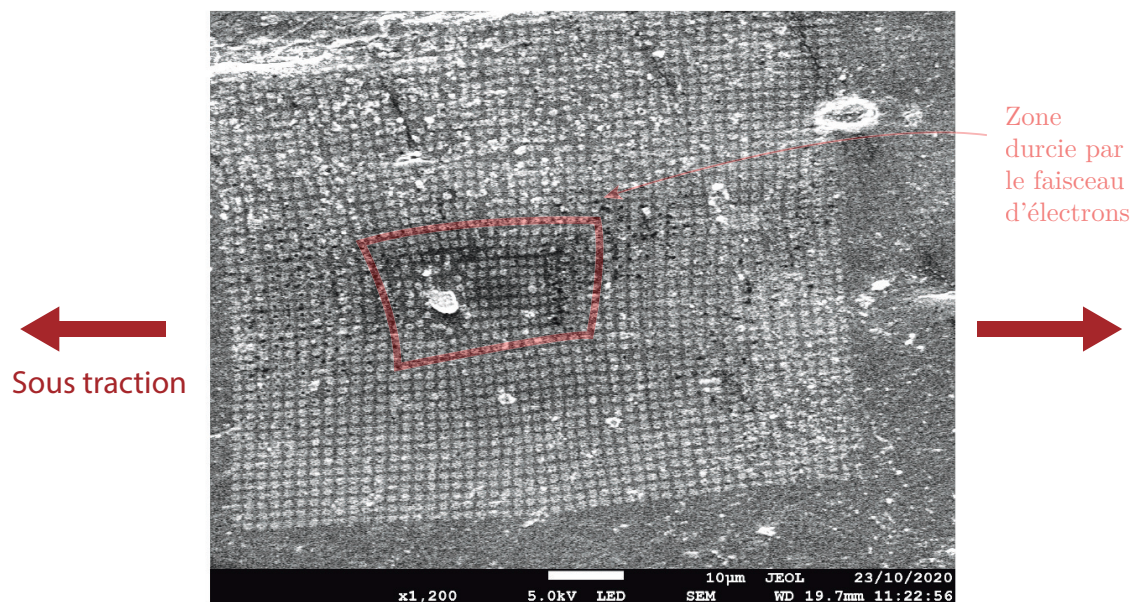


FIGURE 2.14 – Transfert de nanoparticules sur du PDMS étudié en traction au MEB (LRN - Reims). On remarque que la déformation du réseau semble plus importante sur les bords qu'au centre, du fait que ce dernier a été exposé pendant longtemps au faisceau d'électrons.

Les échantillons utilisés pour la caractérisation par spectroscopie d'extinction ont également été imagés par MEB *a posteriori*. Les images obtenues sur couche sacrificielle avant transfert ont été réalisées en détection d'électrons secondaires à faible voltage pour obtenir un contraste maximal. Les images obtenues sur PDMS ont quant à elles été réalisées en mode "décélération", en appliquant une tension d'atterrissage sur le support MEB pour ralentir les électrons et éviter que le PDMS ne charge. Les structures correspondantes sont présentées en figure 2.15-a, b, c, d pour celles sur couche sacrificielle et en figure 2.15-e, f, g, h pour celles sur PDMS. On remarque que les structures transférées sur le PDMS semblent déformées, notamment la structure bâtonnet-cylindre et de la structure de dimères de cylindres (figures 2.15-e et h). La déformation des structures pourrait être expliquée par le choix des gaz fait pour la gravure RIE, qui sera présentée dans la section suivante. En effet ces gaz seraient à même de graver l'or comme le montre les travaux de Saenger et al.¹⁴³ Une autre formule de gravure sera donc développée, et présentée dans le prochain chapitre.

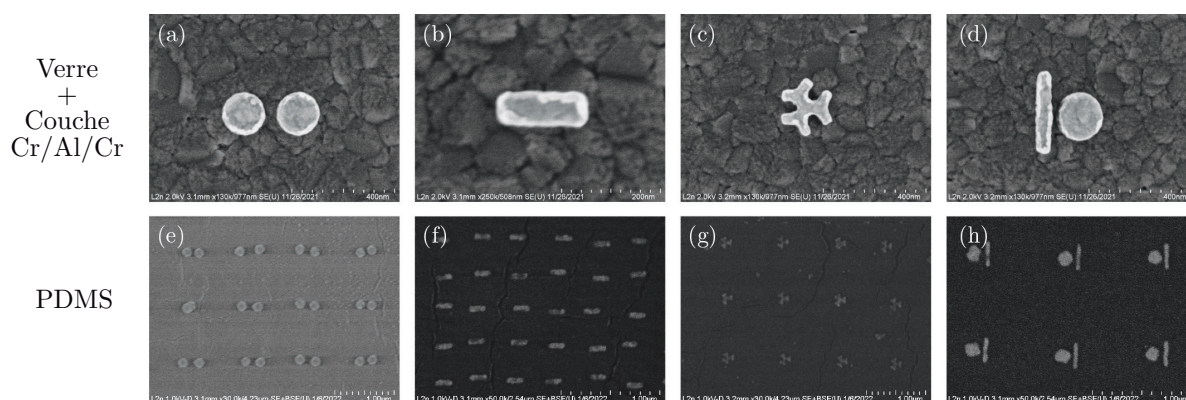


FIGURE 2.15 – Images MEB des structures étudiées. (a), (b), (c) et (d), sur couche sacrificielle avant le transfert et (e), (f), (g) et (h), sur PDMS après le transfert.

Par ailleurs, afin d'étudier la qualité du transfert (rotation, et dispersion de la taille du gap), la structure de dimère présentée en figure 2.15-a est retenue. Le gap avant transfert est ici de 30 nm. Les mesures sont réalisées à partir d'images MEB (voir l'exemple d'image utilisée en figure 2.16), et permettent d'obtenir les résultats présentés en figure 2.17. Les mesures ont été réalisées sur un échantillon de 80 dimères. On obtient ainsi une valeur moyenne de gap de 42.4 nm, avec un écart type de 39.0 nm. Concernant l'angle de rotation des dimères par rapport à l'horizontal, il est en moyenne de 4.1° , avec un écart type de 3.8° . On constate ainsi une très forte dispersion dans la taille des gaps obtenus par ce transfert.

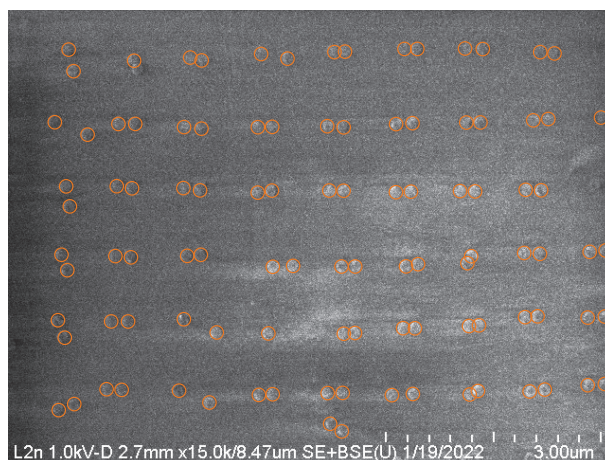


FIGURE 2.16 – Exemple d'image MEB utilisée pour les mesures statistiques de la taille et la rotation des gaps.

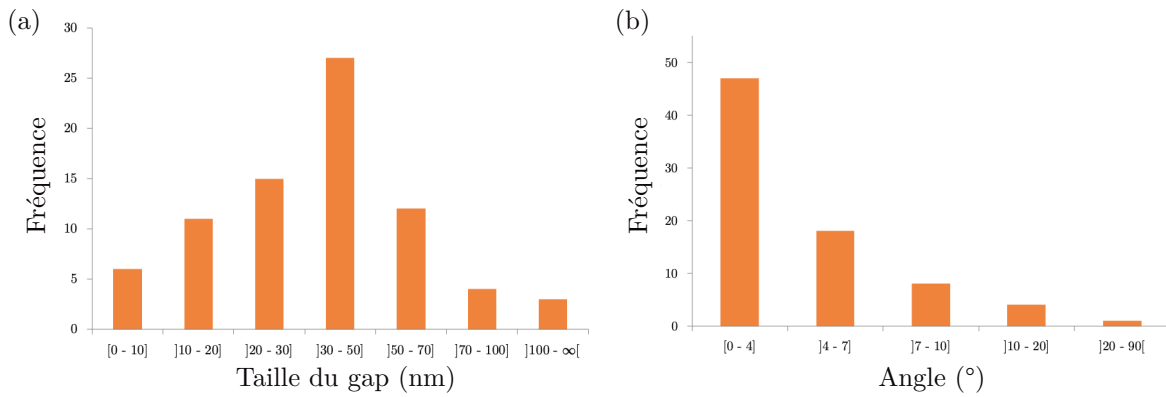


FIGURE 2.17 – (a) Statistiques obtenues sur la mesure de la taille du gap et (b) sur la rotation de dimères d'or après transfert sur le PDMS. L'échantillon considéré pour cette mesure statistique est de 80 structures.

2.3.3 Déplacement des structures et gravure par RIE

Suite au transfert sur le PDMS, les structures initialement en surface du verre se retrouvent encapsulées dans le PDMS, c'est-à-dire en dessous de la surface de l'échantillon (comme on peut le voir en figure 2.12-c). En les laissant ainsi, le PDMS qui les entoure se déformerait autour des nanoparticules, celles-ci rigidifiant localement le PDMS. Cela entraverait donc leur déplacement. Sans traitement postérieur, pour une même déformation appliquée au PDMS, les particules se déplaceraient moins, ce qui résulterait en une modulation moins visible du signal plasmonique.

Pour éviter cela, une étape de gravure par RIE (*Reactive Ion Etching*) est alors réalisée par la suite pour déterrer les structures du PDMS (figure 2.18). Pour déterminer les paramètres de cette étape de gravure, des simulations ont été réalisées avec différentes configurations (particules enterrées, déterrées, et surélevées, comme présenté en figure 2.19-c). Les particules étudiées ici sont des cylindres d'or de 80 nm de diamètre, de 30 nm de haut, et espacées initialement de 30 nm. La structure initiale décrite ici est visible en figure 2.19-a, correspondant à 0% de déformation. Pour chaque état de gravure, le déplacement des particules a été étudié jusqu'à 50% de déformation. Cela permet de déterminer quel état de gravure est le plus propice au déplacement des particules. Pour cela, le gap a été mesuré à 50% de déformation dans chaque configuration. On obtient le graphique présenté en figure 2.19-b. On remarque ainsi que la configuration idéale est celle où les particules sont surélevées d'une dizaine de nanomètres. Dans ce cas, on obtient les gaps présentés en figure 2.19-a. En considérant que la déformation est appliquée sur la distance centre à centre des particules, et que l'or est considéré indéformable (i.e. que la dimension du rayon ne change pas), on obtient bien lors du calcul les gaps mesurés par simulation et présentés en figure 2.19-a.

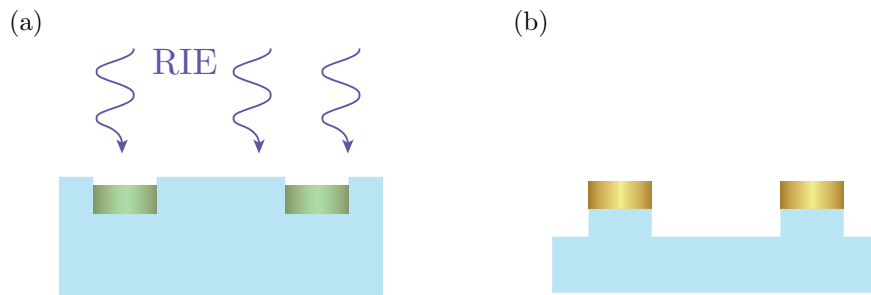


FIGURE 2.18 – (a) Échantillon avant la gravure RIE. Les plots sont légèrement sous la surface à cause de la couche d'accroche utilisée lors de l'EBL. (b) Échantillon après la gravure RIE. Les structures sont déterrées d'environ 10 nm.

Pour graver le PDMS par RIE, un mélange d'hexafluorure de soufre (SF_6) et de dioxygène (O_2) est réalisé. Le débit du SF_6 est de 30 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) et le débit du O_2 est de 10 sccm. La pression des gaz injectés est de 50 mTorr et la puissance appliquée aux gaz est de 100 W.

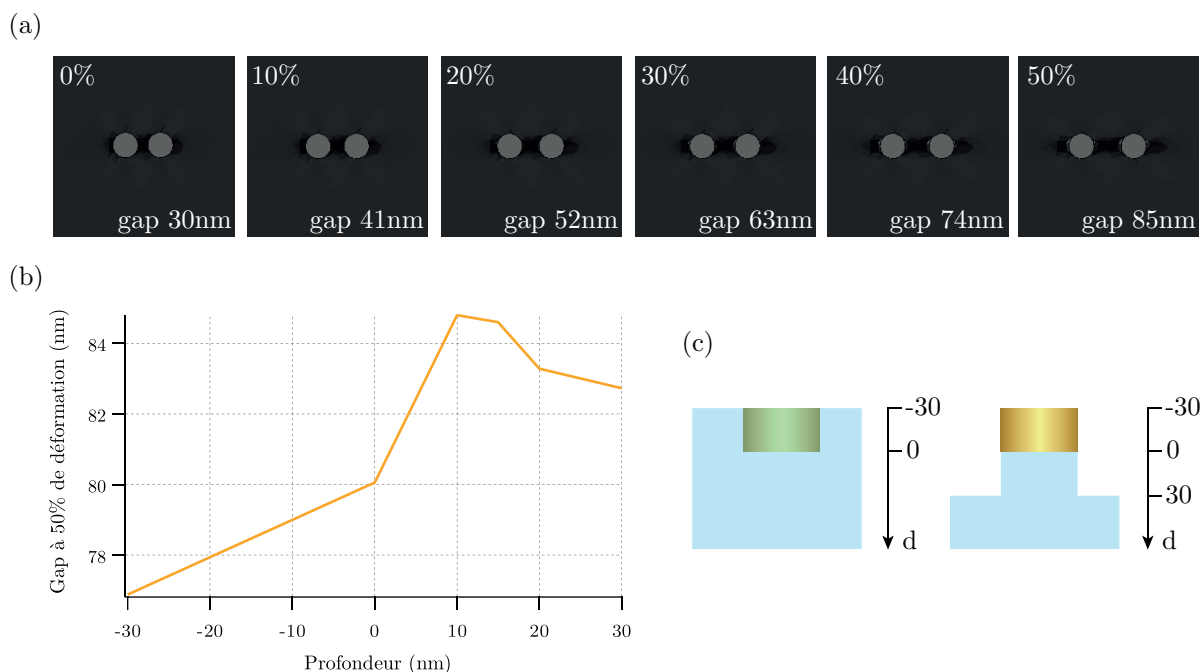


FIGURE 2.19 – Simulations mécaniques réalisées par Julien Proust, permettant de mettre en évidence l’impact de la gravure RIE sur le déplacement des plots d’or. (a) Simulations pour des structures surélevées de 10 nm avec différents pourcentages de déformation, et taille des gaps correspondants. (b) Évolution de la taille du gap à 50% de déformation en fonction de la hauteur de la gravure. Le gap initial est de 30 nm. On remarque que le déplacement maximum est obtenu pour des structures surélevées de 10 nm. (c) Schéma représentant les structures enterrées (-30 nm) et déterrées (0 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm et 30 nm).

Les gaz réactifs pour graver le PDMS ont été étudiés et testés d’après les travaux de Hill et al.¹⁴⁴ Des mesures de profondeur de gravure ont été réalisées par profilométrie sur des couches minces de PDMS (quelques centaines de nanomètres) afin de définir un protocole de RIE optimal permettant le contrôle de la vitesse de gravure. La vitesse de gravure est de l’ordre de 3 nm/s.

Suite à cela, des images AFM de structures de dimères d’or de 180 nm de diamètre et 30 nm de haut ont été réalisées. Elles sont présentées en figure 2.20. D’après la figure 2.20-b et le profil en 2.20-c, on remarque que la gravure semble être fonctionnelle : les structures sont déterrées d’une dizaine de nanomètres comme souhaité pour obtenir une capacité de déformation optimale. Le profil 2.20-c semble indiquer qu’il reste peut-être un peu de PDMS dans le gap, même si la convolution du rayon de courbure de la pointe avec la topographie réelle rend l’analyse difficile. Malgré tout, ces images AFM nous montrent également l’inhomogénéité des réseaux de nanoparticules. En effet nombreuses sont celles qui se sont décollées ou déplacées lors du transfert (on voit les trous laissées en noir par leur empreinte dans le PDMS, les nanoparticules étant en blanc, figure 2.20-a).

Cette technique semble donc avoir ses limites : l’impact de l’action mécanique de l’expérimentateur est important. Celui-ci est malheureusement inévitable, car si le moule n’était pas retiré lors de la gravure chimique durant le transfert, celui-ci serait trop long (plusieurs mois pour obtenir un échantillon). Cette technique reste toutefois intéressante : il est possible d’obtenir des nanoparticules lithographiées sur substrat souple. Cependant elle s’applique plus à un échantillon de particules uniques dont la position n’est pas critique qu’à des particules couplées : le pic de résonance plasmonique étant directement lié à la taille du gap (voir figure 1.39-a et b), si les particules se déplacent ou se détachent, le signal en sera grandement affecté. Il en va de même pour les particules uniques sensibles à la polarisation. Si la rotation des structures est trop importante, il sera impossible d’effectuer une mesure correcte en lumière polarisée par la suite. Il nous faudra alors développer un autre protocole afin de permettre le transfert de nanoparticules à gaps fins de manière reproductible (ce sera l’objet du chapitre suivant).

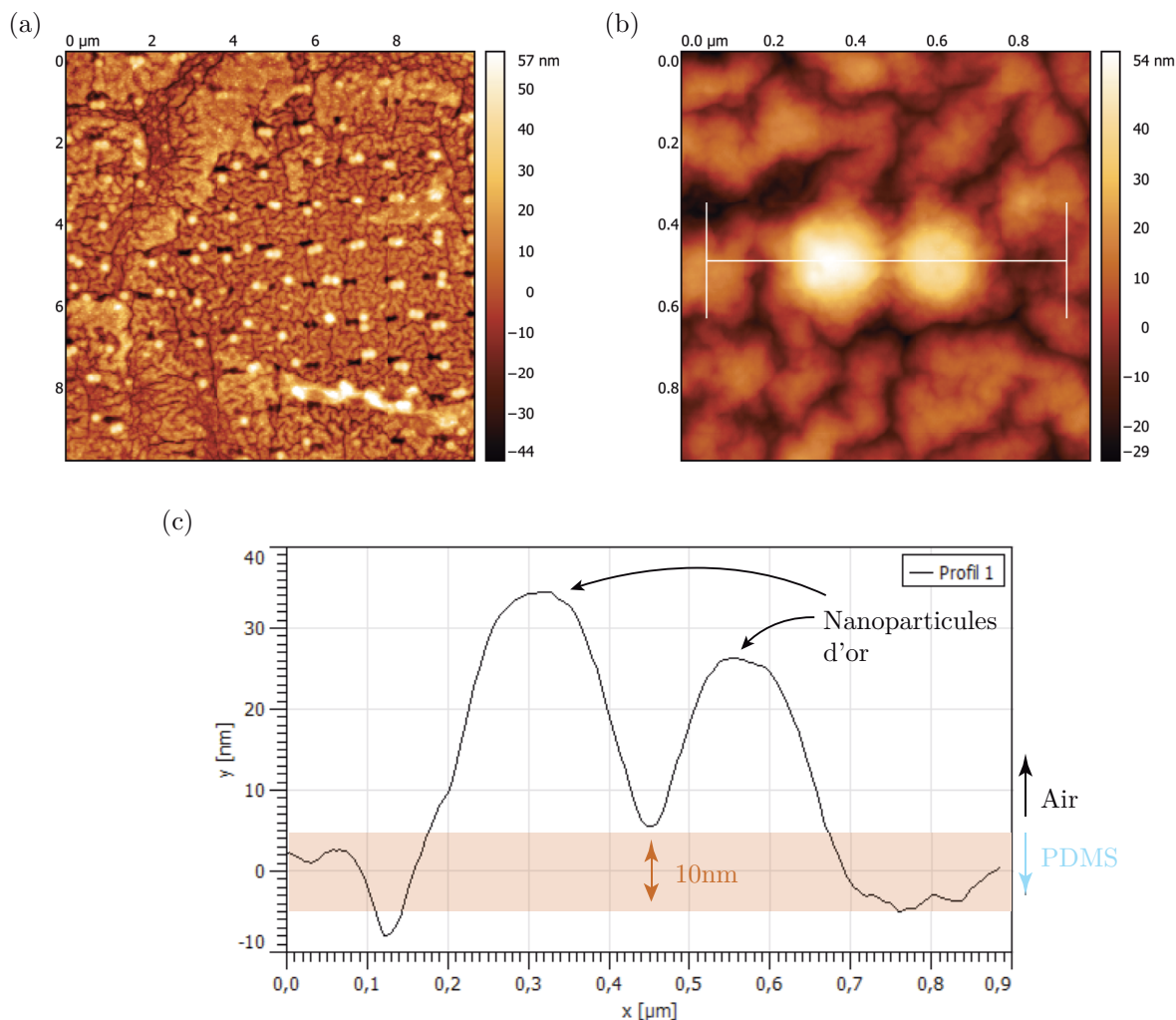


FIGURE 2.20 – (a) Structures transférées sur le PDMS, image en champ large. On remarque le déplacement de nombreuses structures. (b) Plan resserré sur un unique dimère. (c) Profil de topographie mesuré d’après l’image (b).

2.4 Conclusions et perspectives

Ce deuxième chapitre a permis de mettre en avant les intérêts et limites du transfert par gravure chimique, technique reposant sur les travaux préalables de Laible et al. et améliorée. L’ajout d’une molécule pour fonctionnaliser l’or, et les différents paramètres modifiés du transfert (moule, épaisseur de la couche d’accroche...) ont permis de pousser cette technique au maximum de ses capacités. Plusieurs inconvénients majeurs sont cependant à considérer :

- l’impossibilité de greffer d’autres matériaux que l’or
- le temps nécessaire au transfert (plusieurs semaines)
- l’impact du démoulage mécanique sur le transfert (déplacement des nanoparticules)
- la difficulté d’obtenir des gaps fins de manière homogène et reproductible

Ainsi plusieurs possibilités sont à prendre en compte pour améliorer le transfert. Dans un premier temps, il serait possible d’explorer les composés permettant de réaliser une couche sacrificielle polymère (comme la résine commerciale LOR de Kayakuam par exemple). Cela permettrait peut-être d’accélérer le transfert, et faciliterait la fabrication des lames avant lithographie (*spin-coating* d’un polymère contre évaporation d’un métal). Par ailleurs, trouver une technique permettant de laisser le moule pendant le transfert serait plus convenable, on peut imaginer qu’avec une couche sacrificielle polymère ce serait peut-être possible.

Ces conclusions nous ont amené à nous pencher vers d’autres techniques de transfert de nanoparti-

cules existantes, notamment celles utilisées pour le transfert de graphène, que nous avons décidé d'adapter pour pouvoir transférer des nanoparticules lithographiées.

Chapitre 3

Transfert de nanoparticules à gaps fins par électrolyse sur substrat de cuivre

Sommaire

3.1	Transfert de dimères à gaps fins sur un substrat de PDMS	73
3.2	Premier essai : un transfert réussi ?	77
3.3	Mécanismes en place et définition d'un nouveau protocole	80
3.3.1	La fonctionnalisation en solution, une première barrière	80
3.3.2	Changement de méthode de fonctionnalisation : la phase gaz sous vide	82
3.3.3	Oxydation du cuivre et température de recuit	84
3.3.4	Impact mécanique de l'électrolyse et optimisation du moule	85
3.4	Un nouveau protocole de transfert	86
3.4.1	Polissage et préparation du substrat pour la lithographie électronique	86
3.4.2	Fabrication de l'échantillon	88
3.4.3	L'électrolyse	89
3.4.4	Limites actuelles du transfert	90
3.5	Caractérisation des structures transférées	90
3.5.1	Imagerie optique et taux de transfert	90
3.5.2	Imagerie MEB et taux de recouvrement	91
3.5.3	Mesures AFM et gravure par RIE	92
3.6	Conclusions et perspectives	94

3.1 Transfert de dimères à gaps fins sur un substrat de PDMS

Afin de permettre une modulation fine des propriétés plasmoniques de nanoparticules, il est nécessaire de transférer ces dernières sur un substrat flexible de manière spatialement contrôlée. Ainsi nous avons vu dans le chapitre précédent une première technique permettant cela, et les premières limites qu'elle présentait, dont la difficulté à obtenir des gaps inférieurs à 50 nm de manière reproductible (dispersion importante de la taille des gaps, voir figure 2.17), et le temps de transfert pouvant aller jusqu'à plusieurs semaines. Par ailleurs, du fait de la couche sacrificielle et de la nécessité d'une gravure chimique, seul l'or a pu être transféré pour l'instant avec cette technique.

Bien qu'elle se prête très bien à l'étude d'une particule ou d'un dimère unique (comme dans les travaux de Hauler et al. par exemple,¹⁴⁵ sur de l'interférométrie plasmonique sur substrat souple), cette technique est difficilement adaptable à un réseau de structures, à cause notamment de la dispersion des gaps. Nous avons donc porté notre attention sur d'autres méthodes connues pour la fabrication de substrats souples nanostructurés afin de développer une nouvelle méthode adaptée à nos besoins. Le but ici est donc d'obtenir une technique fiable, reproductible, rapide et facile à mettre en place, et la plus indépendante de l'impact de l'expérimentateur possible. Pour définir quelle technique retenir, nous sommes à nouveau amenés à réaliser une étude bibliographique portant sur le transfert de différents matériaux sur substrats flexibles, dégageant ainsi 3 techniques :

- un transfert par *peel-off* de nanoparticules lithographiées par pelage avec traction préalable du PDMS

- un transfert du graphène par dissolution chimique à partir d'un substrat de cuivre
- un transfert du graphène par électrolyse de l'eau sur un substrat de cuivre

Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients notables, qui sont synthétisés dans la table 3.1.

Ainsi, parmi les travaux réalisés sur le sujet, la première étude sur laquelle nous avons porté notre attention est celle de l'équipe de Liu et al. qui utilise la relaxation de contraintes mécaniques imposées au préalable sur le PDMS pour rapprocher des structures transférées.¹⁴⁶ Leur procédé de transfert repose sur la faible adhésion entre le silicium et l'argent. Ici une couche sacrificielle d'argent est déposée sur le substrat en silicium (figure 3.1-a) avant d'y effectuer une lithographie électronique, permettant ainsi d'obtenir des nanoparticules d'or (figure 3.1-b). En parallèle du PDMS est réticulé puis plaqué sur les structures lithographiées (figure 3.1-c). Le silicium est ensuite retiré (figure 3.1-d). L'argent ayant une mauvaise adhérence au silicium, l'ensemble nanoparticules / couche sacrificielle reste accroché au PDMS et se décolle du silicium (figure 3.1-d). Puis l'argent est dissout dans une solution d'acide phosphorique pour ne laisser que les nanoparticules sur le substrat de PDMS (figure 3.1-e). Afin de diminuer la taille du gap, le PDMS peut être pré-contraint (figure 3.1-f), puis les structures sont transférées et le PDMS est relâché, ce qui rapproche les nanoparticules (figures 3.1-g et h). Les images MEB sur PDMS des structures obtenues après relaxation des contraintes pour différents pourcentages de déformations sont présentées en figure 3.1-i. La corrélation entre la contrainte appliquée au préalable et la taille du gap est visible en figure 3.1-j.

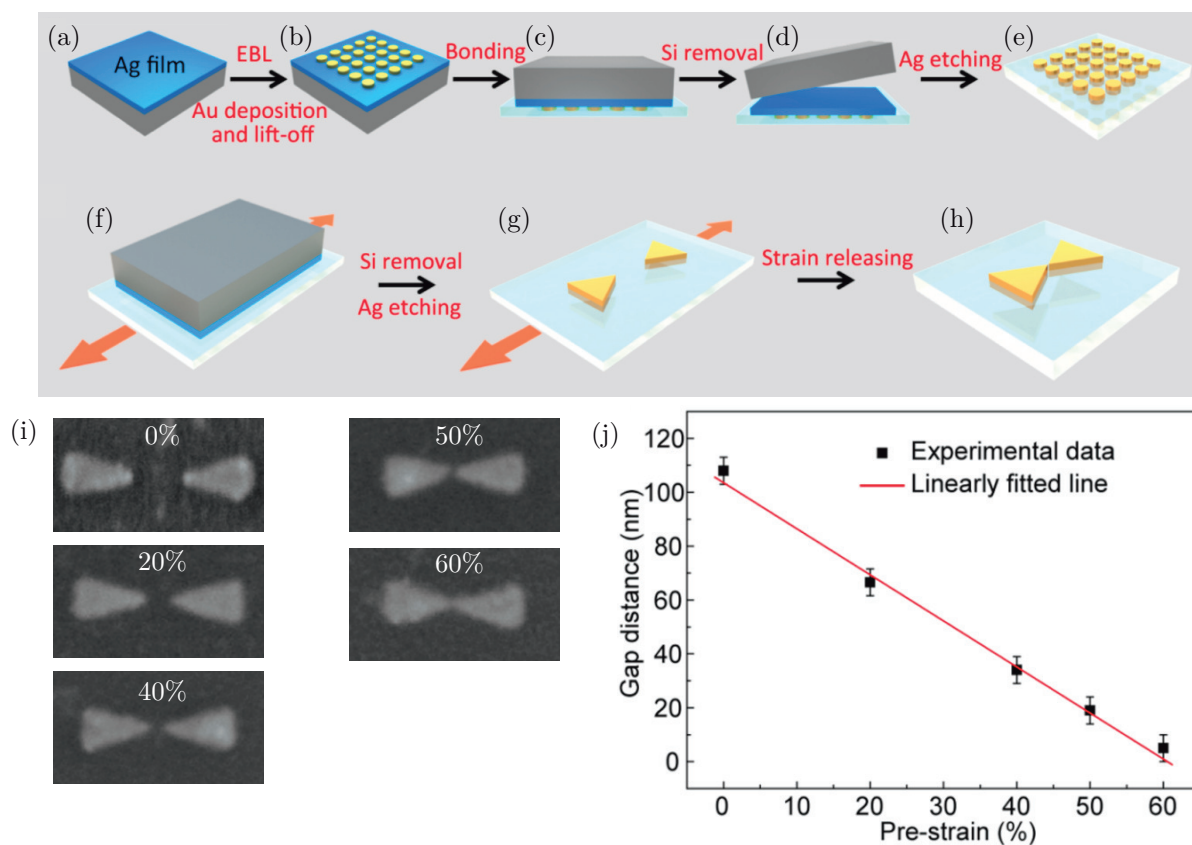


FIGURE 3.1 – Présentation de la technique développée par Liu et al.¹⁴⁶ (a) à (e) Protocole de transfert développé. (f) à (h) Réduction de la taille des gaps en appliquant une contrainte au préalable sur le PDMS avant transfert. (i) Images MEB des structures obtenues avec différents pourcentages de déformation initiaux du PDMS. (j) Évolution de la taille du gap avec la contrainte initiale.

Cette technique semble très prometteuse, d'autant plus qu'elle permettrait de fabriquer de petits gaps à partir de gaps plus grands. Cependant, elle repose principalement sur l'adhésion spontanée du PDMS à l'or, qui jusqu'à présent ne nous a pas donné de résultats concluants. En effet, les techniques dites de *peel-off* nous ont mené à de nombreuses structures détachées. C'est suffisant pour travailler sur une particule unique, mais plus compliqué quand on cherche à obtenir un signal provenant d'un

ensemble de nanoparticules. De plus, dans ces travaux, aucune couche d'accroche n'est utilisée (le but étant de minimiser l'adhésion de l'argent et de l'or sur le silicium) : cela peut impacter l'étape de *lift-off* de l'EBL, lors de laquelle les structures risqueraient de se détacher du substrat. Enfin jusqu'à présent, l'impact des mouvements de l'expérimentateur sur la qualité du transfert a paru comme étant un verrou technologique important pour nos transferts. Dans ce cadre les micro-déplacements induits par cette technique ne sont donc pas négligeables. Ainsi bien que cette technique soit exploitable pour du transfert de particules uniques (pour lesquelles le signal plasmonique n'est pas dépendant du positionnement), elle semble difficilement transférable à une étude à plus large échelle, notamment dans le cadre de réseaux de particules ou de dimères. Enfin, elle nécessite une déformation préalable importante du PDMS (jusqu'à 60% pour des gaps inférieurs à 20 nm), qui pourrait induire des micro-fissures dans le PDMS et ainsi modifier le comportement de celui-ci lors d'essais de traction. Nous avons donc choisi de nous diriger vers d'autres méthodes de fabrication.

Actuellement le transfert sur substrat souple est notamment à l'étude dans le cadre du transfert du graphène. Par conséquent nous avons dirigé notre attention vers ces techniques. L'équipe de Riyajuddin et al.¹⁴⁷ par exemple s'est intéressée au cuivre comme substrat pour transférer une structure bicouche graphène/g-C₃N₄ au PDMS. Ici le graphène est fabriqué par déposition en phase vapeur (CVD) sur un feuillet de cuivre (figure 3.2-a). Puis une solution de g-C₃N₄ est fabriquée et déposée en une goutte sur le graphène (figure 3.2-b). Le PDMS est ensuite coulé (figure 3.2-c) et réticulé, puis l'ensemble PDMS/g-C₃N₄/graphène/cuivre est placé dans une solution de persulfate d'ammonium pour dissoudre le feuillet de cuivre (figure 3.2-d).

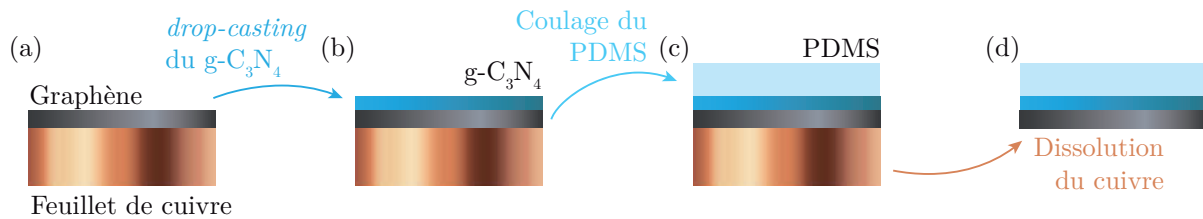
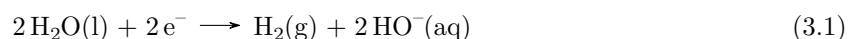


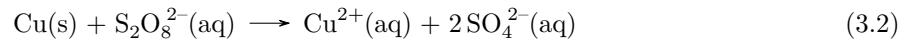
FIGURE 3.2 – Protocole développé par l'équipe de Riyajuddin et al.¹⁴⁷ (a) Fabrication du graphène sur un feuillet de cuivre. (b) Dépôt d'une solution de g-C₃N₄. (c) Coulage du PDMS et (d) dissolution du cuivre.

Cette technique est intéressante car elle met en avant la possibilité d'utilisation du cuivre comme un substrat de fabrication pour le transfert de graphène sur un substrat de PDMS. À la manière de la technique de Laible et al.,⁹⁰ elle utilise une couche sacrificielle (ici le substrat) pour favoriser l'accroche de nanostructures sur du PDMS plutôt que sur le substrat d'origine. Cependant pour l'adapter au transfert de nanoparticules lithographiées, il faudrait utiliser un substrat plus épais, telle qu'une lamelle de cuivre plutôt qu'un feuillet. En effet l'état de surface du substrat est primordial pour l'EBL (on doit obtenir un poli miroir), et il serait impossible de réaliser un tel état de surface sur un feuillet de cuivre (le feuillet se déchirerait lors du polissage). De plus, avec cette technique, il serait toujours nécessaire de défaire le moule avant gravure pour faciliter l'accès au substrat de cuivre lors de la dissolution par voie chimique. Enfin, dissoudre une lame de cuivre entière ne serait évidemment pas envisageable, considérant le temps nécessaire à cela, et la quantité de consommables utilisés.

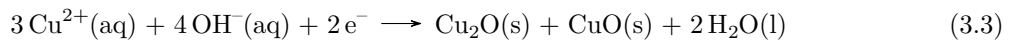
C'est suite à ces conclusions que nous nous sommes penchés sur une autre manière de transférer du graphène, développée par Wang et al.¹⁴⁸ Celle-ci consiste tout d'abord en la fabrication de graphène sur un feuillet de cuivre par CVD comme nous avons pu le voir précédemment. Puis une couche de PMMA est déposée par *spin-coating* par dessus le graphène. Une solution à 0.05 mmol/L de persulfate de potassium (K₂S₂O₈) est préparée en parallèle. L'échantillon de cuivre/graphène/PMMA est placé dans l'électrolyte (solution de persulfate de potassium), et une électrode en carbone est placée en face. On applique ensuite une tension de -5 V au cuivre pour réaliser une électrolyse de l'eau. La réaction d'électrolyse est présentée en équation 3.1.



Comme on peut le voir dans l'équation 3.1, l'électrolyse de l'eau provoque l'apparition de petites bulles de H_2 gazeux à la surface du cuivre. Ces bulles de dihydrogène fournissent une action mécanique douce et constante, et viennent décoller progressivement l'ensemble PMMA/graphène pour que celui-ci finisse par flotter à la surface de l'électrolyte (étant entraînée par les bulles de dihydrogène). Par ailleurs, le choix de la solution n'est pas non plus anodin puisque le persulfate de potassium présente également la capacité de dissoudre doucement le cuivre. La réaction de dissolution du cuivre en solution est présentée en équation 3.2.



Par ailleurs, afin d'obtenir une production d'hydrogène à la surface du cuivre, il faut polariser le feuillet négativement. Ainsi en parallèle de la formation d'hydrogène et de la dissolution du cuivre, une précipitation du Cu^{2+} en solution a lieu, menant à un dépôt d'oxydes de cuivre solides à la surface du feuillet. Le mécanisme à l'œuvre est présenté en équation 3.3.



Ces mécanismes entraînent un décollement progressif de l'ensemble PMMA / graphène, menant ainsi à un transfert du substrat de cuivre vers le PMMA. Une visualisation du procédé est présenté en figure 3.3.

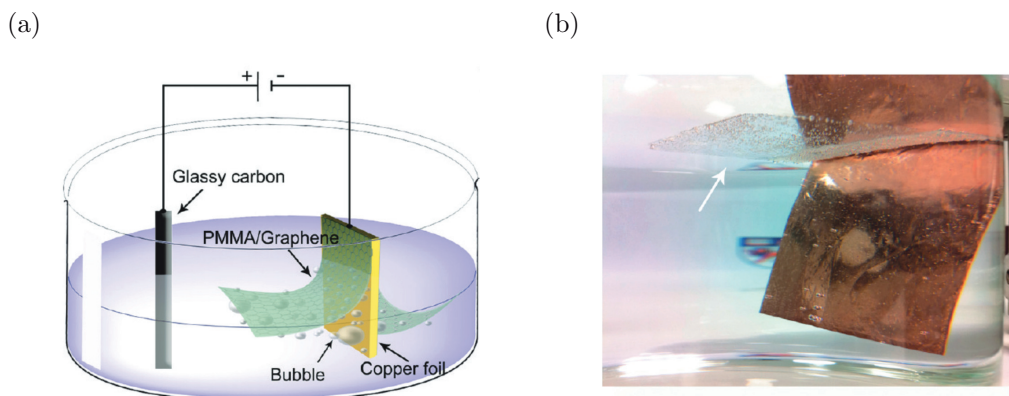


FIGURE 3.3 – Reproduit depuis Wang et al.¹⁴⁸ Protocole de transfert du graphène par électrolyse de l'eau sur substrat de cuivre. (a) Schéma du protocole expérimental. (b) Décollement du PMMA de la plaque de cuivre.

Cette technique présente de nombreux avantages. L'électrolyse de l'eau est un procédé connu, simple à mettre en place, et ne nécessitant pas d'intervention mécanique de l'expérimentateur (on pourrait laisser le moule attaché durant l'électrolyse). Par ailleurs, le substrat en cuivre fait office de couche sacrificielle, ainsi le substrat lui-même est conducteur, ce qui facilite aussi les étapes de fabrication. Cependant, il reste quand même nécessaire de modifier le protocole pour l'adapter à de la lithographie électronique. Comme nous avons pu l'évoquer précédemment, un résumé qualitatif des avantages et des inconvénients de chacune de ces techniques est présenté dans la table 3.1.

C'est suite à cette analyse que nous avons décidé de nous pencher sur la troisième méthode pour tenter de développer une nouvelle technique de transfert plus fiable et de meilleure qualité. Nous verrons donc dans ce chapitre les difficultés successives que nous avons rencontrées et les choix technologiques faits ayant mené à une technique aboutie. Enfin dans le chapitre suivant nous verrons des premières pistes d'applications potentielles de cette technique pour la modulation de signal plasmonique.

	Facilité de mise en place	Reproductibilité supposée	Impact mécanique de l'expérimentateur minimisé
Pelage du PDMS avec traction	+	–	---
Dissolution chimique du cuivre	++	+	–
Electrolyse de l'eau sur le cuivre	+	++	++

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des techniques considérées et présentées précédemment.

3.2 Premier essai : un transfert réussi ?

L'étude bibliographique réalisée, nous avons effectué un premier test en adaptant la technique décrite par Wang et al.¹⁴⁸ Pour ce test, nous avons utilisé une lame de cuivre électrolytique de 0.8 mm d'épais en guise de substrat. Cette lame a ensuite été polie jusqu'à obtenir un effet miroir. Le protocole sera détaillé dans une prochaine section, mais brièvement nous avons utilisé des disques en carbure de silicium, avec des grains allant de 800 à 2500 pour le pré-polissage, puis des disques en tissu imbibés de pâte diamantée (diamants de diamètre 10 μm , 3 μm et 1 μm). Sur cette lame est ensuite déposé du PMMA afin d'obtenir une couche de 100 nm, recuite sur une plaque chauffante à 175°C pendant 15 min. S'en suivent les étapes standard de lithographies par la suite (exposition, développement et évaporation).

Une fois le métal évaporé et avant d'effectuer le *lift-off*, on procède à la fonctionnalisation de la surface d'or par du mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES), dont la représentation est visible en figure 3.5. De la même manière que le MPTMS dans le chapitre précédent, le MPTES présente deux groupes fonctionnels : un ensemble de groupes "silane" permettant l'adhésion au PDMS coulé par la suite, et un groupe thiol se greffant aux métaux comme l'or, ou le cuivre par une liaison semi-covalente de coordination. Afin d'éviter l'adhésion du groupe thiol au substrat de cuivre, et ainsi permettre une fonctionnalisation préférentielle de l'or, la fonctionnalisation est effectuée avant le *lift-off*. Si le groupe thiol se greffait au cuivre, le groupe silane se grefferait au PDMS, empêchant de le décoller par la suite. Ainsi, la molécule de MPTES se greffe ici sur toute la surface couverte d'or (figure 3.4-a), mais comme le PMMA est retiré lors du *lift-off*, seules les nanoparticules conservent la fonctionnalisation (figure 3.4-b).

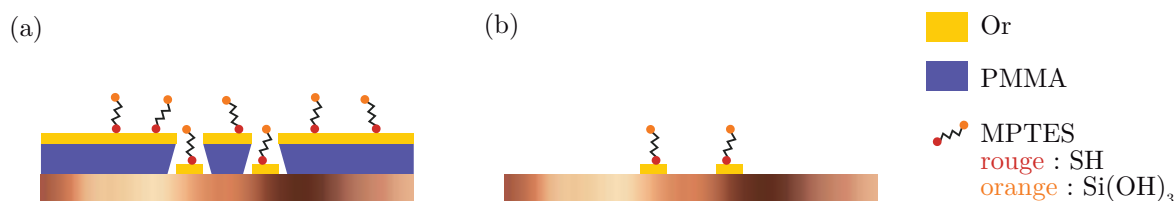


FIGURE 3.4 – (a) Lame fonctionnalisée avant le *lift-off* et (b) échantillon après le *lift-off*. La fonctionnalisation n'est présente que sur les structures.

Le procédé de fonctionnalisation est similaire à celui présenté en chapitre 2, mais en utilisant le MPTES, pour sa bonne compatibilité en milieu alcoolique. En effet si l'on utilisait un solvant comme le toluène, on dissoudrait le PMMA lors de la fonctionnalisation, menant à des difficultés de *lift-off* par la suite. Ainsi le protocole utilisé est celui décrit dans les travaux de Greg T. Hermanson,¹³⁹ protocole déjà utilisé dans notre laboratoire : une solution d'éthanol à 95% dans de l'eau distillée est tout d'abord réalisée. Puis un bain de fonctionnalisation de MPTES à 4 % en volume dans le solvant éthanol / eau est préparé. L'échantillon est ensuite placé en solution dans une cuve pour 14 heures (voir figure 3.6). Les étapes de fonctionnalisation sont réalisées en atmosphère contrôlée d'argon dans une boîte à gants, afin d'éviter la formation spontanée de chaîne de silanols en solution (voir figure 2.7).

Une fois la fonctionnalisation effectuée, l'échantillon, toujours en solution est sorti de la boîte à gants, puis passé 10 secondes au bain à ultrasons pour retirer l'excédent de MPTES pouvant s'être agrégé à la

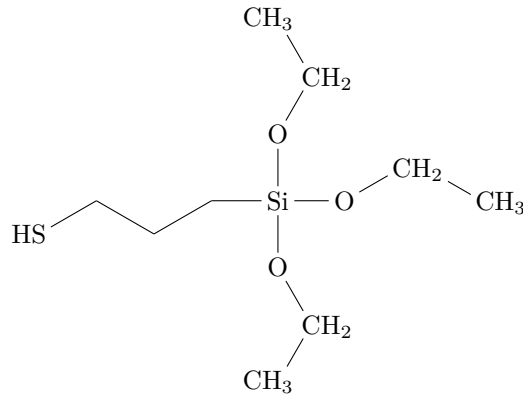


FIGURE 3.5 – 3-Mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES)

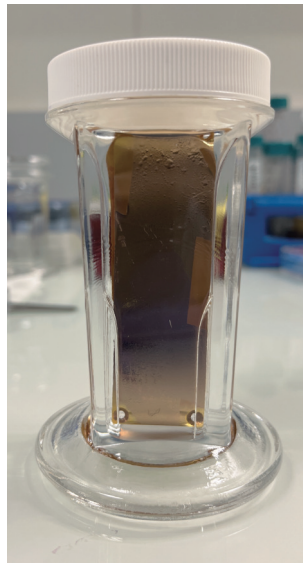


FIGURE 3.6 – Cuve utilisée pour la fonctionnalisation des structures en phase liquide.

surface de l'échantillon. On ne laisse ainsi que les molécules qui sont correctement greffées à l'or. Puis l'échantillon est sorti du bain de fonctionnalisation, rincé à l'éthanol, et enfin séché à l'air comprimé. On passe ensuite à l'étape de *lift-off*, où l'on place la lame dans un bain de toluène pour dissoudre le PMMA (le choix du solvant de *lift-off* importe peu ici, mais dans ce premier test, le toluène avait été choisi pour suivre les protocoles utilisés au sein du laboratoire dans le cadre de cette fonctionnalisation). Comme pour un *lift-off* à l'acétone, le PMMA est ensuite retiré à l'aide d'une pipette pasteur, puis l'échantillon est rincé (ici au toluène) puis séché à l'air comprimé.

L'échantillon désormais fonctionnalisé, il reste deux étapes à réaliser : couler le PDMS dans un moule, par dessus les nanoparticules fonctionnalisées, et réaliser une électrolyse pour séparer les structures du cuivre et les transférer sur le PDMS. Pour ce premier test est utilisé un moule en PTFE (même moule que ceux utilisés dans le chapitre précédent). En effet le moule se doit d'être inerte dans l'électrolyte (solution utilisée pour l'électrolyse), et supporter une température de recuit du PDMS de 70°C : le PTFE semble un candidat parfait et nous permet de réaliser un premier test rapidement. On plaque ainsi le moule sur la lame de cuivre, et on maintient le tout en place avec des pinces à papier. La pression des pinces suffit à maintenir l'ensemble suffisamment hermétique le temps que le PDMS commence à réticuler, tout en permettant à une fine couche de PDMS liquide de se glisser entre le moule et la lame de cuivre, créant une adhésion légère entre les deux. Cette partie est très importante : on veut à la fois que l'ensemble soit bien maintenu pour éviter de décoller précipitamment le PDMS (cela laisserait une grosse partie des structures sur le cuivre), mais que ce soit suffisamment peu adhérent pour que les bulles de dihydrogène puissent le décoller lors de l'électrolyse. S'en suit ainsi la préparation du PDMS (ratio réticulant / oligomère 1 : 10, préparé avec le SpeedMixer, voir chapitre 2), le coulage du PDMS dans le moule, et le recuit à 70°C de

l'ensemble pendant 2 h. Après réticulation du PDMS on sort l'échantillon de l'étuve, et on attend qu'il soit à température ambiante pour retirer les pinces. On obtient alors un ensemble solide, comme on peut le voir en figure 3.7, il ne nous reste plus qu'à effectuer le transfert par électrolyse.

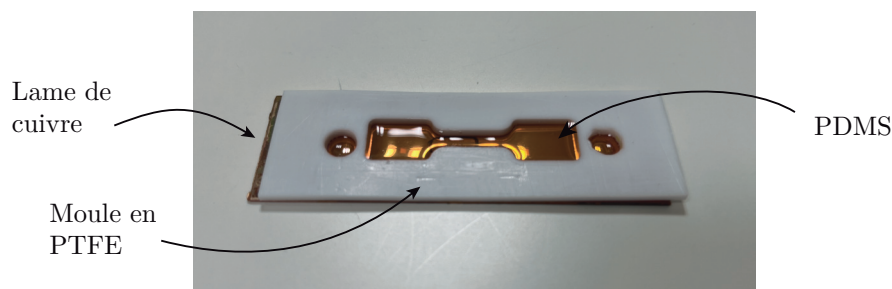


FIGURE 3.7 – Échantillon avant le transfert par électrolyse : le PDMS vient d'être réticulé et les pinces ont été retirées. Le moule utilisé fait 7.62 cm de long par 2.54 cm de large.

Pour cela, on prépare une solution de persulfate de potassium. Pour ce premier test, la solution initiale avait d'abord été réalisée conformément aux travaux de Wang et al., soit à une concentration de 0.05 mM. L'électrode négative est reliée au cuivre, et l'électrode positive, à laquelle une tension de 5 V est appliquée, est connectée à un bloc de graphite, conformément au protocole étudié. Dans ces conditions, le dégazage du H_2 n'était pas visible, et la mesure de courant effectuée en parallèle était trop faible pour réaliser une électrolyse (à peine quelques milliampères, voir schéma électrique du montage en figure 3.8-a). Ainsi il a été décidé d'augmenter la concentration et l'intensité afin d'obtenir des valeurs de courant, et un dégazage qui nous semblaient acceptables. La concentration retenue est de 5 mM, et la tension appliquée est de 20 V. On peut voir le dégazage obtenu aux côtés du schéma électrique du montage en figure 3.8-b.

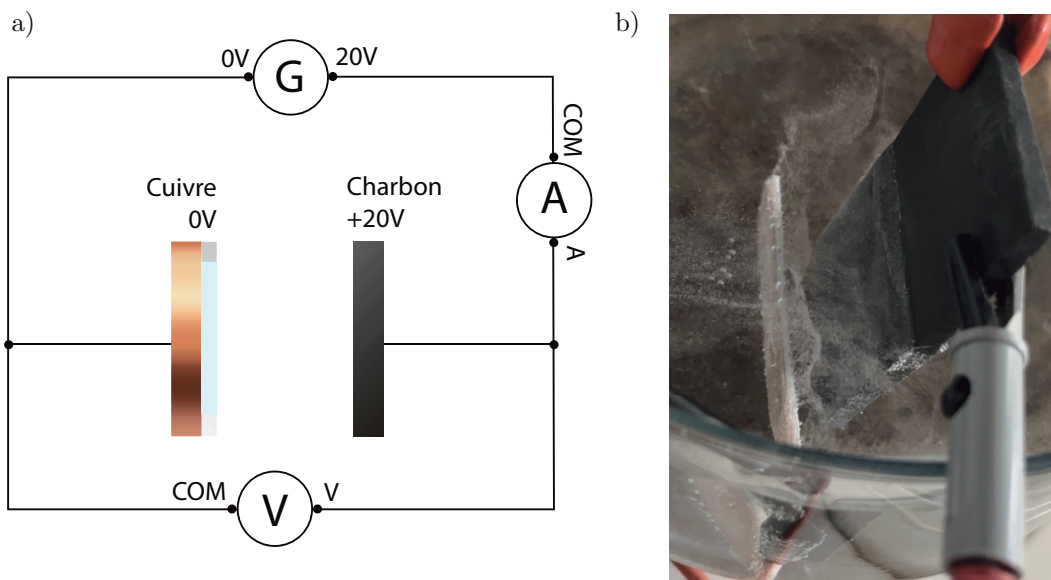


FIGURE 3.8 – (a) Montage électrique utilisé pour l'électrolyse. (b) Photographie du montage : on voit à gauche un dégazage important de dihydrogène, comme attendu par l'équation 3.1.

Le décrochage du bloc "moule - PDMS" du cuivre se fait en 8 heures environ. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché à l'air comprimé. Suite à cela une analyse au microscope optique en champ sombre est réalisée, ainsi qu'une comparaison au MEB avant / après transfert, et des mesures d'extinction. Toutes ces analyses laissent à penser que la qualité du transfert est bien supérieure à celle obtenue grâce à la méthode développée dans le chapitre précédent. En effet, l'imagerie optique en champ sombre (figure 3.9-a) nous montre un ensemble de structures quasiment intégralement transféré. Par ailleurs, l'étude réalisée au MEB (figure 3.9-b et c) présente des dimères avec des gaps qui semblent plus homogènes (une étude statistique sera réalisée par la suite). Les mesures d'extinction seront présentées quant à elles en section 3.5.

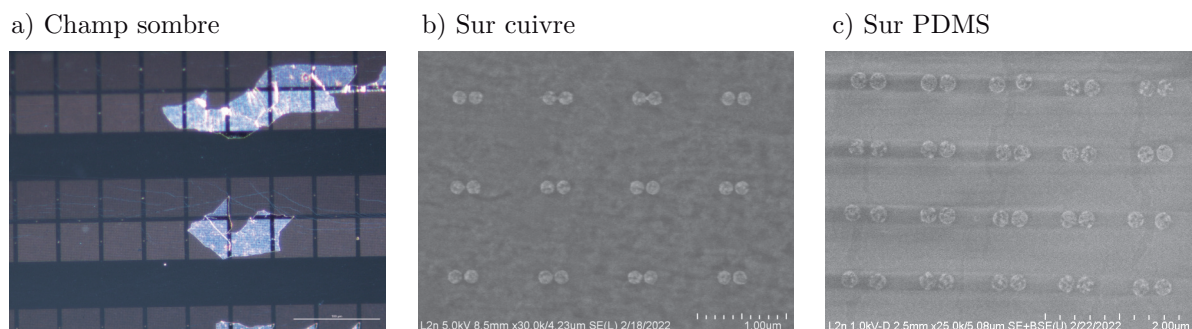


FIGURE 3.9 – Synthèse des résultats de caractérisation du premier test de transfert. (a) Image en champ sombre au microscope optique. (b) et (c) Images MEB avant / après de dimères de sphères, les gaps et l'orientation des dimères semblent conservés.

Ces premiers résultats étant très concluants, nous avons tenté de les reproduire, cependant à chaque essai ultérieur, le même problème se présentait : le PMMA se décollait lors de la fonctionnalisation, voire même "fondait" sur les structures. Ainsi il était impossible par la suite de réaliser de *lift-off* et donc de transférer les structures. On peut voir en figure 3.10 un échantillon type sur lequel le PMMA a été dégradé. Suite à ce constat nous avons recentré l'étude sur le mécanisme de fonctionnalisation.

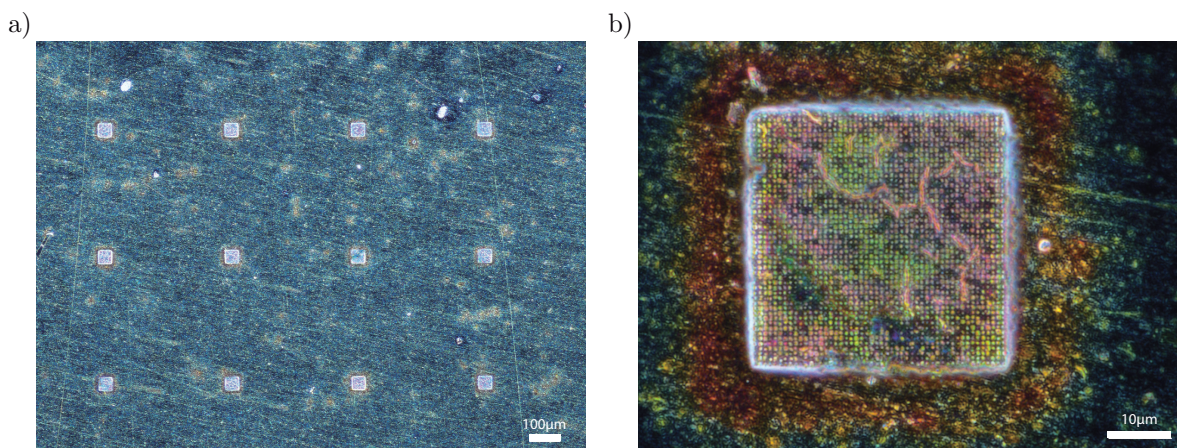


FIGURE 3.10 – Échantillon de cuivre sur lequel le PMMA s'est dégradé lors de la fonctionnalisation, donnant un aspect "fondu" sur les structures, et empêchant le transfert. (a) Grossissement x5 et (b) x100.

3.3 Mécanismes en place et définition d'un nouveau protocole

Dans cette section, nous verrons les différents mécanismes en action lors de ce nouveau transfert. Ainsi nous étudierons les premières barrières citées précédemment, mais également d'autres aspects pour améliorer la robustesse de cette technique comme la température de recuit ou l'impact du matériau composant le moule.

3.3.1 La fonctionnalisation en solution, une première barrière

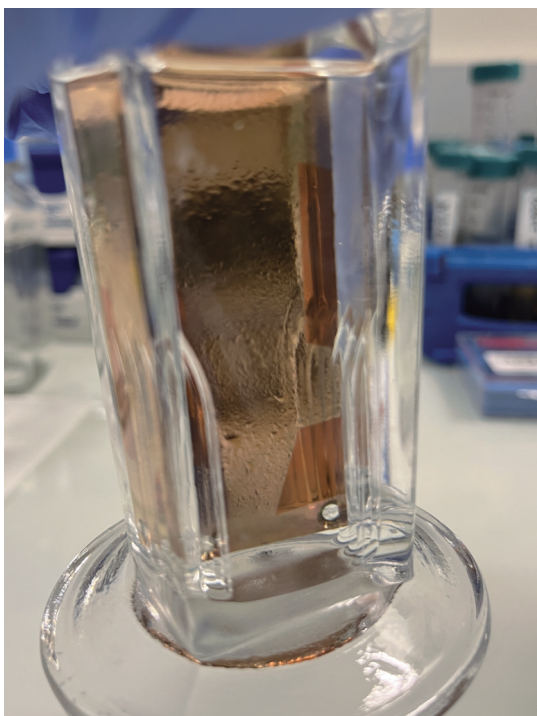
Comme nous venons de l'évoquer, la fonctionnalisation des structures s'est avérée être la première - et la plus importante - difficulté à surmonter : nous avons donc dans un premier temps cherché à comprendre les paramètres pouvant influencer sur la fonctionnalisation afin de trouver le meilleur protocole.

Le choix du solvant

Jusqu'à présent, le solvant utilisé lors de la fonctionnalisation de l'or en phase liquide était de l'éthanol à 95% dans l'eau. Cependant, comme on peut le retrouver dans les travaux de Papanu et al.,¹⁴⁹ plus l'alcool utilisé sur le PMMA est à courte chaîne carbonée, plus sa capacité de pénétration (et sa

cinétique de pénétration) sera importante. Cela permet d'expliquer le comportement du PMMA lors de nos expériences précédentes qui se décollait lors de la fonctionnalisation (comme on peut le voir en figure 3.11 - a). Ainsi dans un premier temps, nous avons réfléchi à changer le solvant, et essayer un alcool ayant une meilleure compatibilité avec le PMMA, comme le 2-propanol (IPA). Cependant dans les mêmes conditions, bien que les cloques soient plus petites et moins nombreuses, le PMMA semble quand même se décoller, comme on peut le voir en figure 3.11 - b. Nous avons donc par la suite réalisé une étude d'angle de contact pour comprendre la cinétique d'adhésion du MPTES sur une surface d'or, et minimiser le temps de fonctionnalisation.

a) Éthanol



b) Isopropanol

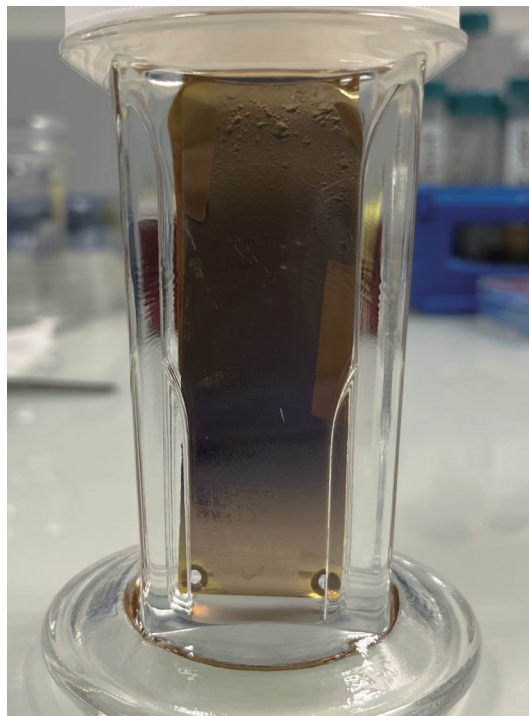


FIGURE 3.11 – Échantillon dans un bain de fonctionnalisation (éthanol 95%, eau 5%). On remarque la présence de cloques à la surface du PMMA laissant à penser que celui-ci s'est dégradé.

Cinétique de la fonctionnalisation

Une première étude réalisée pour mieux comprendre la fonctionnalisation par des MPTES en solution a été la mesure d'angles de contact. Une couche d'or de 30 nm est évaporée sur du verre et une solution de MPTES à 4% en volume dans de l'isopropanol est préparée en parallèle. L'échantillon est ensuite trempé dans la solution pour des durées allant de 1 heure à 16 heures. On dépose ensuite sur la surface d'or des gouttes d'eau de 1 μ L, puis on effectue des mesures d'angles de contact via la méthode de la goutte sessile. On obtient ainsi les résultats présentés en table 3.2. Les valeurs présentées sont des moyennes obtenues après mesure sur 10 gouttes réparties sur la surface. On remarque ainsi une augmentation du caractère hydrophobe de la surface à travers une augmentation de l'angle de contact, lié à la présence des groupes silanes en surface. Cela laisse à supposer que la fonctionnalisation commencerait un temps inférieur à 1h et semble stagner au-delà de 2h30.

Suite à ces résultats, de nouveaux essais de fonctionnalisation ont été réalisés, cette fois-ci en essayant de minimiser le temps de trempage en solution. Cependant même sur les essais effectués sur une durée de une heure, la couche de PMMA se détache du cuivre. De nouvelles pistes ont alors été explorées, notamment l'action de la couche d'oxyde de cuivre native présente en surface du substrat sur l'adhésion du PMMA.

Gravure de la couche d'oxyde par RIE et adhésion du PMMA

Une deuxième piste explorée pour expliquer le décollement du PMMA est l'impact de la couche d'oxyde dans l'adhésion du PMMA. En effet, les travaux de Aromaa et al.¹⁵⁰ nous laissent à penser

Temps de trempage	Angle de contact
0min	35°
1h	76°
2h30	72°
3h30	71°
16h	70°

TABLE 3.2 – Évolution de l’angle de contact en fonction du temps de trempage dans la solution de fonctionnalisation.

qu’une couche de quelques nanomètres d’oxyde de cuivre se forme lors du nettoyage des lames, et au contact de l’air par la suite. Lors du premier transfert, aucun traitement supplémentaire n’avait été réalisé pour retirer ou faire croître cette couche d’oxyde. Il convient donc de supposer que celle-ci était formée nativement sur la lame. En outre, comme on pouvait le voir en figure 3.7, la lame présente une couleur orangée, caractéristique d’une oxydation du cuivre. Un essai a donc été réalisé en effectuant une gravure physique par RIE avec de l’argon. Sans surprise la lame semble alors reprendre une couleur plus claire et moins orange, laissant penser que la couche d’oxyde a été retirée. Une couche de PMMA est alors immédiatement déposée sur l’échantillon et un recuit sur plaque chauffante à 175°C pendant 15 min est effectué. S’en suit le procédé de transfert cité précédemment incluant la lithographie, l’évaporation, puis la fonctionnalisation en solution. Cependant lors de celle-ci, bien que le PMMA semble mieux adhérer à la surface (les cloques qui se forment semblent plus petites et éparses), le résultat reste similaire : le PMMA se dégrade lors de la fonctionnalisation, menant à des structures mal définies et donc une incapacité à les transférer.

Ainsi, bien que les paramètres aient été optimisés pour éviter le décollement de la résine, il semblerait que cela ne soit pas suffisant pour permettre de reproduire les premiers résultats obtenus. La vitesse de pénétration des alcools dans le PMMA étant dépendante de la longueur de chaîne de la molécule et de l’épaisseur de PMMA à traverser, une explication possible à ces premiers résultats serait la présence d’un contaminant dans la résine utilisée menant à une couche plus épaisse de PMMA que prévu. Pour confirmer cela, il faudrait essayer de reproduire ces résultats avec des épaisseurs plus importantes de résine. Les épaisseurs en jeu ici étant optimisées pour la fabrication de structures à gaps fins, nous avons donc décidé de nous diriger vers un autre type de fonctionnalisation, ne parvenant pas à adapter le protocole en phase liquide. Nous avons donc étudié la fonctionnalisation en phase gaz sous vide.

3.3.2 Changement de méthode de fonctionnalisation : la phase gaz sous vide

Suite aux essais infructueux visant à déposer du MPTES sur les structures en phase liquide, une nouvelle méthode de fonctionnalisation a alors été développée. Celle-ci repose sur les travaux de Fetterly et al.¹⁵¹ : ici, trois résines différentes et deux alkoxyxilanes sont à l’étude. La résine est déposée en une couche nanométrique sur un substrat de silicium, puis une lithographie électronique est effectuée, suivie d’un développement. Des trous nanométriques sont ainsi fabriqués dans la résine. L’échantillon est ensuite placé dans une cloche à vide accompagné d’un bécher dans lequel 100 μ L d’un alkoxyxilane sont déposés (soit du APTMS, soit du APDIPES). Le vide est ensuite fait dans la cloche, pour atteindre une pression de 1 Torr, puis placée pendant 18 h à 80°C pour favoriser l’apparition d’une monocouche de molécules. La couche de résine est ensuite retirée par *lift-off* dans du dichloroéthane, ne laissant ainsi que les molécules présentes dans les trous. Les images AFM et profil extrait obtenus à ce stade sont présentés en figure 3.12-a et c. Enfin l’échantillon est placé dans une solution de nanoparticules d’or recouvertes de ligands citrates, pour les greffer localement là où les molécules se trouvent, le but de cette étude étant d’étudier les mécanismes d’adhésion préférentielle de l’or sur ces molécules. Une image MEB des nanoparticules greffées localement sur les zones fonctionnalisées est présentée en figure 3.12-b. Comme on peut le voir dans ces travaux, les alkoxyxilanes (famille de silanes dont font partie le MPTES et le MPTMS) semblent pouvoir se déposer en phase gaz sous vide. En effet, les particules d’or se déposent localement là où les alkoxyxilanes ont été déposés.

Ainsi un nouveau protocole a été développé d’après ce procédé : la lame est préparée comme présenté précédemment (lithographie, développement, évaporation), puis elle est placée dans une cloche à vide, accompagnée d’un bécher dans lequel on dépose un morceau de papier de cellulose plié pour favoriser la

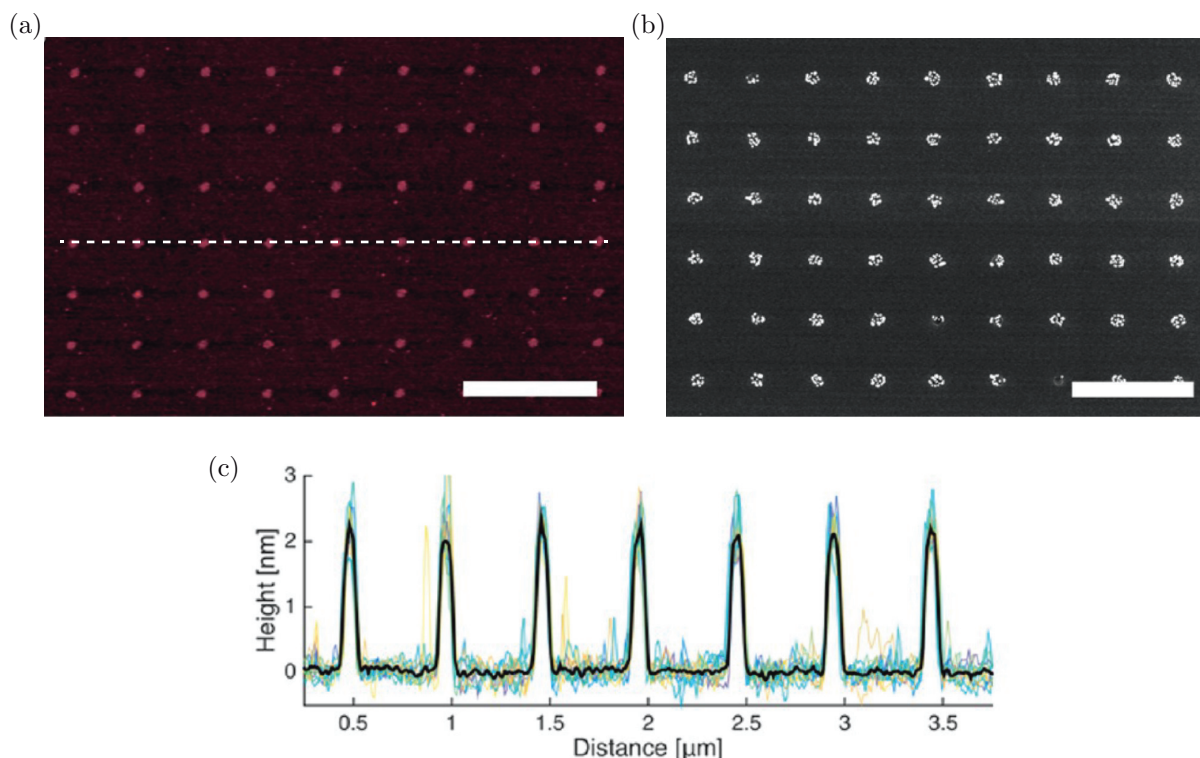


FIGURE 3.12 – Adapté depuis les travaux de Fetterly et al.¹⁵¹ (a) Topographie obtenue par AFM d'un échantillon de silicium structuré avec du APTIPES. (b) Nanoparticules d'or déposées sur le substrat de silicium. Une adhésion préférentielle sur les zones fonctionnalisées a lieu. (c) Profil AFM le long d'une ligne comme présenté en (a). On obtient une hauteur de molécule proche de 2 nm. L'échelle des images est de 1 μm .

vaporisation lors de la fonctionnalisation. 1 mL de MPOTES est déposé sur le papier cellulose - contre 100 μL dans l'article, on cherche à saturer largement la cloche, pour s'assurer de la bonne fonctionnalisation des structures - puis le vide est fait pendant une minute, afin d'obtenir une dépression d'environ -0.8 Torr. La pression est définie d'après d'autres protocoles similaires utilisés au laboratoire. L'échantillon est ensuite laissé sous vide dans cette atmosphère saturée en MPOTES pendant environ 18 heures (la nuit). Il est ensuite sorti de la cloche, puis placé pendant 4 h dans un bain d'acétone pour décoller le PMMA. Il est parfois nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire d'ultrasons pour faciliter le *lift-off*. Les silanes étant des molécules sensibles à l'humidité ambiante, lorsque la cloche n'est pas utilisée, des billes de silice y sont placées pour l'assécher.

Afin de comprendre et vérifier la pertinence de cette étape de fonctionnalisation, des mesures d'angles de contact ont été réalisées à plusieurs moments clés. Les mesures sont faites à partir de la méthode de la goutte sessile, à l'aide d'une seringue et d'une aiguille de précision (DS500/GT et SNS050/026 de chez DataPhysics). Le volume retenu pour chaque goutte d'eau est de 1 μL . Afin de pouvoir contrôler la fonctionnalisation après le *lift-off*, une lame de verre est également placée dans l'évaporateur métallique comme échantillon témoin et subit les mêmes étapes que l'échantillon à transférer (évaporation, fonctionnalisation, *lift-off*, ultrasons...). Ainsi on étudie l'angle de contact après évaporation, après la fonctionnalisation et après le *lift-off*. Ces résultats sont présentés en table 3.3. Les images type des gouttes sur les surfaces en question pour chaque étape sont présentées quant à elles en figure 3.13.

Comme on peut le remarquer, l'angle de contact initial est similaire sur l'échantillon à transférer et sur la lame de verre utilisée comme témoin. (figure 3.13-a et b). Par ailleurs, celui-ci augmente de façon drastique après la fonctionnalisation, laissant supposer que celle-ci a bien eu lieu (figure 3.13-c et d). Cela transcrit du caractère hydrophobe de la surface, typique des groupements silanes présents en surface après l'adhésion du MPOTES sur l'or. Par ailleurs, l'angle de contact diminue un peu après le *lift-off* (figure 3.13-d). Cela pourrait provenir d'une diminution de la quantité de MPOTES aggloméré en surface pour ne laisser que les molécules liés fortement à la couche d'or. En effet si l'on compare avec le

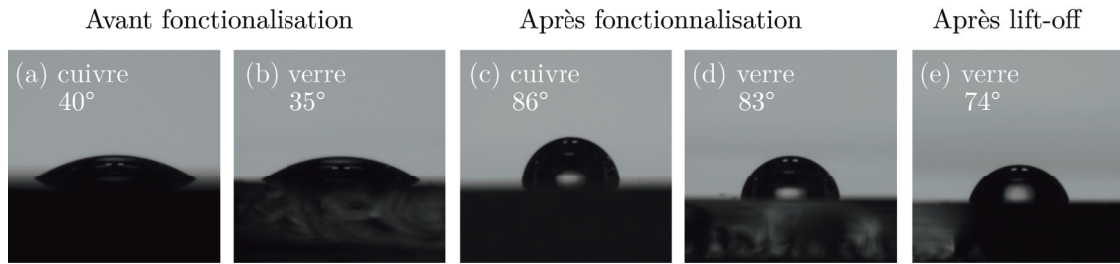


FIGURE 3.13 – Images type utilisées pour le calcul de l'angle de contact par la méthode de la goutte sessile. (a) Échantillon à transférer et (b) lame de verre témoin, avant la fonctionnalisation. (c) Échantillon à transférer et (d) lame de verre témoin, après la fonctionnalisation. (e) lame de verre témoin, après la *lift-off*.

Étape	Angle de contact sur l'échantillon	Angle de contact sur le verre
Après évaporation	40°	35°
Après fonctionnalisation	86°	83°
Après <i>lift-off</i>	N/A	74°

TABLE 3.3 – Évolution de l'angle de contact lors de la fonctionnalisation en phase gaz sous vide

tableau 3.2, on remarque que les valeurs sont similaires à celles obtenues lors d'une fonctionnalisation en phase liquide, supposément optimisée pour favoriser l'accroche d'une monocouche de MPTES.

Ces résultats présentent la fonctionnalisation en phase gaz sous vide comme décrite ci-dessus comme une méthode efficace permettant de s'affranchir de tout solvant. En effet, le PMMA reste visuellement sans cloques et semble stable après la fonctionnalisation. Il serait donc possible de travailler avec des résines fines afin de fabriquer des structures plus sensibles. Les transferts résultants ont donné des résultats satisfaisants et similaires à ceux obtenus lors du premier échantillon, bien que trop irréguliers. La fonctionnalisation, comme on pouvait s'y attendre est une étape clé de la réussite. Pour améliorer la robustesse du transfert, plusieurs pistes ont alors été étudiées, notamment l'impact de la température de recuit de la résine, et le choix du moule.

3.3.3 Oxydation du cuivre et température de recuit

Pour compléter ces travaux, et améliorer la robustesse du transfert encore trop incertaine, une étude comparative a été effectuée avec deux protocoles de recuit du PMMA différents : un premier à 110°C sur plaque chauffante pendant 15 min, menant à une lame très peu oxydée, et un second à 150°C à l'étuve pendant une heure, menant à la croissance d'une couche d'oxyde sous le PMMA. En effet les premiers tests avaient été faits à tort en ne prenant pas compte les recommandations du fabricant de la résine (150°C pendant une heure à l'étuve) et menaient à une résine d'épaisseur hétérogène et donc à des lithographies de moins bonne qualité.

On peut voir en figure 3.14 l'état des deux lames après le recuit du PMMA ainsi qu'après l'évaporation de la couche d'or. On remarque qu'après le recuit, la lame chauffée à basse température est rosée, (figure 3.14-a) correspondant à une faible couche d'oxyde natif présente (qu'on considèrera "sans oxyde" par abus de langage), alors que celle chauffée à plus haute température est orangée (figure 3.14-b), couleur caractéristique de la croissance d'une couche d'oxyde (que l'on qualifiera par la suite comme "oxydée"). On remarque également l'impact de la couche d'oxyde sur la couleur de la couche d'or nanométrique après évaporation (figure 3.14-c et d), marqueur supplémentaire de l'impact de la température de recuit sur l'épaisseur de la couche d'oxyde présente.

Afin de s'assurer que le procédé de transfert n'était pas impacté par l'oxydation, des mesures d'angles de contact ont également été réalisées comme précédemment (en utilisant une lame de verre témoin pour la mesure après *lift-off*). Les résultats sont présentés en table 3.4 et les images correspondantes en figure 3.15. On retrouve des angles de contact similaires et cohérents pour les deux échantillons, laissant à penser que la température de recuit n'impacte pas l'adhésion du MPTES sur l'or. Enfin, afin de s'assurer que le

MPTES n'adhère qu'à l'or et non au cuivre, une mesure d'angle de contact a également été réalisée sur le cuivre après fonctionnalisation et *lift-off*. On obtient ainsi un angle moyen de 66° sur les deux échantillons (avec et sans oxyde) après *lift-off*. La comparaison avec la littérature nous donne des résultats similaires : on trouve une valeur de 67° dans les travaux de Hong et al.¹⁵² par exemple, ou plus récemment de l'ordre de 72° dans ceux de Somlyai-Sipos et al.¹⁵³ On peut donc supposer que l'or en surface du PMMA empêche le MPTES d'atteindre la surface de cuivre et que le PDMS pourra donc se détacher librement lors de l'électrolyse.

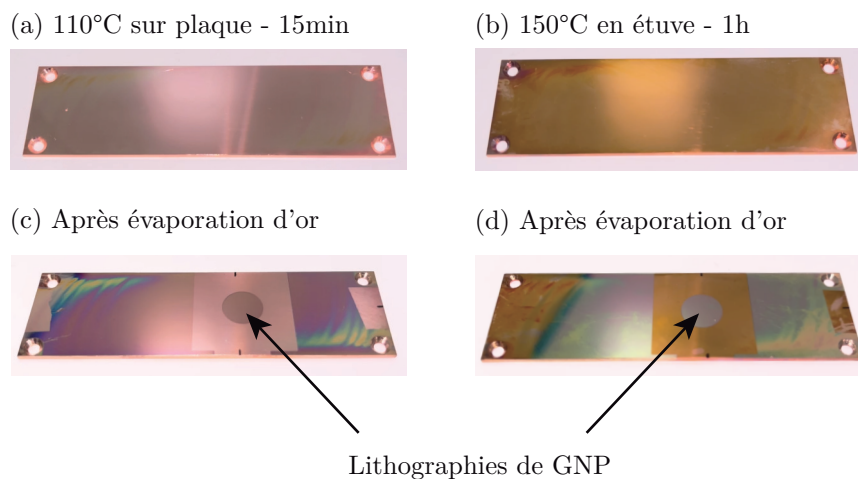


FIGURE 3.14 – Lames de cuivre après recuit du PMMA, (a) sans oxyde (recuit à 110°C) et (b) avec oxyde (recuit à 150°C). Lames après la lithographie, en sortie d'évaporation (c) sans oxyde et (d) avec oxyde.

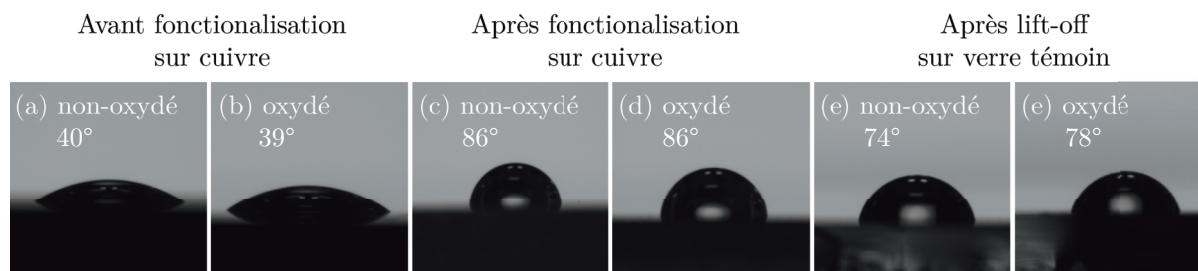


FIGURE 3.15 – Images utilisées pour la mesure de l'angle de contact. (a) et (b) Avant fonctionnalisation, (c) et (d) après fonctionnalisation, (e) et (f) sur lame témoin après *lift-off*.

Étape	Échantillon sans oxyde	Échantillon avec oxyde
Après évaporation	40°	39°
Après fonctionnalisation	86°	86°
Après <i>lift-off</i> (sur lame témoin)	74°	78°

TABLE 3.4 – Évolution de l'angle de contact lors de la fonctionnalisation en phase gaz sous vide, comparaison entre l'échantillon avec oxyde et sans oxyde

On remarque comme attendu que les angles de contact sont similaires sur lame oxydée et sans oxyde. On peut donc affirmer que l'état d'oxydation de la lame n'impacte pas la fonctionnalisation.

3.3.4 Impact mécanique de l'électrolyse et optimisation du moule

Jusqu'à présent, les moules utilisés pour réaliser le transfert étaient les mêmes que ceux présentés en chapitre 2, par simplicité lors du développement du procédé. Il convenait alors de réfléchir à nouveau au choix du moule pour l'optimiser. Une problématique à laquelle nous nous sommes confrontés était la souplesse du PTFE. En effet le moule avait tendance à se déformer, et donc à se détacher de la surface du cuivre avant l'étape d'électrolyse. Cela menait à des structures déformées et mal transférées, comme on peut le voir en figure 3.16.

Comme nous ne sommes plus contraints de retirer le moule avant transfert, il est possible d'utiliser n'importe quel matériau non conducteur, à condition qu'il supporte une température de 70°C pour la réticulation du PDMS. Nous nous sommes donc dirigé vers le polycarbonate (PC) pour sa rigidité. Plusieurs essais ont alors donné de bons résultats, mais pour certains le moule avait tendance à adhérer à la surface de cuivre, et donc à empêcher le dégagement de H₂ de se faire correctement (menant à un transfert médiocre). C'est pourquoi nous avons finalement opté pour des moules en PTFE plus épais (4mm), et avec une forme optimisée pour faciliter le décollage de l'ensemble "moule-PDMS" par les bulles de H₂. On coule alors le PDMS sur la moitié de la hauteur pour obtenir des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur. On obtient alors des moules plus rigides, qui semblent donner des résultats plus constants.

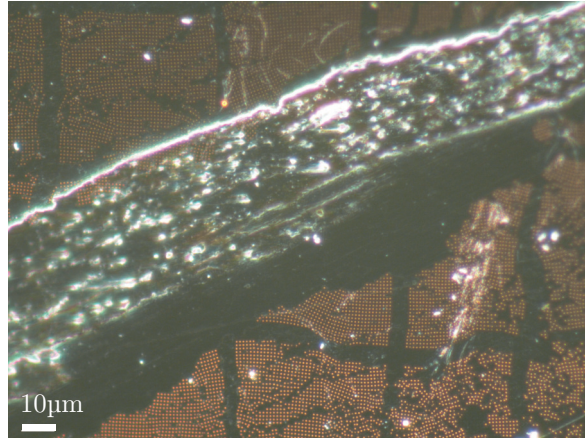


FIGURE 3.16 – Image obtenue par microscopie optique en champ sombre sur un échantillon dont le moule PTFE s'était déformé (x50).

Toutes ces études préliminaires (fonctionnalisation, oxydation, choix du moule) nous ont permis d'arriver à un nouveau protocole de transfert, que nous allons présenter dans la section suivante.

3.4 Un nouveau protocole de transfert

Dans cette partie nous verrons le nouveau protocole créé, de la préparation de la lame au transfert par électrolyse. Les caractérisations du procédé de transfert seront quant à elles présentées dans la section suivante.

Bien que ce transfert ait montré une réelle plus-value par rapport aux techniques existantes, certains aspects restent encore à éclaircir, menant à des résultats trop peu robustes. Ainsi une ouverture sur les pistes d'amélioration sera également présentée par la suite.

3.4.1 Polissage et préparation du substrat pour la lithographie électronique

Afin d'obtenir un substrat utilisable dans le cadre d'une lithographie électronique, la lame de cuivre est tout d'abord polie (figure 3.20-a et b). Le polissoir utilisé est un Buehler Vector LC 250. Le substrat utilisé ici est une lame de cuivre électrolytique (CuA1 de chez Lugand Aciers, pureté à 99.9%). Les dimensions du substrat sont choisies en accord avec la taille des moules réalisés auparavant. Ici la lame de cuivre fait 86.2 mm x 25.4 mm x 1.5 mm. (taille du moule à laquelle on ajoute 1 cm au bord pour pouvoir y pincer une électrode durant l'électrolyse). Deux phases se succèdent alors : le pré-polissage, effectué avec des disques en carbure de silicium, et le polissage que l'on réalise avec des pâtes diamantées déposées sur des tissus à polir. Toutes les étapes de pré-polissage et de polissage sont effectuées manuellement pour avoir un meilleur contrôle sur la rugosité finale obtenue. La lame de cuivre est fixée sur un support en aluminium pour pouvoir la maintenir durant les différentes étapes de pré-polissage et de polissage. La gamme de pré-polissage est la suivante :

- papier abrasif grain 800, 2 min, 75 tours/min
- papier abrasif grain 1200, 2 min, 75 tours/min
- papier abrasif grain 2500, 2 min, 75 tours/min

L'ensemble des étapes de pré-polissage est réalisé sous flux d'eau afin de lubrifier la surface du disque de pré-polissage et éviter les plus grosses impuretés en surface pouvant provoquer des rayures à la surface de l'échantillon. Les disques sont non-adhésifs, et utilisés sur un support Allfix de chez ESCIL. En effet ce support en polymère permet de diminuer la rigidité du plateau de polissage et compense les petites imperfections liées au polissage manuel. Entre chaque étape de pré-polissage, un bain à ultrasons est réalisé (5 minutes) afin d'évacuer tout reste de SiC en surface de la lame à polir, permettant d'éviter toute contamination du disque suivant.

Une fois les étapes de pré-polissage effectuées, on réalise le polissage. Pour cela des disques de tissu et des pâtes diamantées de différentes tailles sont utilisés (fournisseur ESCIL). On obtient ainsi la gamme de polissage suivante :

- disque SAT D1, suspension diamantée 6 μm , 5 min, 75 tours/min
- disque METAPLAST B, suspension diamantée 3 μm , 2 min, 75 tours/min
- disque FD1N, suspension diamantée 1 μm , 2 min, 75 tours/min
- disque FD1N, suspension diamantée 0.25 μm , 2 min, 75 tours/min

L'état visuel des lames est présenté en figure 3.17, après chaque étape des gammes de pré-polissage et de polissage.

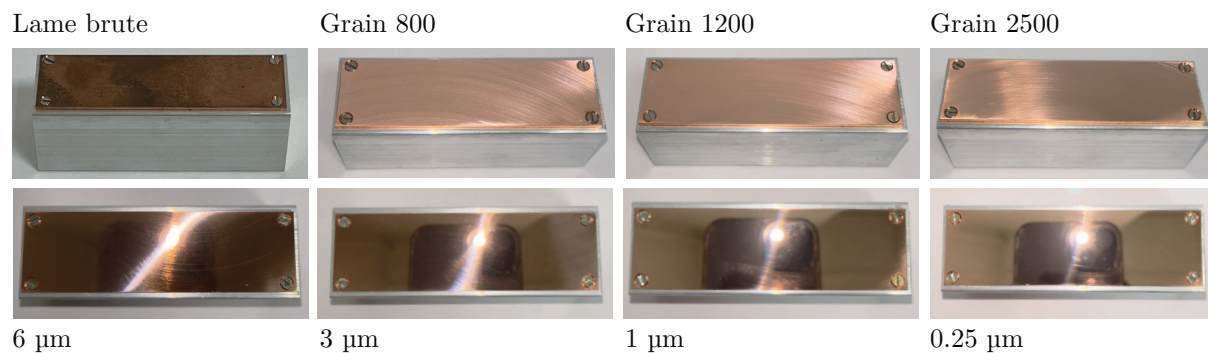


FIGURE 3.17 – Polissage des lames de cuivre : en haut, la gamme de pré-polissage (grains 800 à 2500), en bas la gamme de polissage (pâte diamantée 6 μm à 0.25 μm).

Le polissage réalisé, il faut alors préparer la lame pour la lithographie électronique. En effet, des débris résiduels peuvent rester après le polissage, pouvant gêner la lithographie (figure 3.20-b). Pour cela, on utilise tout d'abord un protocole similaire à celui développé pour le nettoyage de lames de verre et présenté dans le chapitre précédent. Ainsi on réalise successivement 4 bains à ultrasons de 5 minutes : le premier avec une solution à 2% en volume de neutracon (surfactant pH neutre) dans de l'eau distillée, et les trois suivants avec de l'eau distillée uniquement, servant à rincer la lame des restes éventuels de surfactant. Entre chaque bain à ultrasons, la lame est également rincée avec une pissette d'eau distillée avant d'être immergée en solution.

En parallèle, une solution à 0.5 mol/L d'acide chlorhydrique (HCl) dans de l'eau est réalisée. En effet, lors du nettoyage et de la lame de cuivre, une couche d'oxyde de cuivre se forme en surface (figure 3.20-c). Pour obtenir un substrat identique lors de chaque lithographie et assurer un résultat reproductible, il convient d'enlever cette couche d'oxyde de cuivre natif qui se forme lors du polissage et du nettoyage afin de déposer le PMMA sur un substrat le plus propre possible. Pour cela, on place la lame de cuivre dans la solution de HCl, et on réalise 2 min de bain à ultrasons. L'échantillon est ensuite sorti de la solution, rincé successivement dans un grand volume (typiquement 500 mL) d'eau distillée, puis avec une pissette d'eau distillée, afin de s'assurer de ne laisser aucune trace d'acide. Le substrat est immédiatement séché à l'air comprimé et placé sur un porte-échantillon pour le *spin-coating* (figure 3.20-d et e). Le porte échantillon a été usiné spécialement pour cette utilisation afin de s'assurer que les plaques de cuivre utilisées ne bougeraient pas lors du dépôt de la résine. Celui-ci est visible en figure 3.19. L'impact du HCl sur la couche d'oxyde de cuivre est présenté en figure 3.18 afin de fournir des repères visuels.

La résine PMMA utilisée pour nos lithographies est la résine commerciale ARP 672.045 de *microchem*. Elle est diluée à différents pourcentages massiques afin d'obtenir les épaisseurs de PMMA désirées. Pour



FIGURE 3.18 – Lame de cuivre après nettoyage passée à moitié dans une solution de HCl à 0.5 mM. On remarque que la zone encore oxydée apparaît orangée, là où l'autre est plus rose.

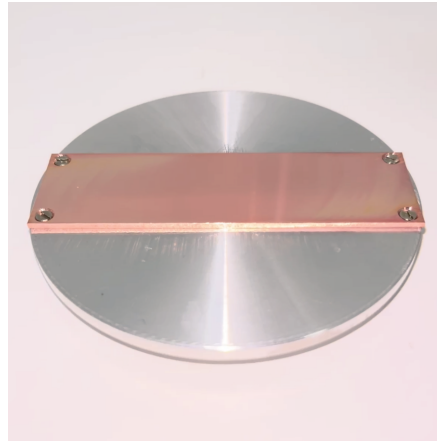


FIGURE 3.19 – Porte échantillon utilisé pour le dépôt de PMMA sur les lames de cuivre. La lame est vissée pour s'assurer qu'elle reste fixe lors du dépôt.

les essais réalisés ici, la résine diluée à 3% en masse est utilisée, pour une vitesse de 4000 tours/min, une accélération de 3000 tours/min/s et une durée de 30 s. Cela permet d'obtenir une épaisseur de PMMA d'environ 90 à 100 nm, idéale pour un dépôt de métal d'une trentaine de nanomètres. Les courbes obtenues pour les autres concentrations testées sont disponibles en annexe, figure A.1.

Suite au dépôt du PMMA, une étuve est préchauffée à 175°C et la lame préparée y est chauffée pendant 15 min. Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce recuit n'est pas idéal, et il vaudrait mieux faire un recuit plus long et à une température moins élevée (typiquement 150°C pendant une heure). Cela permettrait une meilleure relaxation des contraintes résiduelles de la couche de résine, une meilleure accroche du PMMA et une meilleure homogénéité de la surface. Cependant lors de nos essais, nous n'avons pas eu le temps de confirmer que le recuit à 150°C pendant une heure donnait les mêmes résultats de transfert que le recuit à 175°C pendant 15 min. Le recuit impacte beaucoup la lithographie électronique : plus le PMMA est recuit longtemps, plus le solvant restant du PMMA lors du *spin-coating* aura le temps de s'évaporer, menant ainsi à une meilleure résolution lors du développement. Par ailleurs, plus la température est basse, moins la couche supérieure du PMMA créera une croûte en surface, et par conséquent plus elle sera plane et homogène, rendant la lithographie plus facile à réaliser. Lors du recuit, une nouvelle étape d'oxydation a lieu à la surface du cuivre, menant à un changement de couleur (passant du rose pale à l'orange vif) et semble en accord avec les travaux de Aromaa et al.¹⁵⁰ Une comparaison de la lame avant et après recuit est présentée en figure 3.21. Suite au recuit, la lame est sortie de l'étuve et laissée à l'air afin de regagner la température ambiante. Le substrat ainsi préparé est alors prêt pour la lithographie électronique.

3.4.2 Fabrication de l'échantillon

Une fois la résine déposée sur la lame de cuivre, l'échantillon est mis sous vide pour réaliser une lithographie électronique. Les paramètres sont similaires à ceux utilisés dans le chapitre précédent. Une fois la lithographie réalisée, l'échantillon est développé dans un bain d'isopropanol et d'eau distillée (proportions 7 : 3), pendant 1 min 15 s. Puis l'échantillon est placé dans un évaporateur métallique, où l'on dépose de l'or. Les machines utilisées sont les mêmes que celles évoquées lors du chapitre 2.

Une fois l'évaporation faite, il convient de procéder à la fonctionnalisation des structures, afin de

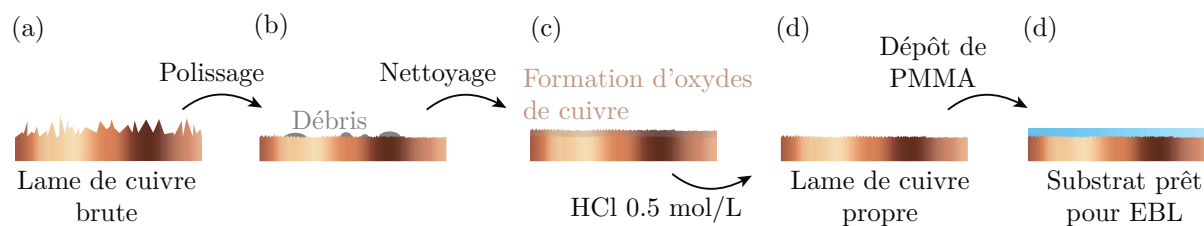


FIGURE 3.20 – Préparation d’une lame de cuivre pour la lithographie. (a) Lame brute, (b) lame polie, (c) nettoyage de la lame, (d) retrait de la couche d’oxyde, (e) dépôt du PMMA pour la lithographie électronique

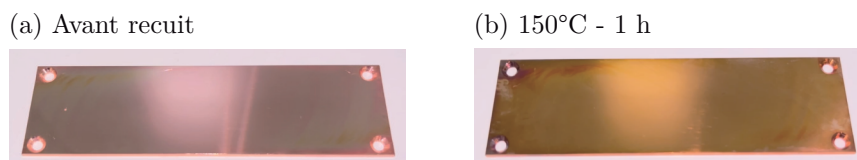


FIGURE 3.21 – Comparaison (a) avant recuit à l’étuve et (b) après recuit à 150°C pendant une heure. On remarque le changement de couleur caractéristique de la croissance d’une couche d’oxyde en surface.

s’assurer que les molécules déposées ne puissent pas accrocher au substrat de cuivre mais seulement aux structures. Ainsi l’échantillon est placé dans une cloche à vide, avec en son centre un bécquet contenant un morceau de papier cellulosique. On dépose alors 1 mL de MPTES pur sur le papier puis on referme la cloche (en pratique, dans la littérature, 100 μ L suffisent généralement à saturer la cloche, mais ne cherchant pas à obtenir une monocouche, nous avons préféré opter pour un plus grand volume pour s’assurer de la bonne fonctionnalisation). On fait le vide avec une pompe à palettes pendant 1 min afin d’obtenir une dépression d’environ -0.8 Torr, puis on laisse la cloche sous vide pour environ 18 h (généralement l’opération est effectuée sur une nuit).

La cloche est alors remise à pression ambiante et l’échantillon est alors sorti de celle-ci, puis rincé avec une pissette d’éthanol et séché immédiatement avec de l’air comprimé. Il est alors placé dans un bain d’acétone pour effectuer le *lift-off* (retrait de la couche de PMMA / or pour ne laisser que les particules). Au bout de quelques heures (typiquement 2 à 4 heures en fonction de la zone à décoller), le PMMA est retiré en créant un flux avec une pipette pasteur en solution. L’échantillon est alors brièvement passé dans un bain de toluène pour dissoudre tout reste de PMMA pouvant être encore présent sur le substrat (5 min) puis séché à l’air comprimé.

Immédiatement après cela, un moule de PTFE est placé sur la lame de cuivre, et maintenu avec des pinces à papier. Aucun adhésif n’est placé entre la lame de cuivre et le moule. En parallèle du PDMS est préparé avec un ratio de 1 : 10 (comme présenté dans le chapitre 2) puis coulé dans le moule. L’absence d’adhésif pour fixer le moule au substrat permet à une fine couche de PDMS de se glisser entre les deux, agissant lui-même comme un adhésif léger. L’ensemble est alors placé dans une étuve à 70°C pendant deux heures. Suite à la réticulation du PDMS, l’échantillon est sorti de l’étuve, refroidi à température ambiante, puis les pinces sont retirées. Il ne reste alors plus qu’à réaliser l’électrolyse pour transférer les structures sur le PDMS.

3.4.3 L’électrolyse

Afin de procéder au décollage contrôlé de l’éprouvette de PDMS de la lame de cuivre, une électrolyse est réalisée. Comme indiqué en partie 3.2, l’électrolyte utilisé ici est une solution à 5 mmol/L de persulfate de potassium dans l’eau. L’électrode négative est reliée à la lame de cuivre, et l’électrode positive à un fil de platine (permettant ainsi d’éviter la solubilisation du carbone). On applique ensuite une tension de -20 V sur le substrat de cuivre, que l’on ajuste afin d’obtenir un courant d’environ 50 mA au début de l’expérience. En effet, l’état de polissage, ou la propreté des électrodes et des contacts peut jouer sur l’intensité du courant. C’est cette intensité qui définit la cinétique de l’électrolyse, et ainsi la vitesse à laquelle le H_2 est produit. Elle augmente au fur et à mesure que la réaction a lieu, suite à la dissolution d’ions métalliques en solution, ainsi on obtient au bout de 7 heures de réaction environ une intensité de l’ordre de 120 mV. Le montage utilisé est présenté en figure 3.22.

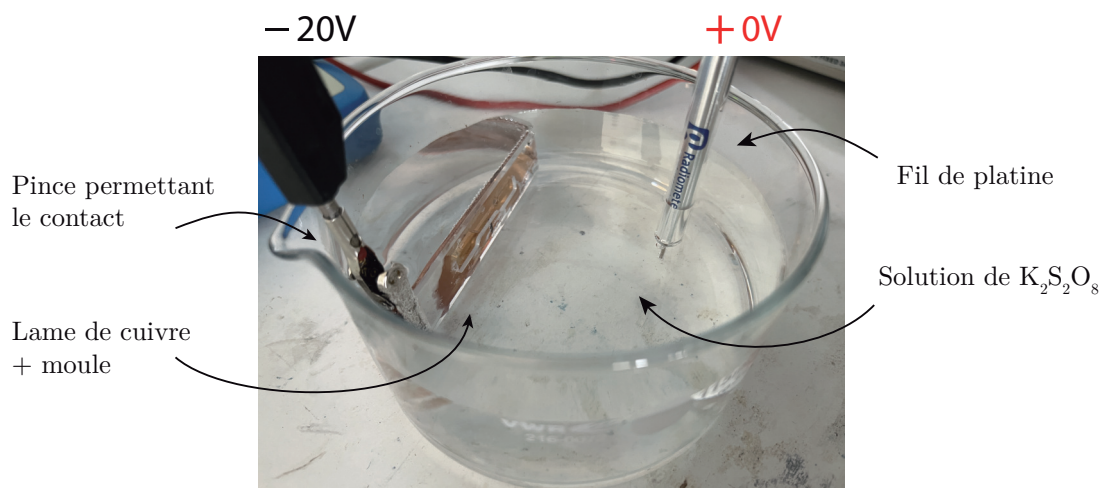


FIGURE 3.22 – Montage utilisé pour l'électrolyse. La photo met cependant en avant un moule en polycarbonate, étant l'un des matériaux évalués.

L'ensemble est alors laissé jusqu'au décollage total de l'échantillon (durée comprise généralement entre 7 et 18 heures). L'échantillon se détache généralement dans un premier temps par un coin, puis les bulles de H_2 se fraient un chemin le long de la surface de contact entre l'échantillon et le substrat. D'un échantillon à l'autre, on peut donc avoir des différences notables dans le temps nécessaire à finaliser cette étape. Le PTFE étant plus dense que l'électrolyte, on récupère alors l'échantillon dans le fond du cristalliseur. Il est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché, permettant enfin de détacher l'éprouvette de PDMS du moule. L'éprouvette ainsi fabriquée est ensuite caractérisée par des méthodes similaires à celles présentées en chapitre 2.

3.4.4 Limites actuelles du transfert

Avant de détailler les caractérisations effectuées pour analyser la qualité de ce nouveau protocole de transfert, il semble important d'en discuter quelques limites actuelles. Ce transfert a montré des résultats très satisfaisants comme nous pourrions le voir par la suite, semblables à ceux présentés au début de ce chapitre. Cependant il manque encore de robustesse. En effet, même si durant plusieurs mois, cette nouvelle technique a donné lieu à plusieurs échantillons concluants, dans diverses conditions (que ce soit l'état d'oxydation, le choix du moule ou encore niveau de vide lors de la fonctionnalisation), à l'heure actuelle, le transfert ne donne pas de résultats satisfaisants. Plusieurs pistes sont à l'étude, parmi lesquelles on retrouve notamment la qualité des réactifs : plusieurs essais nous ont amené à penser que le PDMS ou l'électrolyte que nous utilisons pourraient avoir été contaminés. De nouveaux tests sont en cours, mais n'ont malheureusement pas pu donner lieu à des conclusions pouvant être intégrées à ce manuscrit. Cependant, la prochaine section visera malgré tout à présenter les résultats des caractérisations effectués sur les échantillons réussis, obtenus grâce aux paramètres indiqués dans cette section.

3.5 Caractérisation des structures transférées

Comme nous l'avons évoqué, les résultats qui vont être présentés par la suite ont été obtenus en suivant les paramètres de la section 3.4. Plusieurs études ont été réalisées, notamment par imagerie optique, permettant d'avoir une idée du taux de transfert des structures, par MEB pour étudier la qualité du transfert à l'échelle nanométrique (taux de recouvrement) ou encore à l'AFM pour analyser la qualité de la gravure.

3.5.1 Imagerie optique et taux de transfert

A l'image de l'étude réalisée dans le chapitre précédent, une analyse de la diffusion des particules en imagerie optique de champ sombre a également été effectuée. À nouveau cela permet d'estimer le taux de transfert des particules, qui avoisine en moyenne les 90%, contre 70% pour la technique présentée dans le chapitre précédent. Quelques structures se détachent ou se déplacent, mais cela reste bien plus

épisode qu'avec le transfert par gravure chimique. En effet, ici aucun démoulage n'est nécessaire, et l'impact mécanique de l'opérateur est bien plus faible, et se résume à la manipulation délicate de l'échantillon lors de la mise en place de l'électrolyse. Il n'est plus nécessaire de défaire le moule avant transfert, évitant ainsi les déplacements de nanoparticules. Afin de mieux visualiser les taux de transferts typiques qui découlent de cette nouvelle technique, quelques images au microscope optique en champ sombre, issues de différents échantillons, sont visibles en figure 3.23

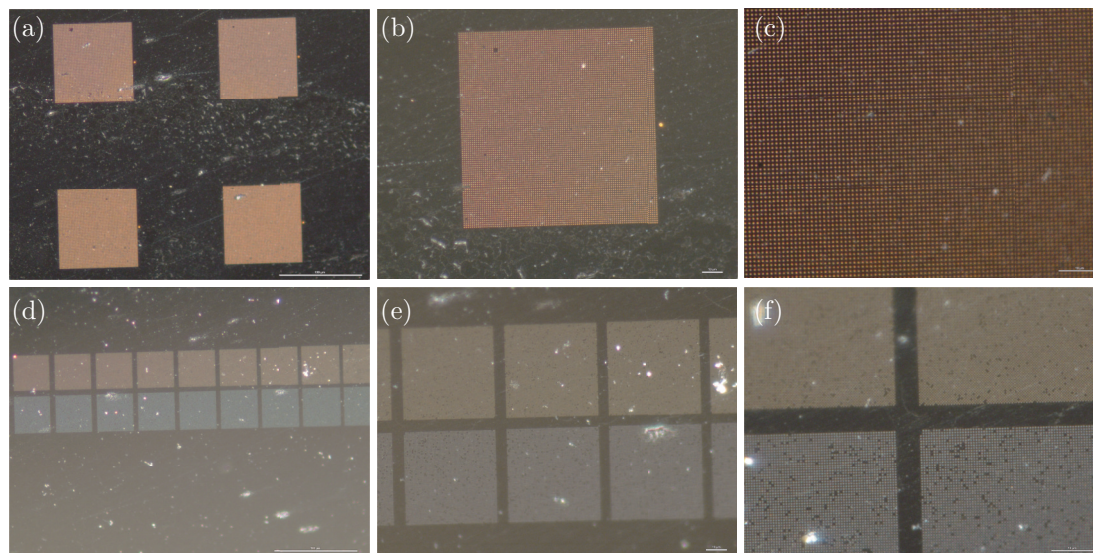


FIGURE 3.23 – Images obtenues par microscopie optique en champ sombre. (a), (b), et (c) Réseaux de dimères, grossissements respectifs x20, x50 et x100. (d), (e) et (f) Réseaux de croix, grossissements respectifs x20, x50 et x100. La taille d'un réseau est de 50 μm x 50 μm .

Ces images mettent en avant une amélioration significative du taux de transfert par rapport à la première technique présentée mais ne donne pas d'information sur la qualité du transfert à l'échelle nanométrique : les particules transférées sont-elles similaires à celles lithographiées sur le substrat d'origine ? Y a-t-il eu une rotation ou une translation de ces particules ? Pour répondre à ces questions, deux études ont été faites : la première est une étude statistique permettant d'avoir une idée quantitative de la qualité du transfert (étude similaire au chapitre précédent avec distribution des gaps, et rotation de dimères). La deuxième est une étude plus qualitative, et vise à montrer la capacité à fabriquer des structures complexes sur substrat souple, et consiste en une comparaison des mesures optiques réalisées sur des échantillons produits à partir de chacune des deux techniques, et sera présentée dans le prochain chapitre.

3.5.2 Imagerie MEB et taux de recouvrement

Comme nous venons de l'évoquer, dans cette section nous réaliserons une étude à visée quantitative, au travers de caractérisations statistiques issues d'images MEB. Les structures considérées pour cette étude sont des nœuds-papillon composées de deux triangles équilatéraux de 150 nm de côté avec une distance (gap) pointe à pointe théorique de 30 nm. La figure 3.24 permet de visualiser un échantillon type sur lequel les mesures de distribution ont été réalisées.

Ces images MEB mettent en avant la qualité du transfert réalisé : toutes les structures semblent avoir conservé leur disposition d'origine, les gaps et les angles semblent beaucoup plus proches de ceux obtenus sur le substrat initial que lors de l'utilisation du transfert par gravure chimique d'une couche sacrificielle. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures de taille de gap et d'angles ont été réalisées. Pour cela, des images en gros plan des structures ont été prises, similaires à celle présentée en figure 3.24 - c, avec pour objectif d'être plus précis lors des mesures que sur une image en champ large. Les résultats, ordonnés par classe sont présentés en figure 3.25.

On remarque ainsi une nette amélioration de la dispersion des angles et des gaps. En effet, le gap moyen est de 40.4 nm, avec un écart-type de 10.4 nm (contre 42.4 nm avec un écart-type de 39.0 nm pour la technique précédente) et l'angle moyen est de 2.4° avec un écart-type de 1.8° (contre 4.1° avec un

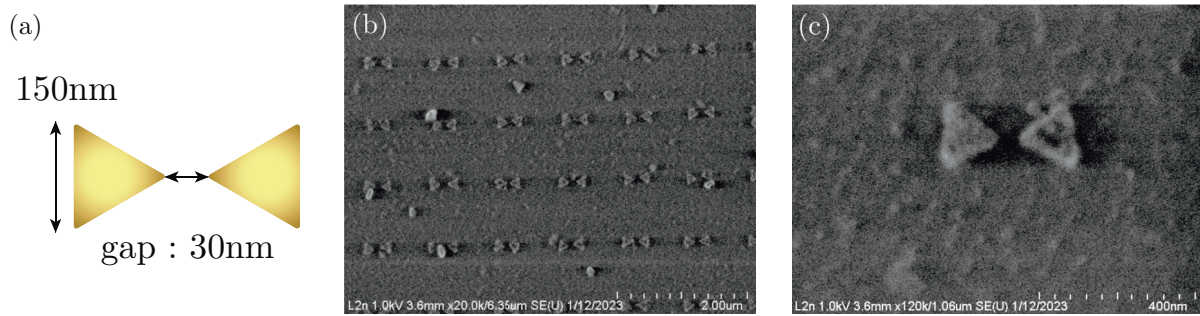


FIGURE 3.24 – (a) Représentation schématique de la structure considérée. (b) et (c) Images MEB sur PDMS d'un échantillon après transfert. On remarque que la majeure partie des structures transférées a conservé son aspect après transfert

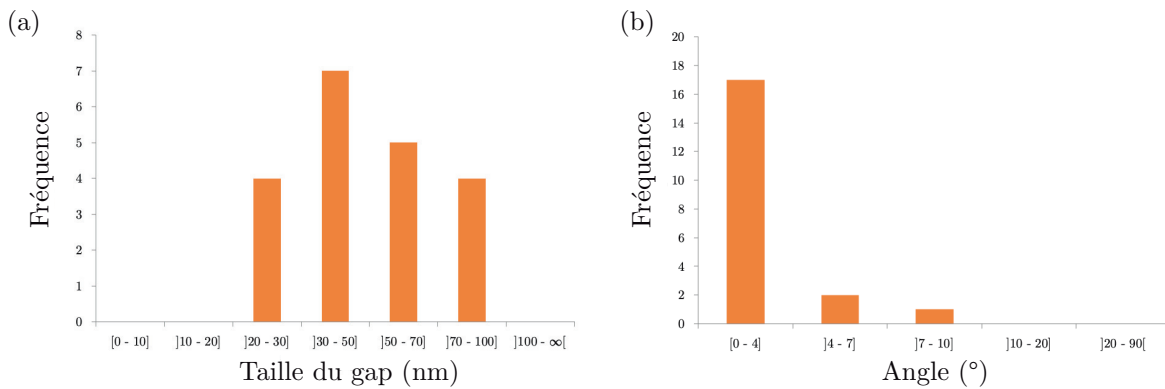


FIGURE 3.25 – (a) Dispersion des gaps et (b) des angles de rotation de dimères en forme de nœud-papillon.

écart-type de 3.8°). À noter que le gap de 40 nm est similaire à celui des structures avant transfert, bien que la consigne lors du design de la lithographie ait été fixée à 30 nm. On peut donc en conclure que cette deuxième technique de transfert est également plus précise à l'échelle nanométrique. Pour compléter ces caractérisations, des mesures AFM ont été réalisées après gravure par RIE et sont présentées ci-après.

3.5.3 Mesures AFM et gravure par RIE

De la même manière que dans le chapitre précédent, l'échantillon a été gravé pour pouvoir réaliser des mesures d'extinction en traction, afin de permettre aux particules encore enterrées dans le PDMS de se déplacer librement. Avec les paramètres évoqués précédemment (notamment le choix des gaz de gravure), nous nous sommes aperçus que les structures semblaient avoir été détériorées, notamment les flancs des structures. La figure 3.26 présente un exemple de détérioration typique.

Pour cela une étude complémentaire a été faite par Kévin Kim, doctorant au L2n, afin de trouver de nouveaux paramètres permettant de graver le PDMS sans détériorer l'or. Celle-ci repose sur les travaux de Chen et al.¹⁵⁴ Les paramètres retenus sont les suivants : un mélange de tétrafluorure de carbone (CF_4) et de dioxygène (O_2) est réalisé. Les débits respectifs sont fixés à 15 sccm pour le CF_4 et 9 sccm pour le O_2 . La pression des gaz injectés est de 50 mTorr et la puissance appliquée est de 100 W.

Pour confirmer la gravure du PDMS, des mesures AFM ont été réalisées sur les échantillons gravés. Ces mesures sont disponibles en figure 3.27. Sur l'image obtenue en figure 3.27-a, contrairement aux échantillons analysés dans le chapitre précédent (figure 2.20), on remarque notamment que les structures ne semblent pas s'être déplacées (aucun trou n'est visible à proximité des structures). Sur la figure 3.27-b et c, on peut voir respectivement un dimère unique et l'extraction d'un profil de topographie (symbolisé par un trait blanc sur l'image 3.27-b). Sur le profil, on note une hauteur moyenne d'environ 60 nm de haut. Le substrat (ligne de base du profil topographique) semble être à 20 nm de haut. La hauteur relative (écart entre point le plus haut et la ligne de base) est d'une quarantaine de nanomètres, correspondant à la hauteur gravée. En effet bien que les structures fassent 30 nm de haut, on cherche à les déterrer et les surélever d'une dizaine de nanomètres. En effet, comme nous avons pu le montrer dans le chapitre

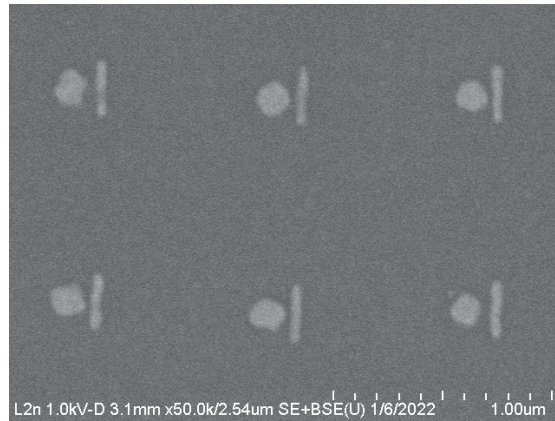


FIGURE 3.26 – Structures détériorées par la gravure RIE, analysées au MEB. On remarque notamment les bords qui sont déformés

précédent, cela permet un meilleur déplacement des structures lors d'essais de traction. Les images MEB correspondantes (figure 3.24) semblent montrer que la gravure n'impacte pas la géométrie des structures, on peut donc conclure que ce nouveau mélange de gaz grave correctement le PDMS sans détériorer les particules d'or.

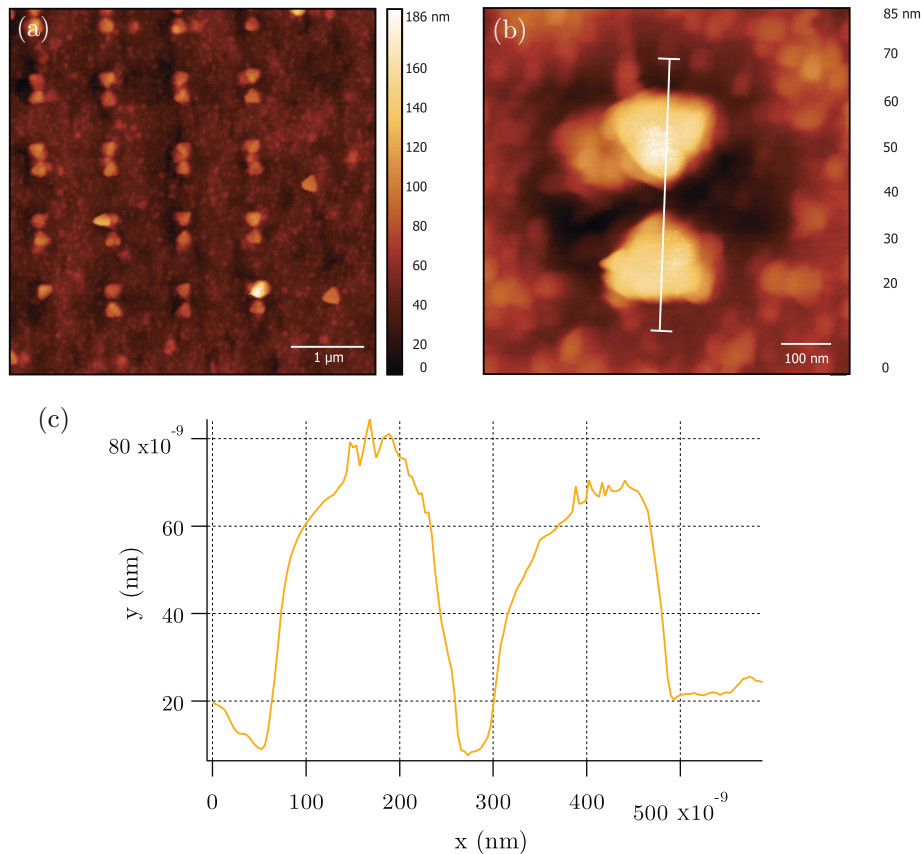


FIGURE 3.27 – (a) Image AFM grand champ de structures en nœuds-papillon. On note qu’aucun trou n’est présent au voisinage des structures et qu’elles ne semblent pas s’être déplacées. (b) Image d’un dimère unique, et plan de coupe pour l’extraction du profil de hauteur (en blanc). (c) Profil de hauteur extrait. On note que la gravure est de l’ordre d’une cinquantaine de nanomètres.

3.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons pu présenter une nouvelle technique de fabrication de nanoparticules sur substrat flexible. Contrairement à la première technique présentée, reposant sur la gravure chimique d’une couche sacrificielle, celle-ci utilise l’électrochimie : une action mécanique et une action chimique ont lieu conjointement afin de décoller le PDMS du substrat d’origine utilisé pour la lithographie. Nous avons présenté une nouvelle méthode de fonctionnalisation (en phase gaz sous vide), permettant de s’affranchir du solvant de fonctionnalisation, tout en donnant de bons résultats d’adhésion sur l’or. Enfin nous avons montré quelques résultats de caractérisations des échantillons obtenus, qui montrent une nette amélioration par rapport à la première voie de transfert présentée, notamment dans le cas de dimères à petit gaps.

Cependant, certains points restent encore à éclaircir, afin notamment d’améliorer la robustesse de la technique de transfert. En effet, les mécanismes d’adhésion des mercaptosilanes avec le PDMS à l’état visqueux sont encore à l’étude, et pourraient être la clé d’une qualité de transfert plus constante. Ainsi, plusieurs pistes d’exploration sont encore à l’étude pour améliorer cette technique, notamment :

1. L’impact des conditions d’expérience sur le transfert : jusqu’à présent, tous les échantillons réalisés l’ont été dans la période la plus sèche de l’année et il n’est pas rare de voir des expériences rater suite à des changements climatiques. Malgré tout, l’atmosphère contrôlée en salle blanche, et les résultats intermédiaires obtenus (notamment la mesure d’angle de contact) laissent à penser de prime abord que les problèmes de qualité de transfert n’y sont pas liés.
2. L’utilisation de réactifs récents : si l’on reprend les études présentées dans le chapitre précédent sur les inclusions dans les polymères siliconés industriels,^{137,138} on peut supposer que la liaison entre le MPTES et le PDMS se fait à l’aide d’inclusions de silice (équation 2.2). Un réactif neuf aurait

peut-être tendance à en avoir une plus grande quantité qu'une fin de flacon. Par ailleurs, l'hypothèse d'une contamination potentielle du réactif est toujours possible.

Suite à ces conclusions, nous avons centré l'étude autour de mesures optiques faites sur les échantillons réalisés via ces deux techniques. Cela nous permettra entre autre de comparer la qualité du transfert des propriétés plasmoniques des nanoparticules. Par ailleurs, pour compléter ce manuscrit, des cartographies seront effectuées par AFM *in situ* lors d'un essai de traction, ainsi que quelques résultats préliminaires sur le transfert d'autres matériaux tels que l'aluminium. Ce sera donc l'objet du quatrième chapitre.

Chapitre 4

Transfert des propriétés plasmoniques et étude *in situ* en traction

Sommaire

4.1 Spectroscopie d’extinction et limites de chaque technique	97
4.1.1 Échantillons obtenus par gravure chimique d’une couche sacrificielle	97
4.1.2 Échantillons obtenus par électrolyse sur substrat de cuivre	101
4.2 Mesures en traction	104
4.2.1 Déformation micrométrique des réseaux	105
4.2.2 Déformation nanométrique du gap d’un dimère	106
4.3 Mesures AFM <i>in situ</i> sur un dimère unique et viscoélasticité	107
4.4 Vers un transfert de nanostructures d’aluminium	109
4.5 Conclusions et perspectives	111

Dans ce dernier chapitre, nous allons focaliser l’étude sur le transfert des propriétés plasmoniques des nanoparticules du substrat solide vers le PDMS. Pour cela nous avons réalisé une série de spectres d’extinction avec le montage présenté en chapitre 1. Ces mesures ont pour objectif de nous donner une indication sur la qualité du transfert, mais également de mettre en avant les limites de chaque technique et de nous donner des clés de compréhension de la physique en jeu. Nous étudierons ensuite le déplacement d’un dimère unique, et la déformation d’un réseau de nanoparticules, afin de répondre à la problématique suivante :

"Comment se comporte la déformation d’un réseau de nanoparticules aux échelles macro, micro et nanoscopique ?"

4.1 Spectroscopie d’extinction et limites de chaque technique

Pour compléter l’étude de cette technique de transfert, des mesures de spectroscopie d’extinction ont été réalisées. Elles ont pour but de vérifier le transfert des propriétés optiques des nanoparticules vers le PDMS. Ces mesures sont réalisées sans déformation de l’échantillon. Une étude comparée de plusieurs structures transférées par la technique présentée en chapitre 2 (transfert par gravure d’une couche sacrificielle) a d’abord été réalisée. Nous verrons ainsi les limites optiques de cette technique.

4.1.1 Échantillons obtenus par gravure chimique d’une couche sacrificielle

Ici, nous avons étudié 3 types de structures : des dimères de cylindres, des bâtonnets, et des arbres de Cayley (voir figure 4.1). Les spectres sont réalisés à l’aide du montage présenté dans le chapitre 1. Dans les trois cas, les spectres d’extinction sont comparés sur le verre et le PDMS pour justifier de la qualité de la fabrication de l’échantillon (figure 4.2 pour les dimères de cylindres, figure 4.3 pour les bâtonnets et figure 4.4 pour les arbres de Cayley). On remarque que les spectres obtenus sont très similaires sur le verre et sur le PDMS.

Pour ces premiers échantillons, aucune gravure par RIE n’est encore réalisée, les structures sont donc encore enterrées dans le PDMS. On note également sur les trois figures (4.2, 4.3 et 4.4) un *blueshift* des

pics de résonance des structures en passant du verre au PDMS (d'environ 50 nm ici), qui est lié à la variation d'indice du milieu. On passe ici d'un indice de 1.4 sur le PDMS (structures enterrées) à un indice hybride air-verre. Pour rappel, l'indice de réfraction du verre sur cette plage de longueurs d'ondes est de 1.5 environ. On peut donc en conclure que l'indice effectif du milieu environnant air-verre est compris entre 1 et 1.4.

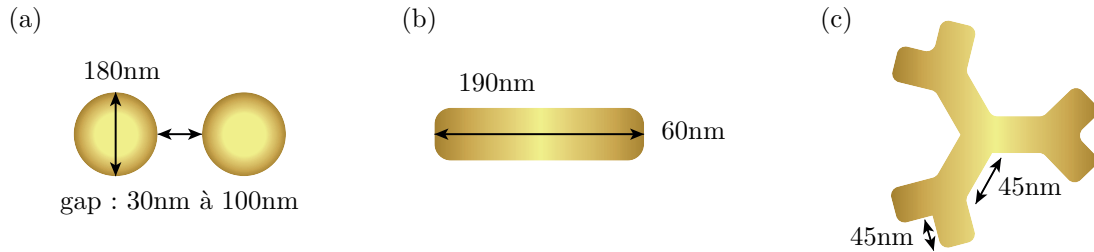


FIGURE 4.1 – Structures utilisées pour l'étude du transfert sur le PDMS. La hauteur des structures est fixée à 30 nm. (a) Dimères de cylindres, (b) bâtonnets (ou *rods*) et (c) arbres de Cayley.

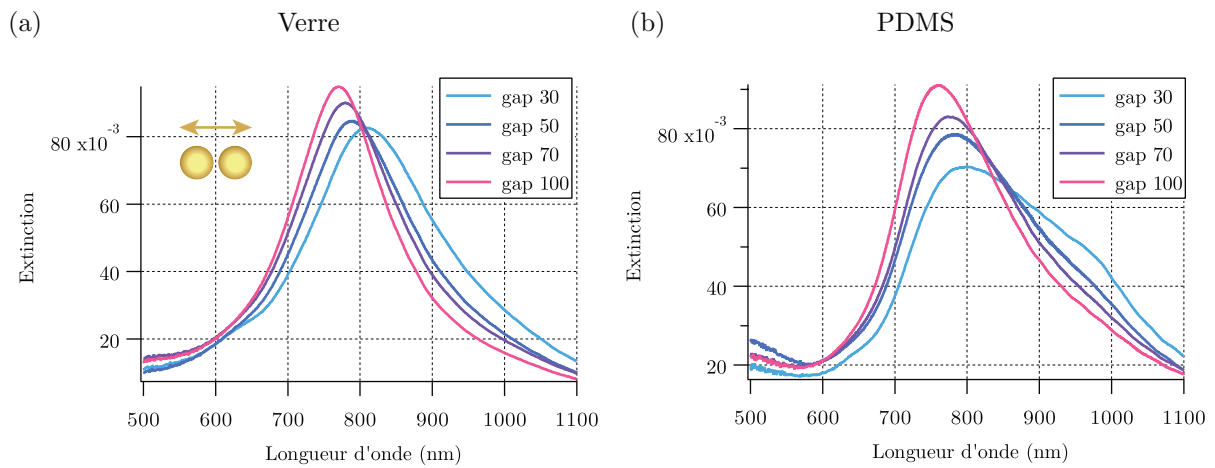


FIGURE 4.2 – (a) Spectres d'extinction réalisés sur verre et (b) sur PDMS. Les structures étudiées sont des dimères de cylindres d'or (voir figure 4.1). La lumière incidente est polarisée dans l'axe du dimère, et la valeur du gap varie entre 30 nm et 100 nm

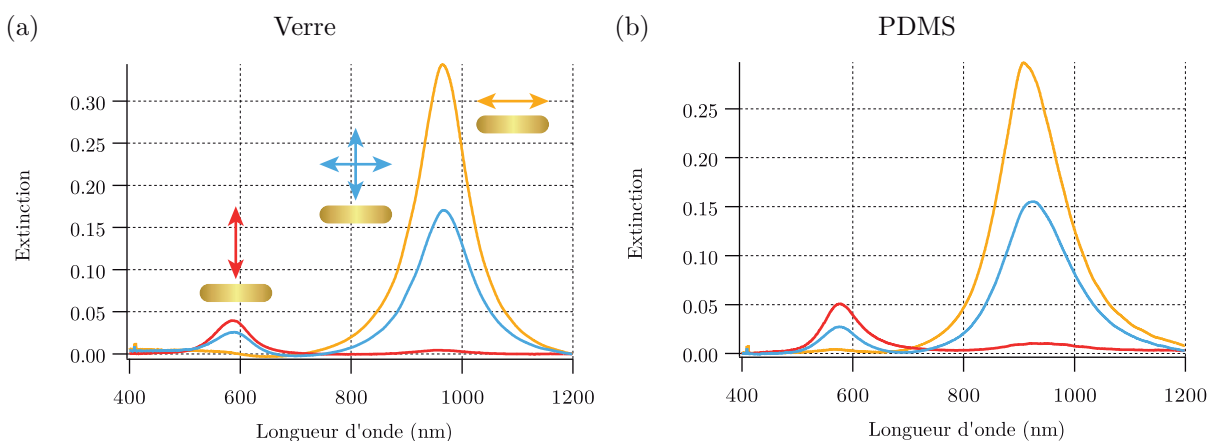


FIGURE 4.3 – (a) Spectres d'extinction réalisés sur verre et (b) sur PDMS. Les structures étudiées sont des bâtonnets d'or (voir figure 4.1). Trois spectres sont présentés ici en fonction de la polarisation de la lumière incidente : dans le sens de la longueur du bâtonnet (jaune), dans le sens de la largeur du bâtonnet (rouge), sans polarisation (bleu).

Ces spectres d'extinction permettant de comparer le signal sur verre et sur PDMS nous montrent bien que les propriétés optiques des nanoparticules ont été transférées. Pour compléter ces premiers résultats,

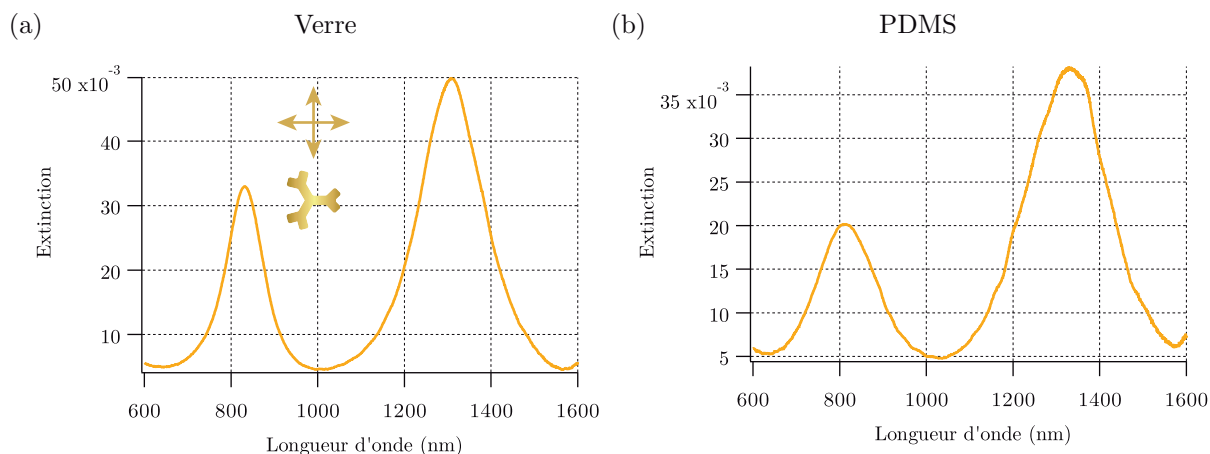


FIGURE 4.4 – (a) Spectres d'extinction réalisés sur verre et (b) sur PDMS. Les structures étudiées sont des arbres de Cayley d'or (voir figure 4.1). La lumière incidente n'est pas polarisée.

une gravure par RIE est effectuée sur deux des trois échantillons présentés précédemment (dimères de cylindres et sur les arbres de Cayley), et des spectres sont réalisés avant et après la gravure. Ils sont présentés en figures 4.5 et 4.6.

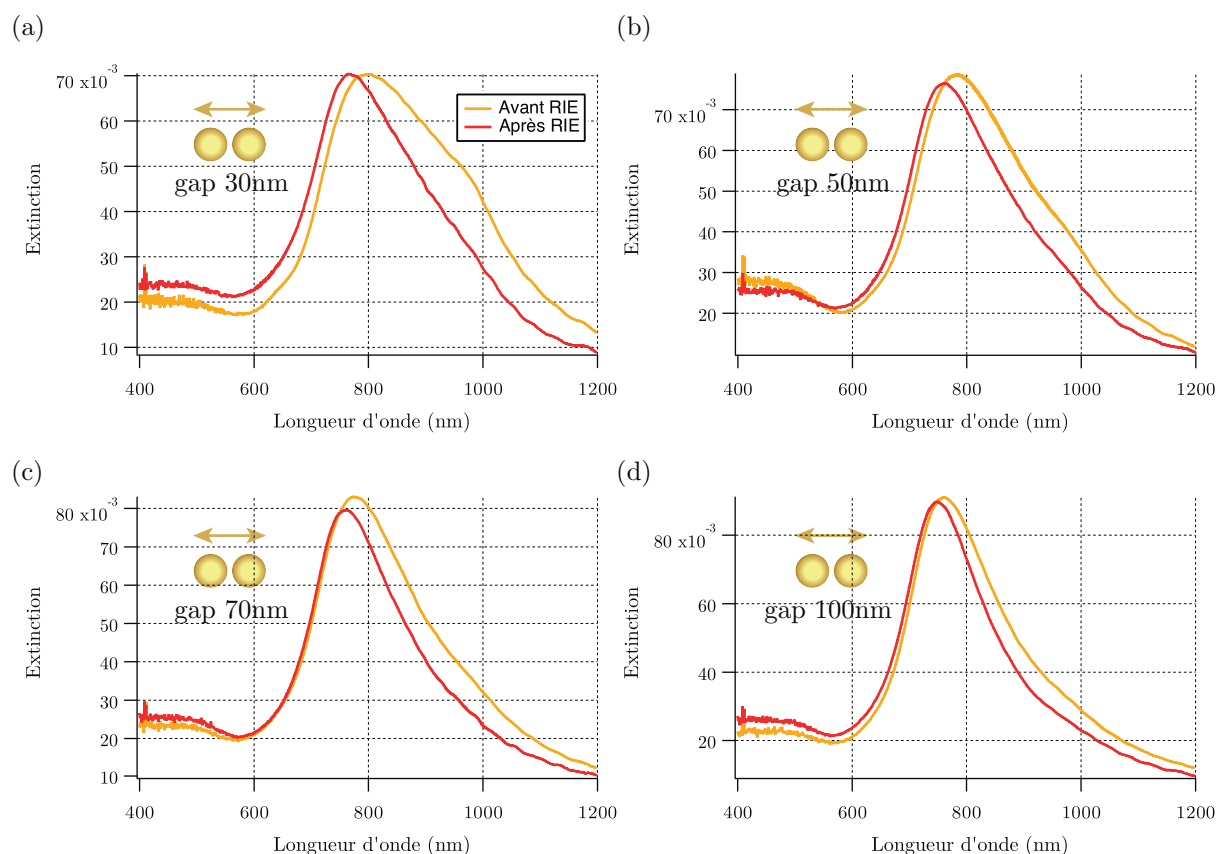


FIGURE 4.5 – Spectres de dimères de cylindres d'or de diamètre 180 nm sur PDMS avant et après gravure par RIE. Les gaps sont de (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 70 nm et (d) 100 nm.

Comme attendu, on remarque un *blueshift* de la position de résonance du pic lors de la gravure (d'une cinquantaine de nanomètres), correspondant à la diminution de l'indice de réfraction induite par l'air. En effet on passe cette fois-ci d'un milieu purement composé de PDMS (indice 1.4) à un milieu hybride PDMS-air (respectivement 1.4 et 1).

On remarque par ailleurs qu'un épaulement est présent (pic aux alentours de 1000 nm) pour les plus

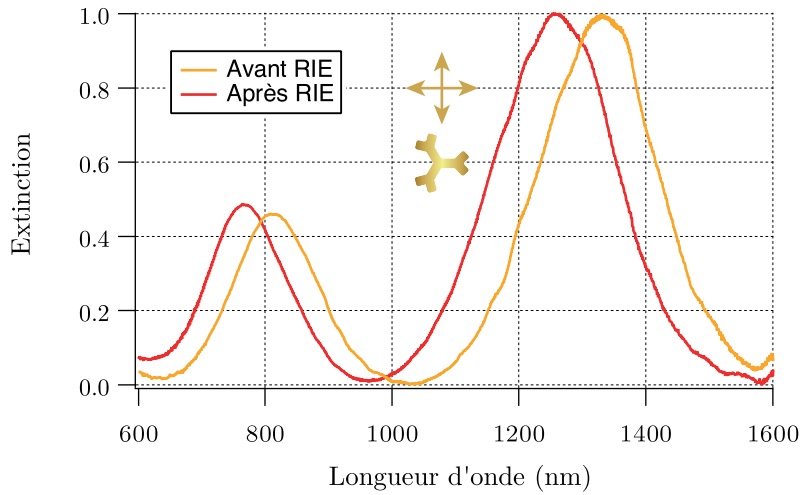


FIGURE 4.6 – Spectres d’arbres de Cayley en or sur PDMS avant et après gravure par RIE.

petits gaps (notamment 30 nm, figure 4.5-a). Ce double pic n’apparaît que sur le signal sur PDMS, et non sur celui sur verre (figure 4.2-a et b). Si l’on reprend la figure 4.5-a, on remarque également que ce deuxième pic tend à disparaître avec la gravure du PDMS par RIE. De plus, ce deuxième pic n’apparaît pas lors du calcul par FDTD. Ainsi tout laisse à penser qu’il est directement lié à la présence de PDMS entre les particules. Plusieurs pistes d’exploration sont possibles :

1. Bien que le PDMS soit connu pour être un polymère plutôt isolant (avec une conductivité de $4 \times 10^{13} \Omega m$), une explication possible pourrait être un transfert d’électrons entre les deux particules. Le PDMS dans le gap agirait ici comme un guide d’onde, facilitant ainsi le couplage entre les particules. Un deuxième pic apparaîtrait alors, correspondant à un mode hybride, proche d’un mode de bâtonnet de plus basse énergie. Une représentation sur PDMS et sur verre de ce que pourrait être ce phénomène est visible en figure 4.7 pour deux valeurs de gaps (30 nm en orange, 100 nm en rouge).

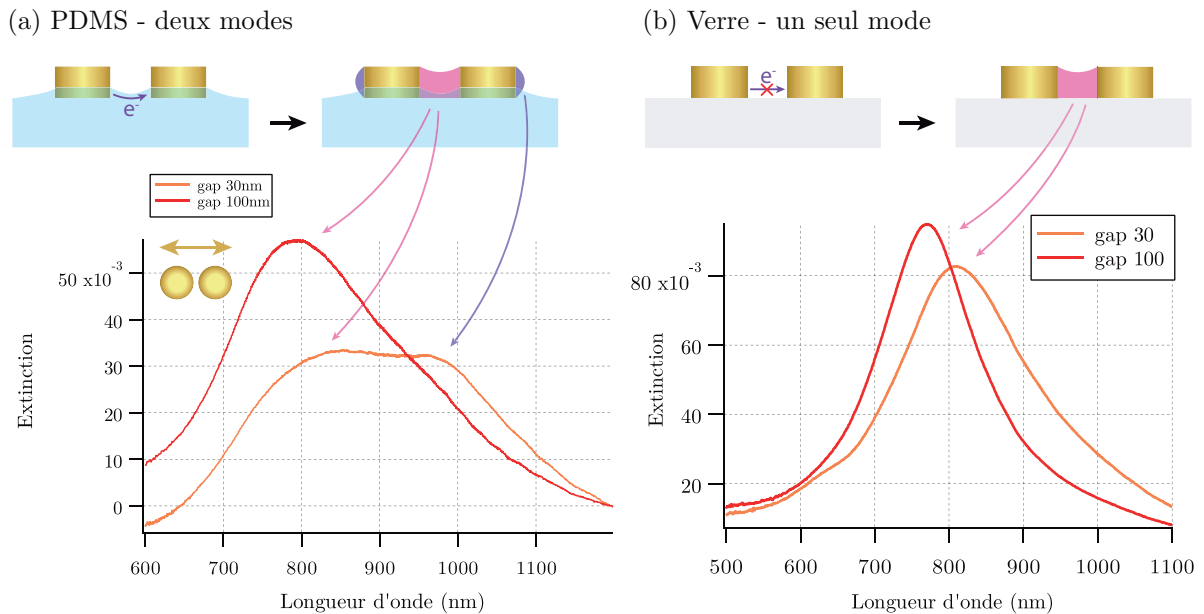


FIGURE 4.7 – Schéma de la propagation des électrons au milieu d’un gap entre des dimères cylindriques d’or (a) sur le PDMS et (b) sur le verre.

2. Une deuxième possibilité serait l’apparition d’un effet mécano-optique. Lorsque le PDMS est dopé (comme avec du graphène par exemple), il est possible de le rendre électrostrictif, c’est à dire que l’interaction avec le champ électrique force le PDMS à se contracter ou se dilater. Une possibilité

serait donc que le PDMS présent dans le gap se contracte localement à cause du champ électrique au voisinage du gap. Les particules se rapprocheraient donc, donnant lieu à l'apparition de deux pics convolués.

3. Une troisième possibilité serait une augmentation locale de l'indice de réfraction du PDMS sous l'effet du couplage entre les particules. Dans ce cas il serait possible de voir un deuxième mode apparaître à plus basse énergie, le pic principal à 810 nm correspondrait alors au mode dipolaire des particules.

Pour confirmer l'une ou l'autre de ces théories, il faudrait effectuer des analyses plus spécifiques que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de faire. Cependant, cet épaulement semble nous donner une indication précieuse sur la qualité de la gravure par RIE dans le gap.

Suite à ces mesures, et afin de mettre en avant les limites de la technique de transfert par gravure d'une couche sacrificielle, une quatrième structure a également été étudiée : un dimère bâtonnet-cylindre, visant à faire apparaître un mode non-résonnant (mode sombre) du bâtonnet.¹⁵⁵ Ce mode étant très sensible à la taille du gap, ces structures sont idéales pour étudier la déformation locale entre deux particules par spectroscopie d'extinction, et implique que la qualité du transfert soit excellente. En figure 4.8-a et b, on peut voir les résultats attendus par une simulation par éléments finis pour une structure unique, respectivement sur verre et sur PDMS après gravure. En comparaison, le résultat expérimental obtenu sur PDMS est présenté en figure 4.8-d. La structure considérée est présentée quant à elle en figure 4.9-c et mesure 30 nm de haut. On remarque sans aucun doute la différence entre le résultat attendu sur PDMS et le spectre d'extinction expérimental. Cet écart peut être expliqué par la plus grande dispersion des gaps liée à la qualité du transfert : cette dispersion mènerait à la convolution de plusieurs pics et il serait impossible d'obtenir une double résonance marquée comme on peut le voir sur les simulations. Par ailleurs, la structure étant sensible à la polarisation, il est également possible qu'une rotation des structures impacte sur la forme du signal.

Pour confirmer cette théorie, une lithographie sur verre a également été effectuée (toujours avec les mêmes paramètres de taille et de gap), et est visible en figure 4.8-c. Dans le cadre de la lithographie électronique sur verre, on s'affranchit de tout transfert, et la dispersion des gaps est par conséquent bien moins importante. Le résultat obtenu est très proche de ceux attendus en simulation (présentés en figure 4.8-a, à un décalage de la résonance près (que l'on peut probablement attribuer à un léger écart entre les tailles et gaps des structures expérimentales par rapport aux structures simulées). Ainsi tout mène à penser que cette technique de transfert n'est pas assez efficace pour fabriquer des structures nécessitant de petits gaps homogènes sur le PDMS.

Suite à ces conclusions, une seconde étude en spectroscopie d'extinction a également été faite sur des échantillons réalisés via un transfert par électrolyse, afin de comparer l'efficacité de ces deux techniques dans le transfert des propriétés plasmoniques sur le PDMS.

4.1.2 Échantillons obtenus par électrolyse sur substrat de cuivre

Pour caractériser optiquement cette deuxième technique de transfert, nous avons étudié 3 types de structures : des dimères de cylindres, des bâtonnets et la structure bâtonnet-cylindre présentée précédemment. Les dimensions des structures à l'étude sont présentées en figure 4.9.

Dans un premier temps, des dimères d'or cylindriques de 220 nm de diamètre ont été étudiés (voir figure 4.9-a). Le transfert a été réalisé via la technique par électrolyse menant aux spectres présentés en figure 4.10-a. À titre de comparaison, les résultats en figure 4.10-b correspondent à un transfert par gravure d'une couche sacrificielle (voir chapitre 2), pour des dimères de 180 nm de diamètre. On note que les dimères en figure 4.10-b présentent une résonance plus fine et plus intense que ceux en la figure 4.10-a, ainsi qu'un *redshift* de leurs pics. Cela est directement lié à la différence de taille des dimères étudiés entre les deux techniques.

Pour compléter ces mesures, des spectres d'extinction pour des gaps intermédiaires allant de 28 nm à 100 nm ont également été réalisés sur les dimères de cylindres transférés par électrolyse (figure 4.11). Là encore, on remarque bien un décalage d'environ 10 nm de la position du pic principal, tout en ayant un pic secondaire comme expliqué en figure 4.7 apparaissant pour les gaps inférieurs à 60 nm.

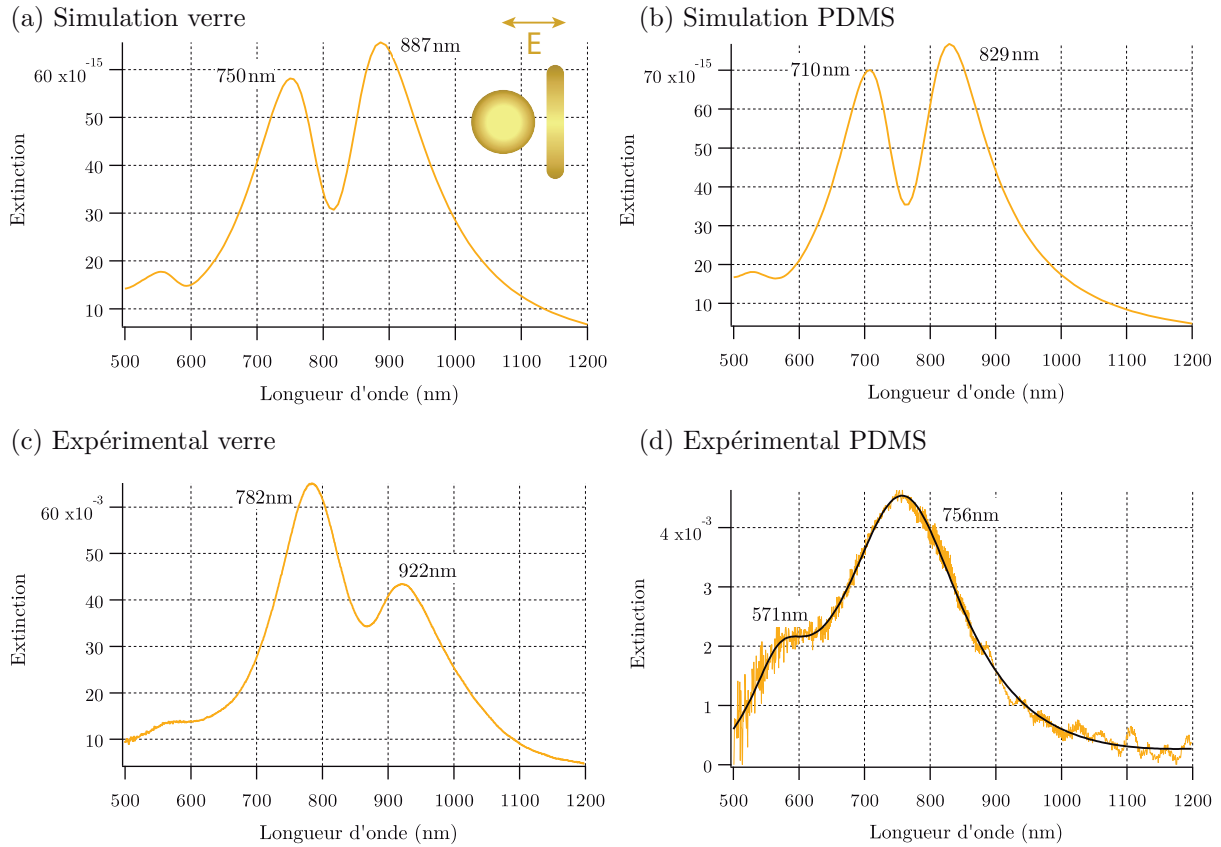


FIGURE 4.8 – (a) Simulations d’extinction d’un dimère unique sur verre et (b) sur PDMS, réalisées par Najat Ahmidayi, doctorante à l’Université de Lille. (c) Spectre d’extinction pour un réseau de structures sur verre (45 x 45 structures, avec un pas de 1 μm) et (d) transféré sur le PDMS. Pour l’ensemble des spectres, la polarisation est parallèle au mode de gap.

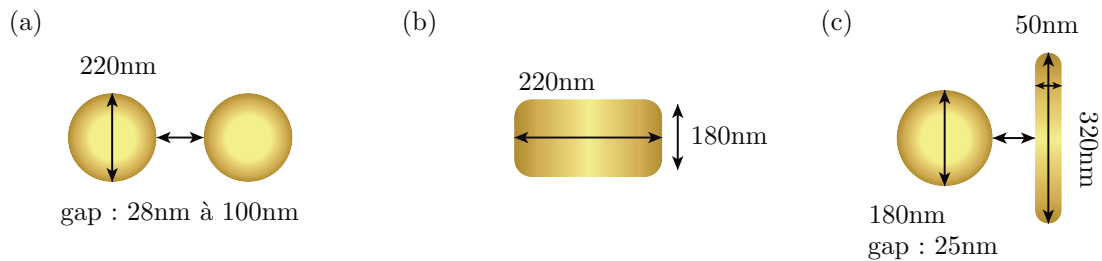


FIGURE 4.9 – Structures étudiées : (a) dimères de cylindres, (b) bâtonnets et (c) dimère bâtonnet-cylindre. L’épaisseur de dépôt d’or est de 30 nm.

Des mesures sur des bâtonnets sont présentées afin de montrer la dépendance à la polarisation du signal plasmonique des structures transférées. Ces mesures sont visibles en figure 4.12-a. Elles sont accompagnées d’images des réseaux prises par la caméra en parallèle des mesures optiques (figure 4.12-b). Ainsi on remarque que lorsque la polarisation est parallèle à la longueur du bâtonnet (courbe bleue, 0°), on obtient un pic unique intense à 990 nm. Lorsque la polarisation est transverse à la longueur du bâtonnet, on obtient un mode de plus faible intensité et à plus basse longueur d’onde, comme attendu (courbe jaune, 90°). Lorsque l’échantillon est éclairé en lumière non-polarisée, toutes les polarisations sont alors possibles, on a ainsi une amplitude proche de la moitié de l’amplitude initiale, d’après la loi de Malus : $I_{transmis} = I_0 \cdot \langle \cos^2\theta \rangle_{tous\ les\ angles} = I_0 \cdot \frac{1}{2}$. À nouveau, les résultats sont concluants, montrant bien la capacité de transférer des réseaux sensibles à la polarisation. Cependant de tels résultats diffèrent finalement assez peu de ceux obtenus via la technique de transfert par gravure d’une couche sacrificielle.

Ainsi, bien que cette nouvelle technique de transfert présente des avantages majeurs (temps de

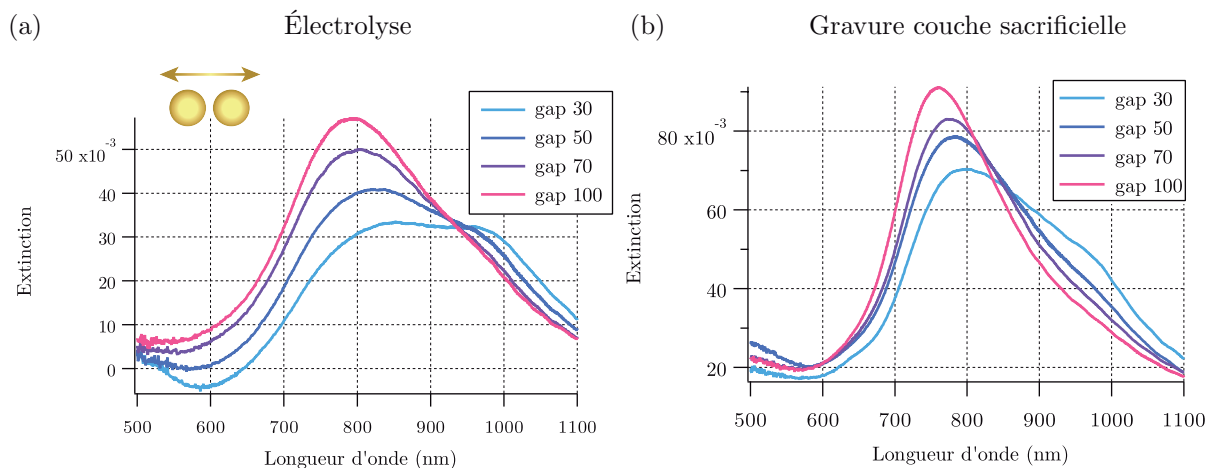


FIGURE 4.10 – Spectres d'extinction réalisés sur des dimères de cylindres d'or. (a) Transfert par électrolyse sur un substrat de cuivre, dimères de 220 nm de diamètre. (b) Transfert par gravure d'une couche sacrificielle, dimères de 180 nm de diamètre.

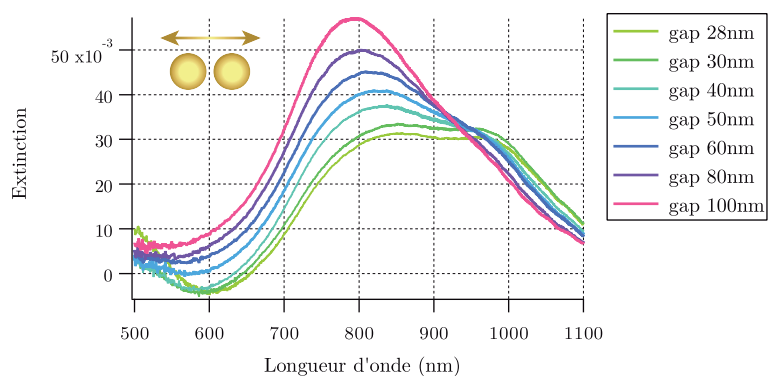


FIGURE 4.11 – Spectres d'extinction sur des dimères d'or cylindriques de 220 nm de diamètre, transférés par électrolyse.

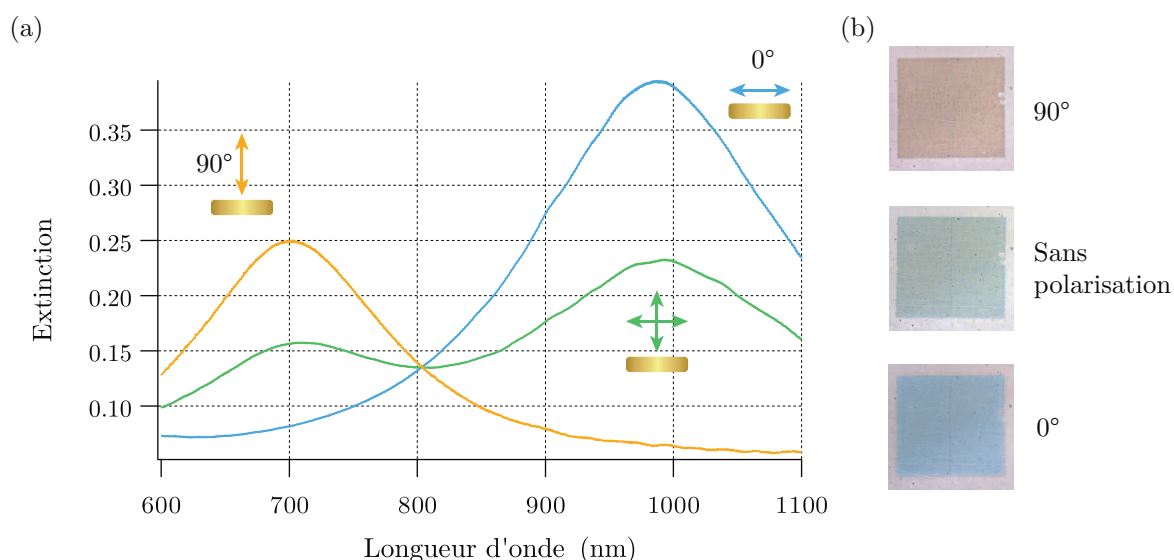


FIGURE 4.12 – (a) Spectres d'extinction sur des bâtonnets d'or transférés par électrolyse. (b) Visualisation des réseaux à la caméra lors des mesures.

transfert et reproductibilité notamment), il ne nous est pas encore possible de statuer sur l'amélioration de la qualité du transfert des propriétés optiques. En effet, les résultats obtenus sur des dimères d'or

cylindriques, ou sur les bâtonnets semblent proches de ceux obtenus auparavant avec le transfert par gravure d'une couche sacrificielle, y compris pour des gaps inférieurs à 50 nm. Ainsi nous avons décidé de recentrer une fois de plus notre étude sur les dimères "bâtonnet-cylindre" présentés en figure 4.9-c. En effet, ceux-ci étant très sensibles au mode de gap, ils représentent une structure idéale pour jauger de la qualité du transfert des propriétés plasmoniques. De plus, les résultats obtenus précédemment via un transfert sur PDMS par gravure n'ayant pas été très concluants, la comparaison des deux permettra de mieux jauger de la qualité du transfert. Les résultats obtenus pour ce type de structure sont présentés en figure 4.13.

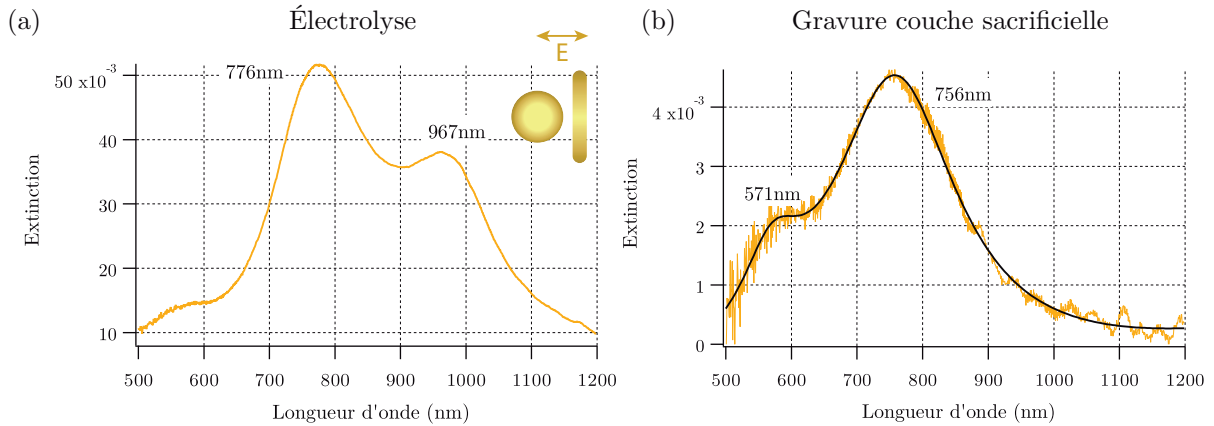


FIGURE 4.13 – Spectres d'extinction sur des dimères d'or de type "bâtonnet-cylindre". Les dimensions sont présentées en figure 4.9-c. (a) Spectres d'extinction obtenus par transfert par électrolyse. (b) Spectres d'extinction obtenus par transfert par gravure d'une couche sacrificielle.

Cette fois-ci, la qualité du transfert impacte grandement l'aspect du signal plasmonique. En figure 4.13-a, on peut voir le résultat obtenu par transfert par électrolyse, en comparaison avec celui par gravure d'une couche sacrificielle, présenté en figure 4.13-b. Bien que les pics des réponses plasmoniques ne soient pas tout à fait identiques aux simulations, l'aspect général des courbes semblent beaucoup plus proches de celles attendues et mesurées expérimentalement sur le verre (figure 4.8-c). Le décalage des pics plasmoniques peut être attribué à un écart entre les tailles réelles des nanoparticules et les dimensions simulées. On note cependant une bonne cohérence entre les mesures initiales sur verre et celles sur PDMS après transfert par électrolyse, à l'inverse de celles effectuées via la technique de transfert par gravure d'une couche sacrificielle. Ainsi ces dernières mesures permettent de mettre en avant la qualité supérieure de cette nouvelle technique de fabrication en matière de transfert de propriétés plasmoniques. Par la suite, nous avons effectué une série de mesures en traction pour analyser la sensibilité de la réponse plasmonique à la taille du gap, et ainsi fournir une information sur la déformation du gap à l'échelle nanométrique lors d'un essai de traction.

4.2 Mesures en traction

Comme nous venons de l'évoquer, les mesures suivantes ont été réalisées afin de mieux comprendre la déformation locale d'un gap à l'échelle nanométrique lors d'un essai de traction. Pour cela, une étude a été réalisée sur un réseau de dimères "bâtonnet-cylindre" de 20 x 20 particules. L'état initial est établi visuellement afin d'obtenir un échantillon perpendiculaire au plan d'illumination. En effet, lors de la fixation d'une éprouvette de PDMS sur la micro-machine de traction, le serrage des vis implique un fluage de l'éprouvette, et donc une déformation initiale. Il est alors nécessaire d'effectuer une traction préalable pour remettre l'échantillon à plat. Pour faciliter ce placement, des images sont réalisées en parallèle sur plusieurs réseaux, afin de s'assurer que leurs dimensions initiales restent inchangées (on vérifie ainsi que les réseaux restent bien carrés).


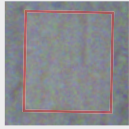
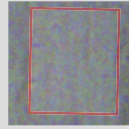
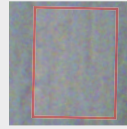
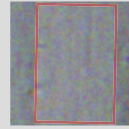
Deux informations sont alors accessibles lors de cet essai de traction : la déformation micrométrique des réseaux est mesurée à partir d'images réalisées avec la caméra servant au suivi optique. L'impact de la déformation mécanique à l'échelle du gap sur le signal plasmonique sera mesurée par spectroscopie d'extinction. Bien que le comportement du matériau soit connu à l'échelle macrométrique, qu'en est-il du comportement à l'échelle micro et nanométrique ? Est-ce qu'un pourcentage de déformation appliqué

à l'échelle macrométrique implique une déformation identiques aux autres échelles ? C'est à ces questions que nous tenteront de répondre.

4.2.1 Déformation micrométrique des réseaux

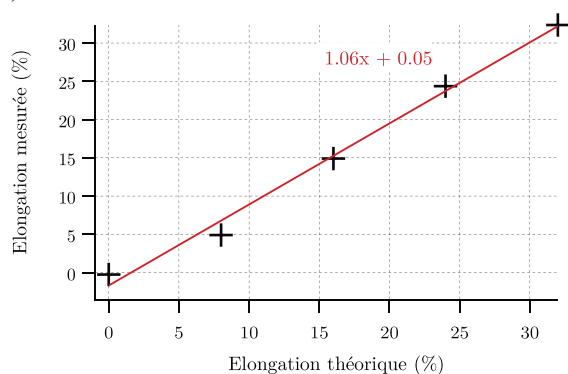
Dans un premier temps, des images ont été capturées lors du suivi réalisé par la caméra lors des mesures. Ces images sont présentées en figure 4.14-a. À l'aide du logiciel ImageJ, les images ont été traitées afin d'extraire pour chaque étape de déformation 10 mesures de longueur et de largeur du réseau. Ces mesures ont permis d'obtenir des pourcentages expérimentaux d'élongation et de compression des réseaux (également présentés en figure 4.14-a). Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'état initial des réseaux est établi visuellement ce qui explique la déformation minimale observée à $\varepsilon_{théorique} = 0\%$ (on obtient une élongation de -0.26% et une compression de 0.71%). Une comparaison graphique entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques attendues d'après les connaissances du matériau à l'échelle macroscopique est quant à elle présentée en figure 4.14-b. Ces mesures sont également accompagnées d'un fit linéaire afin de mettre en avant la corrélation entre les deux. On obtient un coefficient directeur proche de 1, ce qui indique que la déformation micrométrique est effectivement similaire à celle attendue à l'échelle macrométrique. De plus si l'on effectue la moyenne des rapports des mesures d'élongation et de compression, on obtient une valeur expérimentale du coefficient de poisson : $\nu_{expérimental} = 0.61$. La valeur théorique attendue de l'échelle macroscopique est de $\nu_{théorique} = 0.5$, ce qui semble en accord avec l'expérience à l'échelle micrométrique, compte-tenu de la précision des mesures effectuées (en effet la résolution et le contraste des images étant faible, il est difficile d'être précis dans les mesures).

(a)

Echelle macrométrique théorique					
Elongation théorique	0%	8%	16%	24%	32%
Compression théorique	0%	-4%	-8%	-12%	-16%
Images optiques					
Longueur	49.87 μm	52.45 μm	57.45 μm	62.18 μm	66.17 μm
Largeur	50.35 μm	47.21 μm	47.37 μm	43.89 μm	41.86 μm
Elongation mesurée	-0.26%	4.91%	14.91%	24.37%	32.35%
Compression mesurée	0.71%	-5.57%	-5.25%	-12.20%	-16.28%

Echelle micrométrique expérimentale

(b)



(c)

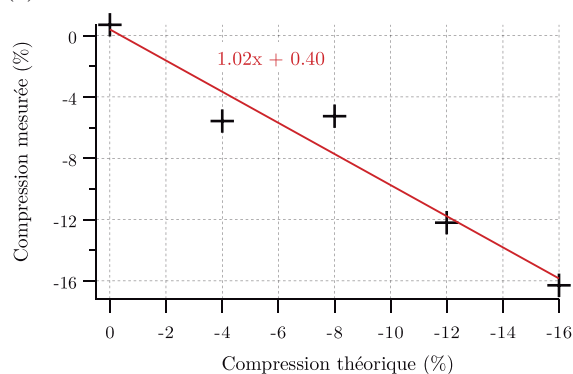


FIGURE 4.14 – (a) Images optiques d'un réseau lors d'un essai de traction et mesures de la taille du réseau correspondantes. (b) Représentations graphiques de l'élongation et de la compression des réseaux (en pourcentage de déformation). Une comparaison entre mesures expérimentales à l'échelle micrométrique et la déformation imposée à l'échelle macrométrique est présentée.

Ainsi ces premiers résultats nous permettent de confirmer le comportement du matériau à l'échelle

micrométrique, qui semble montrer des caractéristiques mécaniques similaires à celles de l'échelle macro-métrique.

4.2.2 Déformation nanométrique du gap d'un dimère

Dans cette seconde partie, des mesures de spectroscopie d'extinction ont permis de mettre en avant l'impact de la déformation mécanique sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules, une fois transférées sur le PDMS. Pour ce faire, des dimères "bâtonnet-cylindre" ont une fois de plus été étudiés. Cette fois-ci, un réseau unique correspondant à des particules séparées d'un gap de 25 nm est mesuré, tout au long d'un essai de traction. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.15. Le signal est moyenné sur l'ensemble du réseau de 20 x 20 dimères.

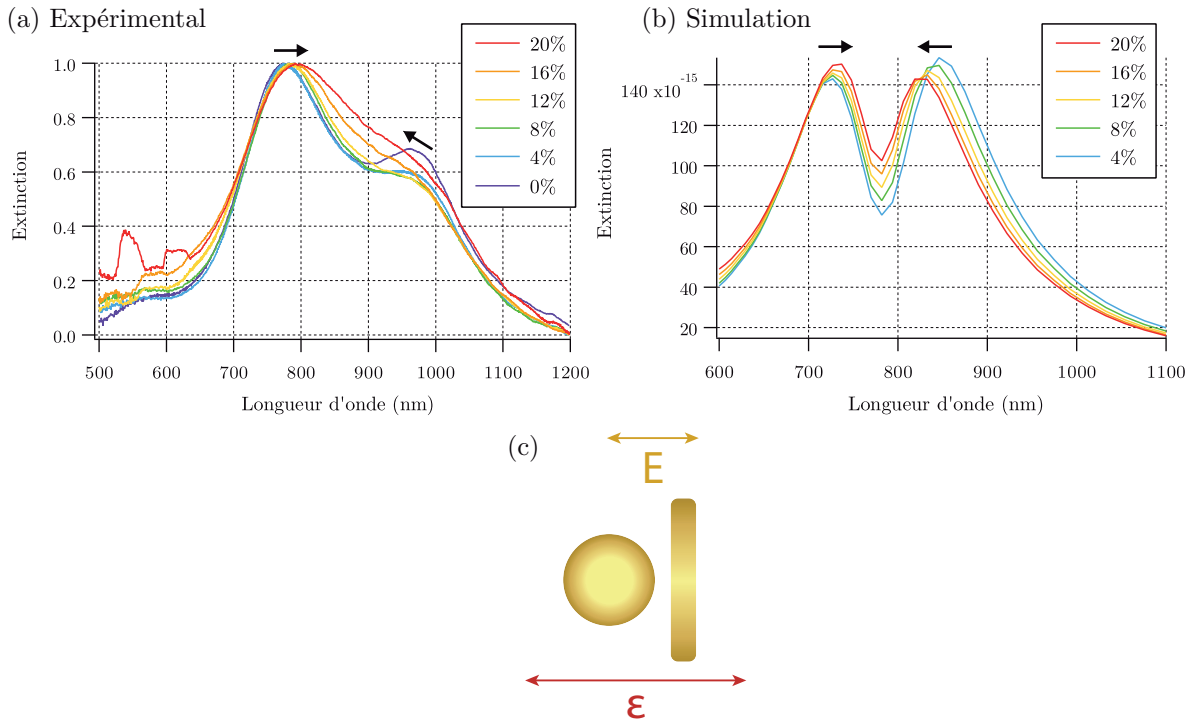


FIGURE 4.15 – (a) Spectres obtenus par spectroscopie d'extinction sur un réseau de dimères "bâtonnet-cylindre". Le gap initial (0%) est de 25 nm. L'éprouvette subit un essai de traction avec un pourcentage de déformation maximal de 20%. (b) Simulations opto-mécaniques réalisées par Najat Ahmidayi, d'un dimère similaire. Un comportement identique est à noter. (c) Structure étudiée, polarisation et sens de traction.

Comme on peut le voir sur la figure 4.15-a, la traction réalisée à l'échelle macrométrique impacte comme on pourrait l'attendre les propriétés plasmoniques des structures. Cette modulation du signal est directement liée à celle attendue pour une augmentation du gap entre deux particules, tout laisse donc à supposer une élongation du gap du dimère. Par ailleurs des spectres simulés par éléments finis sont également présentés en figure 4.15-b et correspondent aux spectres attendus suite à une déformation macrométrique imposée entre 4% et 20%. L'aspect général des courbes présentées semble similaire : on retrouve bien lors de la traction à un *redshift* du pic à 780 nm et à un *blueshift* du pic à 970 nm (figure 4.15-a). Par ailleurs, le creux central à 900 nm tend bien à disparaître avec la traction, comme on peut le retrouver dans la simulation figure 4.15-b à 790 nm. La différence d'aspect et de position des pics peut quand à elle être attribuée aux variations expérimentales de dimensions des structures, et à la dispersion des gaps restante. Il est alors intéressant de comparer la sensibilité de la réponse optique à la déformation. Si l'on s'intéresse au pic de plus basse énergie (qui semble avoir la plus grande résolution par le calcul), on trouve une sensibilité théorique de 0.8 nm/% et une sensibilité pratique de 0.95 nm/%. L'optimisation des structures et du transfert, ainsi qu'une étude avec une traction perpendiculaire au mode de gap permettraient sûrement d'augmenter la sensibilité de la réponse optique à la déformation. Cependant il reste important de noter que l'information fournie ici sur la relation optique et mécanique provient de l'échelle nanométrique ici, et non plus d'une échelle millimétrique comme dans le cas de jauges de

déformation (allant de la centaine de micromètres à plusieurs millimètres).

Ainsi ces mesures expérimentales nous ont amené à nous pencher plus en détail sur le comportement du gap à l'échelle nanométrique. En effet, les simulations visibles en figure 4.15-b ont mené à des variations de gap bien plus importantes que celles attendues par un simple calcul de déformation. Des images AFM ont alors été réalisées sur un dimère unique afin de confirmer le comportement nanométrique du gap lors d'un essai de traction.

4.3 Mesures AFM *in situ* sur un dimère unique et viscoélasticité

Les résultats optiques précédents ont permis de mettre en avant la déformation du gap entre deux nanoparticules lors d'un essai de traction. Cependant les gaps obtenus par simulation mécanique sont plus importants que ce que la déformation macrométrique prédit. Pour expliquer ce phénomène, des mesures AFM ont été réalisées en traction sur un échantillon composé de nœuds-papillon, pour faciliter la lecture de la mesure du gap. Pour cela une machine de traction calibrée et assistée par un contrôleur électronique a été développée. Un dimère unique est identifié, et une image de ce même dimère est prise pour chaque état de déformation. Ces résultats sont présentés en figure 4.17. Les images AFM sont présentées en figure 4.17-a, avec les dimensions des gaps bord à bord correspondantes. En figure 4.17-b une extraction de deux des profils utilisés pour la mesure des gaps est présentée, et correspond aux traits blancs de la figure 4.17-a.

L'hypothèse suivante est alors faite sur le déplacement des nanoparticules : le gap en PDMS peut se déformer, contrairement aux particules d'or que l'on considère indéformables. On calcule alors la déformation du centre d'une particule au centre de l'autre. Ainsi, pour une déformation donnée ε , avec un gap initial g_i , et une distance centre / bord d tel que présenté en figure 4.17-b, on aurait un gap théorique g_{th} :

$$g_{th} = \varepsilon \cdot (g_i + 2 \cdot d) - 2 \cdot d \quad (4.1)$$

En suivant cette hypothèse, on obtient les résultats présentés en figure 4.17-a, où l'élongation expérimentale mesurée à l'échelle nanométrique est comparée avec le pourcentage de déformation imposé à l'échelle macrométrique. On remarque alors que le déplacement centre à centre des particules semble être plus lent que ce que l'on s'attendrait à obtenir au vu de la déformation appliquée (on note un facteur de 0.8 entre les deux). Cela pourrait être lié à une relaxation du PDMS qui présenterait un comportement viscoélastique notable à l'échelle nanométrique. En effet, dans le cas d'un substrat flexible comme le PDMS, le temps de relaxation est considéré quasi-infini, le substrat se comporte comme un élastique pur, d'où le nom d'élastomère. Cependant les études permettant la détermination du temps de relaxation sont réalisées à des échelles micrométriques (voir millimétriques). À ces échelles et températures, le temps de relaxation est effectivement quasiment infini. Si l'on prend les travaux de Zhang et al.¹⁵⁶ on calcule un temps de relaxation à 20°C de l'ordre de 231 jours. À l'échelle nanométrique cependant, il convient de se demander si le PDMS se comporte toujours comme un élastique pur ou s'il présente un comportement visqueux. Pour tenter de répondre à cette question, nous avons réalisé plusieurs images consécutives sur un même dimère. L'intervalle de temps entre ces clichés correspond au temps d'acquisition, soit 256 s. Ces images sont présentées en figure 4.18.

La figure 4.18-a est la première image prise, et l'AFM a balayé la surface du bas vers le haut. La figure 4.18-b est prise ensuite, et balayée du haut vers le bas (prise de vue en continu). Les dimères se déplaçant du haut vers le bas, cela explique l'aspect contracté de la première image et dilaté de la seconde. On peut estimer la vitesse de déplacement en mesurant la distance entre le début de chaque dimère, qu'on corrigerait par un facteur d'aspect $F = \frac{d}{D} = 0.63$ comme indiqué en figure 4.18 pour compenser la déformation liée au sens de balayage. On obtient alors un déplacement de $198 \times 0.63 = 125$ nm en 256 s, soit une vitesse de 29 nm/min. Ce déplacement étant parallèle à l'axe de traction, on peut supposer qu'il soit attribué à un comportement visqueux du PDMS. En effet bien que son étude à l'échelle macrométrique donne lieu à des temps de relaxation quasi-infinis, à l'échelle nanométrique sa relaxation (et donc son comportement visqueux) semble apparaître, et se faire à des temps d'étude bien plus courts.

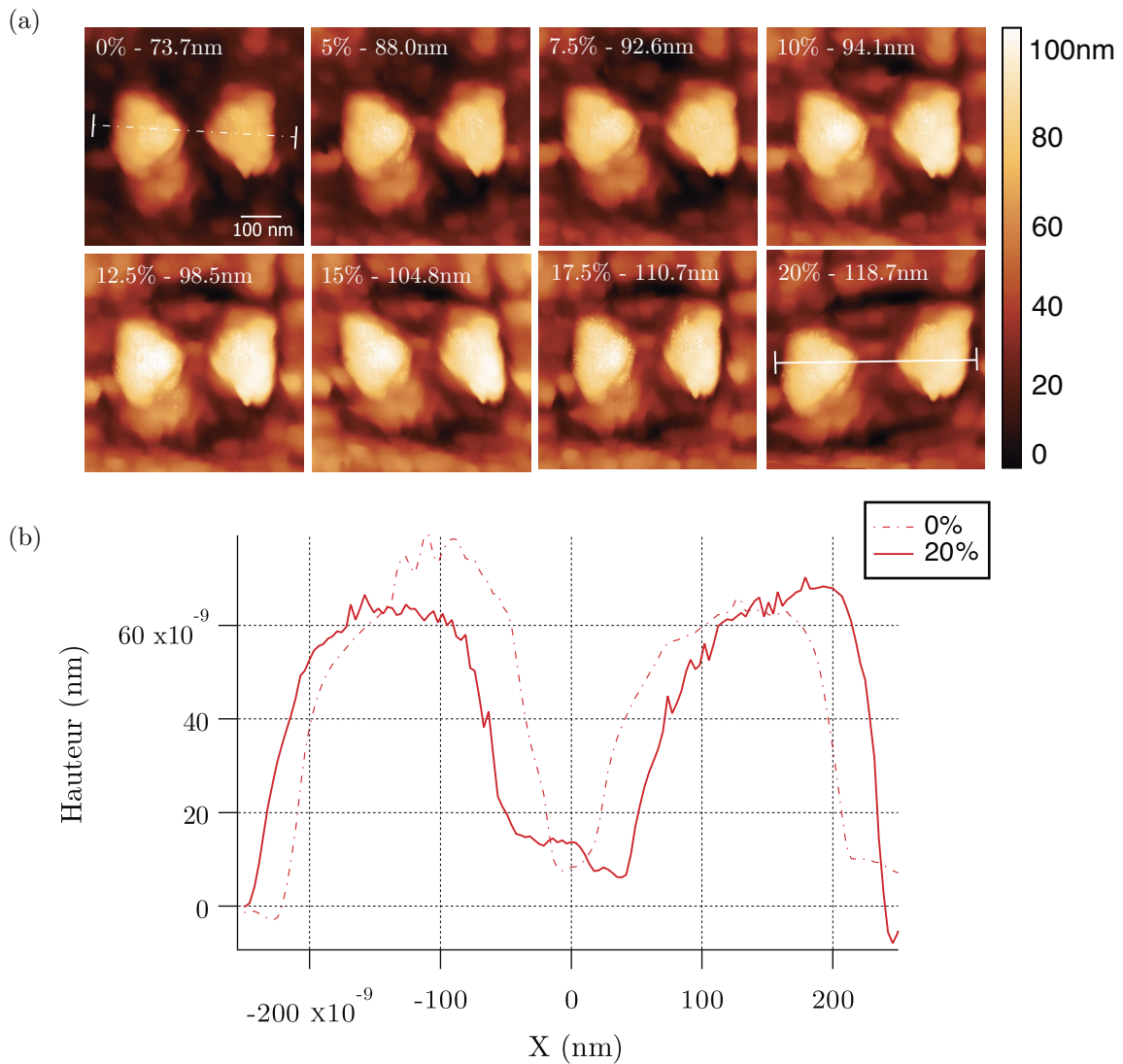


FIGURE 4.16 – Etude *in situ* sur un dimère unique en forme de nœud-papillon. Une déformation est imposée à l'échelle macrométrique, et la taille du gap est mesurée à l'échelle nanométrique. (a) Images AFM obtenues lors de l'essai de traction. (b) Extraction des profils au centre des particules à 0% et à 20%. Les profils sont moyennés sur 30 nm (traits perpendiculaires aux profils). Des profils similaires ont permis l'obtention des valeurs de gaps pour les autres états déformés.

Ainsi, au travers de cette analyse par microscopie AFM sur un dimère unique, nous avons confirmé les hypothèses réalisées suite aux simulations sur la déformation du gap entre deux particules, et nous avons mis en avant le comportement visqueux du PDMS à des temps d'études courts, à l'échelle nanométrique. Par la suite, nous avons tenté d'adapter les protocoles expérimentaux présentés dans ce manuscrit à d'autres matériaux. Ces résultats sont présentés dans la prochaine section, et permettront d'ouvrir notre sujet d'étude à de nouvelles perspectives.

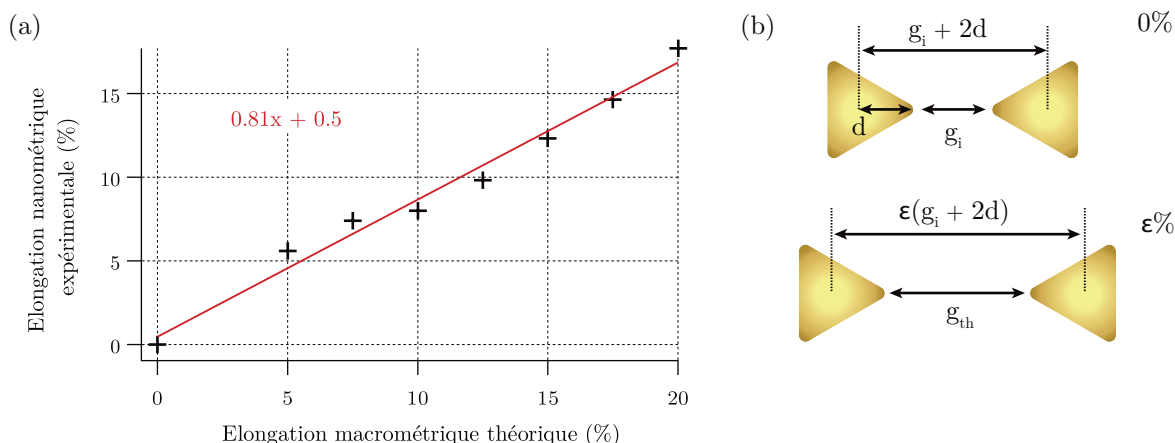


FIGURE 4.17 – (a) Comparaison des pourcentages de déformation obtenus par mesure de la taille du gap à l'échelle nanométrique et les pourcentages de déformation appliqués à l'échelle macrométrique. (b) Hypothèse réalisée pour le calcul des pourcentages de déformations à l'échelle nanométrique. L'or est ici considéré comme indéformable.

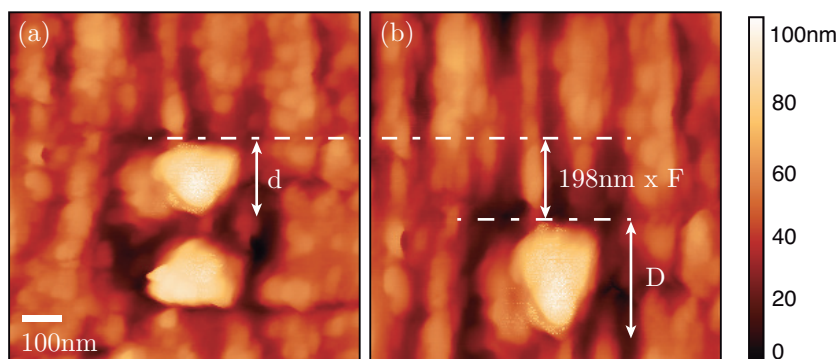


FIGURE 4.18 – Images AFM sur un dimère unique en forme de nœud-papillon. Les deux images sont prises à 256 secondes d'intervalle. (a) Image à $t = 256$ s, balayage de bas en haut. (b) Image à $t = 512$ s, balayage de haut en bas.

4.4 Vers un transfert de nanostructures d'aluminium

Suite à ces résultats concluants sur l'or, nous avons décidé d'essayer d'adapter cette nouvelle technique de transfert à d'autres matériaux, notamment l'aluminium. En effet, sans nécessité de graver de couche sacrificielle, il est désormais envisageable de transférer des nanoparticules en aluminium. Pour cela, le même protocole expérimental est mis en place que pour l'or, comme présenté dans le chapitre précédent, jusqu'à l'étape d'évaporation. On obtient ainsi des trous dans une couche de PMMA sur un substrat de cuivre poli, comme présenté en figure 4.19-a.

Par la suite une couche d'aluminium de 30 nm est déposée par évaporateur à faisceau d'électrons, suivi immédiatement d'un traitement au plasma O_2 (10 min) pour densifier la couche d'oxyde et éviter l'oxydation profonde¹⁵⁷ (figures 4.19-b et 4.19-c). On procède ensuite à une étape de fonctionnalisation, avec le même protocole que celui utilisé pour l'or, en utilisant une molécule différente, le 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE, voir figures 4.19-d et 4.20). Ses deux groupements silanes lui permettent une accroche à la fois au PDMS et à l'alumine. En effet, les silanes ont la capacité de se greffer aux oxydes.¹⁵⁸

Les étapes de fabrication qui suivent sont alors les mêmes que pour les nanoparticules d'or : on réalise un *lift-off* à l'acétone pendant 4h (figure 4.19-e), puis on utilise des pinces pour plaquer un moule en PTFE sur l'échantillon (figure 4.19-f). On coule et on recuit le PDMS ensuite (figure 4.19-g). Les pinces sont alors retirées (figure 4.19-h) et l'échantillon est placé dans un bain de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) pour pratiquer une électrolyse. Le mécanisme à l'œuvre est le même une fois encore. On obtient

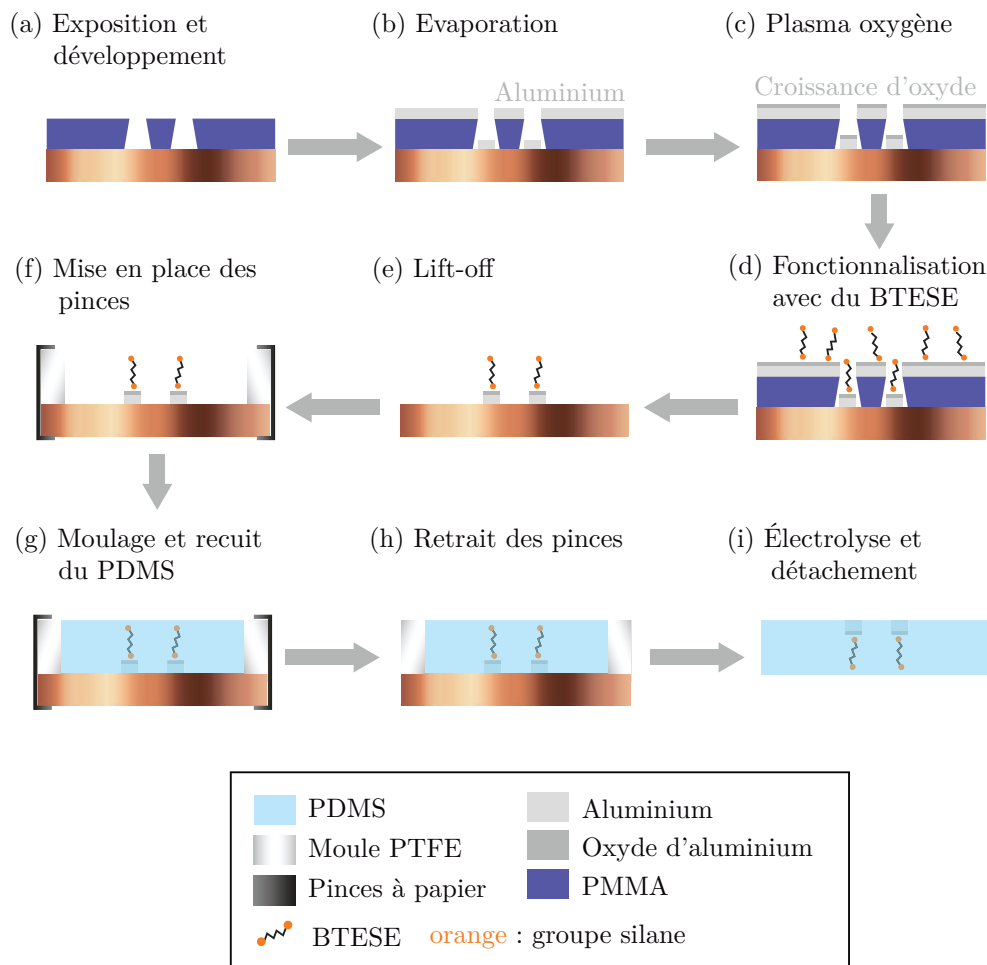


FIGURE 4.19 – Schéma des différentes étapes du transfert de nanoparticules d'aluminium sur du PDMS par électrolyse. (a) Exposition et développement par lithographie électronique. (b) Évaporation de l'aluminium et (c) densification de la couche d'alumine par plasma oxygène. (d) Fonctionnalisation avec du BTESE et (e) *lift-off*. (f), (g) et (h) Fabrication de l'échantillon de PDMS. (i) Transfert par électrolyse.

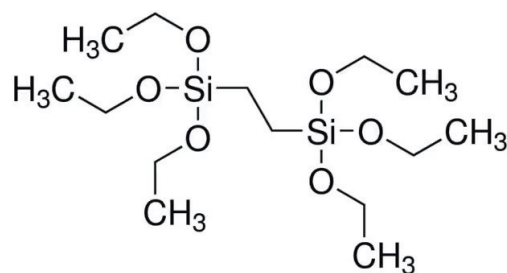


FIGURE 4.20 – Molécule de 1,2-Bis(triéthoxysilyl)ethane (BTESE).

ainsi des nanoparticules d'aluminium sur un substrat flexible de PDMS (figure 4.19-i).

Ainsi un premier test a été réalisé, avec comme structure d'étude des plots d'aluminium de 160 nm de diamètre. Des caractérisations par imagerie optique et des mesures en spectroscopie d'extinction ont alors été réalisées. Les images obtenues par microscopie optique en champ sombre sont présentées en figure 4.21, avec trois grossissements différents (x20, x50 et x100).

Ces images nous permettent de mettre en avant la qualité du transfert : en effet, pas ou peu de particules ne semblent manquer. Pour confirmer la qualité du transfert, il faudrait alors réaliser des images au MEB. Cependant lors de nos essais, le contraste entre le PDMS et l'aluminium était trop faible

pour que nous arrivions à distinguer les particules, et nous n'avons donc pas pu réaliser ces images. Ce manque de contraste au MEB peut être lié à la faible différence de numéro atomique entre le silicium dont le PDMS est majoritairement composé (14) et l'aluminium (13). Par ailleurs, n'ayant pas encore développé de technique permettant la gravure du PDMS sans risquer de détériorer les nanoparticules d'aluminium, nous avons préféré les laisser enterrées dans la matrice de PDMS, ce qui peut également contribuer au mauvais contraste des images MEB.

Pour compléter ces analyses par microscopie optique, un premier essai de mesure par spectroscopie d'extinction a également été réalisé. Pour cela, le montage utilisé est celui présenté dans la thèse de Marion Castilla⁶⁵ (microscope confocal pour l'étude de particules unique dans le domaine UV). La détection de plasmon sur une particule unique étant beaucoup plus difficile que sur un réseau complet (diminution du rapport signal sur bruit), on obtient des spectres d'extinction de moins bonne qualité. Un exemple de spectre accompagné de la simulation par théorie de Mie est présenté en figure 4.21-d.

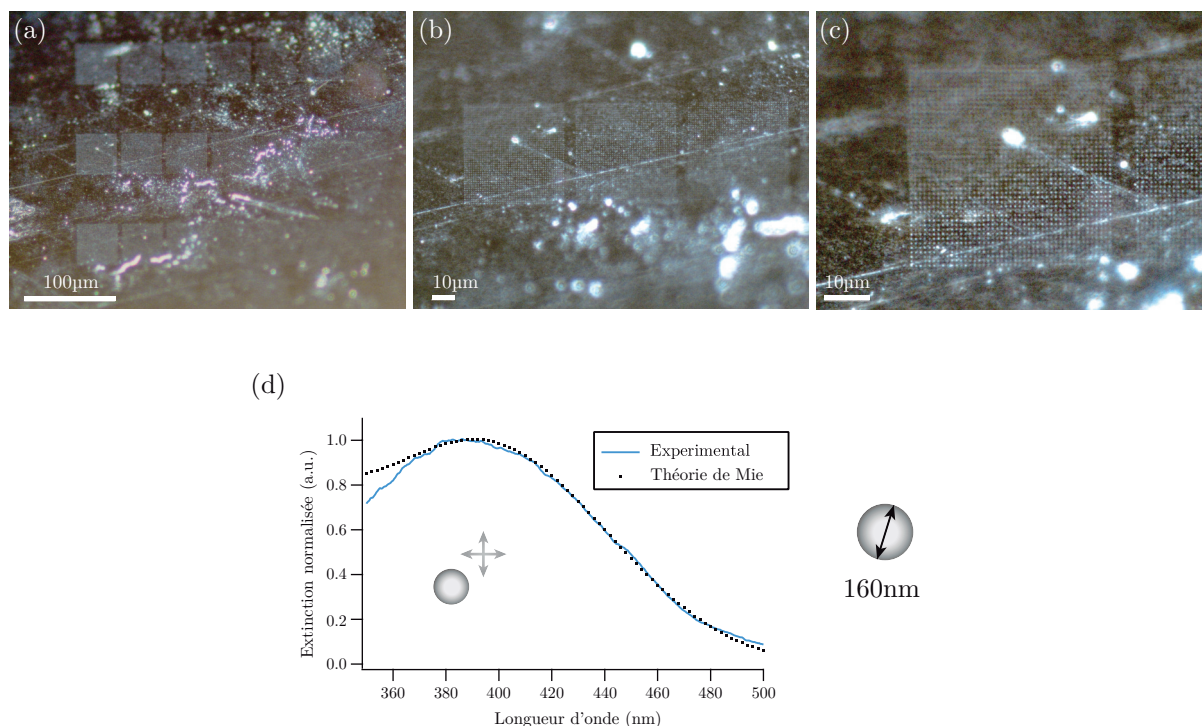


FIGURE 4.21 – Caractérisations réalisées lors du premier test fait sur des nanoparticules d'aluminium transférées sur du PDMS. Images par microscopie optique en champ sombre (a) x20, (b) x50 et (c) x100. (d) Spectre d'extinction correspondant au signal d'une particule unique, obtenu par microscopie confocale.

Nous avons ainsi montré un premier essai de transfert d'aluminium concluant, ainsi que de premiers résultats optiques encourageants. En effet, bien que le spectre d'extinction soit réalisé sur une particule unique, il semble coïncider avec les attentes de la théorie de Mie. Cependant il faudrait faire des mesures avec un montage prévu pour de la microscopie UV sur des réseaux ou un transfert de particules aux résonances adaptées pour pouvoir obtenir de meilleurs résultats optiques.

4.5 Conclusions et perspectives

Dans ce quatrième chapitre, nous avons pu mettre en avant la capacité à transférer des propriétés plasmoniques à un substrat flexible. Ainsi, nous avons pu étudier au travers de trois échantillons différents les limites des deux techniques en jeu ici. Plus reproductible et plus efficace, la technique de transfert par électrolyse sur un substrat de cuivre donne également de meilleurs résultats optiques pour des échantillons dont le positionnement doit être précis, tel que des dimères visant à faire apparaître un mode sombre.

Par ailleurs, nous avons également pu analyser au travers d'études en traction le comportement micrométrique et nanométrique du PDMS. Les résultats obtenus montrent une cohérence entre la défor-

mation imposée à l'échelle macrométrique et le comportement des deux autres échelles d'étude. Cependant pour le calcul des déformations nanométriques, certaines hypothèses doivent être prises en compte sur l'incompressibilité des nanoparticules. Au travers de cette étude par AFM, nous avons également pu donner des pistes de compréhension du caractère visqueux du PDMS à l'échelle nanométrique.

Enfin, nous avons réalisé de premiers tests de transfert de nanoparticules d'aluminium, afin de mettre en avant l'aspect novateur de la technique de transfert par électrolyse. Pour aller plus loin dans ces études, quelques pistes d'exploration supplémentaires pourraient être étudiées, comme par exemple :

1. adapter la technique de gravure RIE du PDMS aux nanoparticules d'aluminium afin d'augmenter le contraste des images MEB et permettre une étude statistique du transfert
2. réaliser des mesures en spectroscopie d'extinction avec un setup adapté à la mesure sur des réseaux de nanoparticules dans l'UV, et tester différentes géométries de nanoparticules.

Dans la prochaine et dernière partie, une rétrospective de ces travaux de thèse, ainsi qu'une ouverture sur de nouvelles perspectives seront présentées.

Chapitre 5

Synthèse des travaux de thèse et conclusions

Ce manuscrit a traité de nouvelles techniques de transfert de nanoparticules fabriquées par lithographie électronique sur substrat flexible au travers de quatre chapitres.

Dans un premier temps, nous avons défini le cadre de cette étude. Ainsi, une première partie a été dédiée à la structure des matériaux polymères et leur agencement en chaînes. La physique sous-jacente à leurs comportements physiques a été brièvement présentée, au travers du calcul de la variation de l'énergie libre de Helmholtz, et sa relation à la force externe à appliquer pour déformer un matériau polymère. Par la suite, nous avons étudié la notion de viscoélasticité. Nous avons ainsi mis en évidence la relation entre les constantes mécaniques définissant le comportement d'un polymère à l'échelle macroscopique et sa structure intrinsèque, notamment la taille du monomère le constituant. Comme cette taille de brin peut varier localement, nous en avons déduit que les propriétés mécaniques locales pouvaient différer du comportement global. Puis, nous avons souligné l'importance d'étudier conjointement l'optique et la mécanique, afin de définir les substrats utilisables pour des études mécano-optiques (où l'optique impacte les propriétés mécaniques), et opto-mécaniques (où la mécanique permet d'accorder les propriétés optiques). Cela nous a permis de converger vers le PDMS comme substrat de prédilection, pour sa facilité d'utilisation, sa transparence optique, ses propriétés élastiques importantes et sa grande plage d'applications potentielles. Nous avons ensuite présenté les différentes techniques d'étude des déformations mécaniques, à l'échelle macroscopique, micrométrique et nanométrique. Leurs spécificités et leurs sensibilités respectives ont été présentées, afin de mieux comprendre l'intérêt de l'étude de l'échelle nanométrique. Pour pouvoir étudier les déformations locales, il est nécessaire d'être en mesure de structurer l'échantillon à l'échelle nanométrique. Nous avons alors identifié le transfert de nanoparticules synthétisées par lithographie électronique comme étant la technique la plus appropriée à l'étude opto-mécanique d'un substrat flexible, puis nous avons présenté brièvement les enjeux technologiques actuels de cette technique. La physique sous-jacente aux comportements optiques des nanoparticules étudiées dans le cadre de cette thèse a ensuite été présentée dans un but pédagogique. Nous avons donc introduit les principes fondamentaux de la plasmonique au travers de trois modèles théoriques : le modèle du plasma métallique, le plasmon polariton de surface (SPP) et le plasmon de surface localisé (LSP). Les conditions spécifiques de résonances ainsi que les modes vibratoires inhérents aux géométries d'étude ont été présentés, au travers du concept de densité de porteurs de charges, permettant d'introduire les notions de modes brillants (pouvant être excités par une onde lumineuse incidente) et de modes sombres (nécessitant des conditions spécifiques comme une excitation en angle ou un couplage avec une autre particule). Enfin, nous avons statué sur les différents matériaux d'étude possibles, présentant l'or et l'aluminium comme les plus adaptés. Nous avons donc pu définir le cahier des charges d'un montage optique conçu spécialement pour ces travaux, permettant des mesures dans une plage spectrale allant du visible au proche infrarouge.

Le deuxième chapitre est quant à lui dédié à un travail d'amélioration autour d'une technique de transfert existante de nanoparticules fabriquées par lithographie électronique sur un substrat de PDMS, issue des travaux de Laible et al.,⁹⁰ mettant en œuvre la gravure chimique d'une couche sacrificielle. Une première étude est alors réalisée autour de la fonctionnalisation de nanoparticules d'or : la liaison semi-covalente de coordination entre un groupe thiol et une particule métallique est étudiée, ainsi que la liaison entre un groupement silane et le PDMS à l'état visqueux. Pour cela une partie est également consacrée à l'étude du PDMS et aux mécanismes de réticulation à l'œuvre lors de la fabrication d'un substrat souple. Nous avons alors présenté un nouveau protocole de fonctionnalisation en atmosphère d'argon en boîte à gants. Par la suite, quelques améliorations supplémentaires de la technique originelle ont été étudiées. Pour cela, au lieu d'utiliser un échantillon de silicium et une éprouvette de PDMS déjà réticulée, nous

avons décidé de recouvrir une lame de verre d'une couche sacrificielle, et de couler le PDMS à même les structures, sur la lame de verre. Le choix du matériau composant le moule a également été présenté, définissant le PTFE comme étant le polymère le plus adapté grâce à sa faible adhérence aux surfaces. C'est grâce à l'ensemble de ces éléments que nous avons alors pu définir un protocole de transfert abouti, que nous avons caractérisé par la suite. Pour cela nous nous sommes intéressés à trois techniques : l'imagerie par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par force atomique (AFM). L'imagerie optique nous a permis d'évaluer le taux de transfert obtenu (nombre de structures présentes sur un réseau comparée aux nombre de structures lithographiées). On obtient ainsi un taux proche de 70% en moyenne. L'imagerie MEB permet quant à elle d'étudier le recouvrement, à savoir les déplacements et rotations des structures après transfert. Nous avons abordé ces questions au travers d'une approche statistique visant à comparer les dispersions de la taille du gap et de l'angle de dimères cylindriques d'or. Enfin pour permettre un déplacement correct des structures lors d'études opto-mécaniques, une gravure par RIE est utilisée. Elle est ensuite caractérisée par AFM afin de confirmer la hauteur gravée. Il est alors apparu que de nombreuses structures se déplaçaient lors du transfert, laissant derrière elles des trous. Ces déplacements mettent en évidence l'impact de micro-déformations mécaniques liées au démoulage par l'expérimentateur. Bien que cette technique soit satisfaisante pour l'étude d'objets uniques, elle présente plusieurs inconvénients notables : l'incapacité de greffer d'autres matériaux que l'or, le temps du transfert de l'ordre de plusieurs semaines, et la difficulté d'obtenir des particules couplées de manière homogène.

C'est suite à ces conclusions qu'une nouvelle étude a vu le jour, présentée dans un troisième chapitre. Celui-ci porte sur une nouvelle technique développée lors de ce projet doctoral, visant à s'affranchir de l'impact mécanique de l'expérimentateur lors du transfert et ainsi permettre une meilleure homogénéité des gaps lors du transfert de dimères. À ce titre, une brève étude bibliographique centrée sur d'autres techniques de transfert a été réalisée. Une technique semble alors sortir du lot, utilisée pour la fabrication de feuillets composites graphène / PMMA. Elle repose sur l'action conjointe d'une dissolution chimique et d'une action mécanique lors d'une électrolyse, sur une lame de cuivre agissant comme substrat donneur. Pour cela, l'électrolyte choisi est le persulfate de potassium en solution aqueuse, permettant la dissolution de la surface d'une lame de cuivre. L'électrolyse de l'eau permet en parallèle la formation de bulles de dihydrogène à la surface du cuivre effectuant alors une action mécanique de décollement du substrat cible. Un premier test menant à des résultats très satisfaisants est alors réalisé, à l'aide d'une fonctionnalisation en milieu alcoolique. Cependant ces résultats n'ont pas pu être reproduits en l'état, focalisant ainsi l'étude de cette technique sur les différents mécanismes en place lors du transfert. Une première partie porte alors sur la fonctionnalisation en phase liquide et sa cinétique (notamment au travers du choix du solvant). Puis une nouvelle méthode de fonctionnalisation en phase gaz est étudiée afin de s'affranchir du solvant qui apparaît comme le frein majeur. Pour cela une étude des angles de contacts à la surface d'une couche d'or est effectuée, permettant de vérifier la bonne tenue des molécules à l'œuvre lors des différentes étapes de fabrication. Une étude complémentaire portant sur l'état d'oxydation de la lame de cuivre est alors réalisée, suivie de l'optimisation du moule pour ce transfert. Un nouveau protocole est enfin défini, reprenant les différentes étapes de fabrication d'un échantillon : polissage, préparation du substrat donneur, lithographie électronique, fonctionnalisation et électrolyse. L'étude de cette nouvelle technique est complétée de caractérisations similaires à celles présentées dans le chapitre précédent, soulignant une nette amélioration du taux de transfert (quasiment 100% contre 70% sur les images optiques), une meilleure homogénéité des gaps et des angles (analyse statistique au MEB) et l'absence de déplacement des dimères lors du transfert (imagerie AFM).

Enfin le quatrième chapitre porte sur l'étude des substrats souples ainsi fabriqués. La première partie traite des mesures de spectroscopie réalisées, soulignant les limites de chaque technique. Une analyse optique permet notamment de vérifier la qualité de la gravure du PDMS dans le gap entre deux nanoparticules. Par ailleurs, l'étude des modes sombres d'un dimère spécifique (bâtonnet-cylindre) a permis de départager optiquement la qualité du transfert via chacune des deux techniques. En effet, ce mode étant très sensible à la taille et l'orientation du gap par rapport à la polarisation, il est nécessaire d'avoir une faible dispersion lors du transfert pour le voir apparaître. Par la suite, des mesures en traction ont également été réalisées, mettant en avant la déformation d'un réseau de nanoparticules à plusieurs échelles. À l'échelle micrométrique, une caméra optique est utilisée pour confirmer un comportement similaire à l'échelle micrométrique. Pour cela les dimensions d'un réseau initialement carré sont étudiées à différents pourcentages de déformation. Par la suite, des mesures en traction ont également été effectuées sur un réseau de dimères bâtonnet-cylindre, mettant en avant un comportement mécanique exalté dans le gap, lié à la différence d'élasticité entre les particules d'or et le PDMS. Les résultats obtenus sont similaires à ceux attendus par simulation opto-mécanique. On obtient ainsi une information locale (issue du gap

d'un dimère), lissée sur l'ensemble du réseau. Nous avons ensuite fait une étude mécanique sur un dimère unique en forme de nœud-papillon. Pour cela une micro-machine de déformation assistée par un contrôleur électronique a été développée, afin de pouvoir imager le déplacement des deux particules formant le dimère par AFM *in situ* lors d'un essai de traction. La taille du gap est alors mesurée, confirmant les valeurs de déformation attendues.¹⁵⁹ Enfin, des tests de transfert de nanoparticules d'aluminium ont également été réalisés, ouvrant de nouvelles perspectives de recherche.

En conclusion, cette thèse a permis de caractériser et d'explorer différentes techniques de transfert de nanoparticules sur substrat souple, en mettant en évidence les avantages et les limites de chaque méthode. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles possibilités de recherche dans le domaine des matériaux polymères et des nanosciences, en offrant des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs opto-mécaniques et la compréhension des comportements mécaniques à l'échelle nanométrique.

À ce niveau de recherche, les perspectives pourraient être les suivantes :

1. Exploration de nouvelles techniques de transfert : continuer à développer les techniques présentées et explorer de nouvelles méthodes de transfert de nanoparticules sur substrat souple. Cela pourrait inclure l'utilisation de techniques alternatives telles que la lithographie par nano-impression (*nanoimprint lithography* ou NIL), la lithographie par microcontact, ou l'utilisation de matériaux plus avancés pour le transfert.
2. Optimisation des propriétés mécaniques : poursuivre les études visant à optimiser les propriétés mécaniques des matériaux polymères utilisés, tels que le PDMS. Cela pourrait impliquer l'ajout de renforts ou de charges dans la matrice polymère pour améliorer la résistance et la flexibilité.¹⁶⁰⁻¹⁶²
3. Caractérisation avancée des matériaux : développer des techniques de caractérisation avancées pour étudier les propriétés optiques et mécaniques des matériaux polymères et des nanoparticules transférées. Cela pourrait inclure l'utilisation de microscopie à force atomique (AFM) *in situ* lors de tests de traction, ainsi que des techniques de spectroscopie d'extinction adaptées à la mesure des propriétés optiques des nanostructures.
4. Applications opto-mécaniques : explorer les applications potentielles des dispositifs opto-mécaniques basés sur les résultats obtenus. Cela pourrait inclure le développement de capteurs optiques sensibles aux déformations mécaniques, de dispositifs de commutation opto-mécaniques ou de dispositifs d'optique adaptative.
5. Intégration dans d'autres domaines de recherche : collaborer avec d'autres chercheurs dans des domaines connexes, tels que la biologie, la médecine ou l'électronique, pour explorer les applications potentielles de ces matériaux et techniques de transfert dans ces domaines.
6. Développement de nouvelles méthodes de nanostructuration : continuer à développer et améliorer les méthodes de nanostructuration de surface pour créer des motifs et des structures plus complexes, permettant ainsi une plus grande variété d'applications dans les domaines de la photonique, de la plasmonique et de la nanofabrication.
7. Études sur d'autres matériaux : élargir les études pour inclure d'autres matériaux, en plus de l'or et de l'aluminium, pour explorer les propriétés opto-mécaniques des nanoparticules sur d'autres substrats flexibles. Cela pourrait inclure des matériaux conducteurs tels que le graphène ou des résonateurs de Mie comme des nanoparticules de silicium.

Les perspectives évoquées offrent ainsi de nombreuses opportunités afin d'explorer de nouvelles techniques, d'améliorer les propriétés des matériaux, de développer des applications et d'approfondir la compréhension des interactions opto-mécaniques à l'échelle nanométrique.

Annexe A

Dilution de la résine ARP 672.045 et courbes d'épaisseur de dépôt

Comme nous l'avons évoqué, les résines utilisées pour nos lithographies électroniques sont dérivées de la résine commerciale ARP 672.045 de *microchem*. Celle-ci est composée de PMMA, dilué à 4.5% en masse dans l'anisole. Nous avons donc réalisé des dilutions à 4%, 3% et 2% en masse pour optimiser l'épaisseur de dépôt. Afin de mesurer cette épaisseur, et contrôler ainsi notre procédé, des mesures de profilométrie ont été réalisées : une goutte de solution diluée est déposée sur un substrat de silicium, étalée par *spin-coating* à différentes vitesses, et l'échantillon est recuit à 170°C pendant 15 min sur une plaque chauffante. Une rayure est réalisée sur la résine, et une mesure par profilométrie est réalisée perpendiculairement à la rayure. Les valeurs des épaisseurs obtenues pour les différentes solutions fabriquées sont présentées en figure A.1.

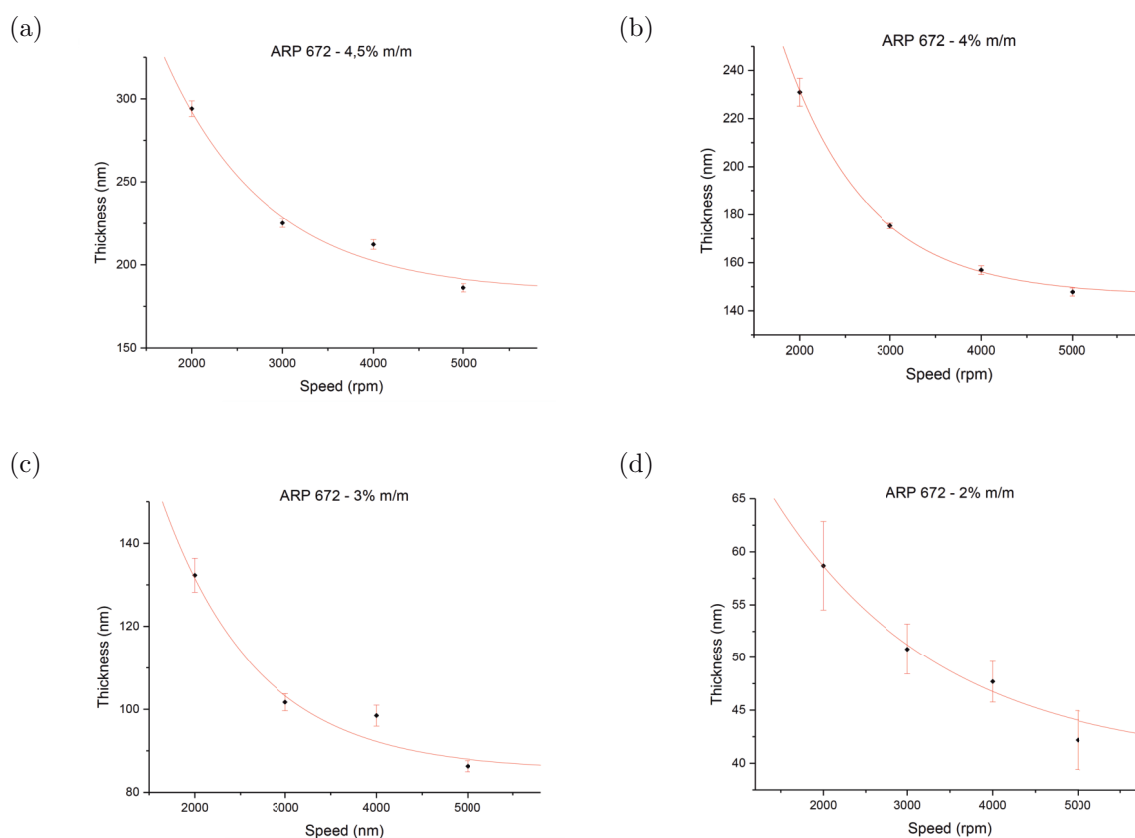


FIGURE A.1 – Évolution de l'épaisseur de la couche de PMMA en fonction de la vitesse de rotation du *spin-coat*. (a) 4.5% en masse, (b) 4% en masse, (c) 3% en masse et (d) 2% en masse

Bibliographie

- [1] R.A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2002.
- [2] M. Rubinstein and R.H. Colby. *Polymer Physics*. OUP Oxford, 2003.
- [3] Heng Yang, XueFeng Yao, Zhong Zheng, LingHui Gong, Li Yuan, YaNan Yuan, and YingHua Liu. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing. *Composites Science and Technology*, 167 :371–378, 2018.
- [4] Gregor Schwartz, Benjamin C-K Tee, Jianguo Mei, Anthony L Appleton, Do Hwan Kim, Huiliang Wang, and Zhenan Bao. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring. *Nature communications*, 4(1) :1–8, 2013.
- [5] Stefan CB Mannsfeld, Benjamin CK Tee, Randall M Stoltenberg, Christopher V Chen, Soumendra Barman, Beinn VO Muir, Anatoliy N Sokolov, Colin Reese, and Zhenan Bao. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers. *Nature materials*, 9(10) :859–864, 2010.
- [6] Pan Song, Jian Wu, Ge Wang, and Yong Zhang. Effects of crosslinking reaction and extension strain on the electrical properties of silicone rubber/carbon nanofiller composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(30) :50727, 2021.
- [7] KP Sau, TK Chaki, and D Khastgir. The effect of compressive strain and stress on electrical conductivity of conductive rubber composites. *Rubber chemistry and technology*, 73(2) :310–324, 2000.
- [8] Lin Lin, Siyao Liu, Qi Zhang, Xiaoyu Li, Mizhi Ji, Hua Deng, and Qiang Fu. Towards tunable sensitivity of electrical property to strain for conductive polymer composites based on thermoplastic elastomer. *ACS applied materials & interfaces*, 5(12) :5815–5824, 2013.
- [9] Evghenii Harea, Sanjoy Datta, Martin Stěnička, Jaroslav Maloch, and Radek Stoček. The influence of local strain distribution on the effective electrical resistance of carbon black filled natural rubber. *Polymers*, 13(15) :2411, 2021.
- [10] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. CUP Archive, 2000.
- [11] Tadashi Inoue. Strain-induced birefringence of amorphous polymers and molecular design of optical polymers. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(5) :2264–2273, 2021.
- [12] Akihiro Tagaya and Yasuhiro Koike. Compensation and control of the birefringence of polymers for photonics. *Polymer journal*, 44(4) :306–314, 2012.
- [13] Danqi Sun, Tongqing Lu, and Tiejun Wang. Nonlinear photoelasticity of rubber-like soft materials : comparison between theory and experiment. *Soft Matter*, 17(19) :4998–5005, 2021.
- [14] R Lo and E Meng. Reusable, adhesiveless and arrayed in-plane microfluidic interconnects. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21(5) :054021, 2011.
- [15] NJ Mills and DW Saunders. The photoelastic properties of polydimethylsiloxane rubbers. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, 2(3) :369–390, 1968.
- [16] Ivan Turek, Norbert Tarjányi, Ivan Martinček, and Daniel Káčik. Effect of mechanical stress on optical properties of polydimethylsiloxane. *Optical Materials*, 36(5) :965–970, 2014.
- [17] Norbert Tarjányi, Ivan Turek, and Ivan Martinček. Effect of mechanical stress on optical properties of polydimethylsiloxane ii–birefringence. *Optical Materials*, 37 :798–803, 2014.
- [18] K Ramesh. Basics of photoelasticity and photoplasticity. In *Developments in Photoelasticity : A renaissance*. IOP Publishing, 2021.
- [19] Runfang Fu, Yan Lu, and Wenlong Cheng. Soft plasmonics : design, fabrication, characterization, and applications. *Advanced Optical Materials*, 10(1) :2101436, 2022.
- [20] Sean Cormier, Tao Ding, Vladimir Turek, and Jeremy J Baumberg. Dynamic-and light-switchable self-assembled plasmonic metafilms. *Advanced Optical Materials*, 6(14) :1800208, 2018.

- [21] Ayoung Choe, Jeonghee Yeom, Ravi Shanker, Minsoo P Kim, Saewon Kang, and Hyunhyub Ko. Stretchable and wearable colorimetric patches based on thermoresponsive plasmonic microgels embedded in a hydrogel film. *NPG Asia Materials*, 10(9) :912–922, 2018.
- [22] Xiaogang Han, Yiding Liu, and Yadong Yin. Colorimetric stress memory sensor based on disassembly of gold nanoparticle chains. *Nano letters*, 14(5) :2466–2470, 2014.
- [23] Dilong Liu, Lingling Fang, Fei Zhou, Huilin Li, Tao Zhang, Cuncheng Li, Weiping Cai, Zhaoxiang Deng, Liangbin Li, and Yue Li. Ultrasensitive and stable au dimer-based colorimetric sensors using the dynamically tunable gap-dependent plasmonic coupling optical properties. *Advanced Functional Materials*, 28(18) :1707392, 2018.
- [24] Céline AS Burel, Ahmed Alsayed, Ludivine Malassis, Christopher B Murray, Bertrand Donnio, and Rémi Dreyfus. Plasmonic-based mechanochromic microcapsules as strain sensors. *Small*, 13(39) :1701925, 2017.
- [25] Jiafang Li, Siyun Liu, Ye Liu, Fei Zhou, and Zhi-Yuan Li. Anisotropic and enhanced absorptive nonlinearities in a macroscopic film induced by aligned gold nanorods. *Applied Physics Letters*, 96(26) :263103, 2010.
- [26] Lishun Fu, Yiding Liu, Wenshou Wang, Mingsheng Wang, Yaocai Bai, Eric L Chronister, Liang Zhen, and Yadong Yin. A pressure sensor based on the orientational dependence of plasmonic properties of gold nanorods. *Nanoscale*, 7(34) :14483–14488, 2015.
- [27] M Kamal Hossain, Geoff R Willmott, Pablo G Etchegoin, Richard J Blaikie, and Jeffery L Tallon. Tunable sers using gold nanoaggregates on an elastomeric substrate. *Nanoscale*, 5(19) :8945–8950, 2013.
- [28] GR Willmott and PW Moore. Reversible mechanical actuation of elastomeric nanopores. *Nanotechnology*, 19(47) :475504, 2008.
- [29] GR Willmott, R Vogel, SSC Yu, LG Groenewegen, GS Roberts, D Kozak, W Anderson, and M Trau. Use of tunable nanopore blockade rates to investigate colloidal dispersions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(45) :454116, 2010.
- [30] N. Roostaei and S. M. Hamidi. Two-dimensional biocompatible plasmonic contact lenses for color blindness correction. *Scientific Reports*, 12(1) :2037, 2022.
- [31] Xiaoyuan Ma, Jie Xie, Zhouping Wang, and Yin Zhang. Transparent and flexible AuNSs/PDMS-based SERS substrates for in-situ detection of pesticide residues. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 267(Pt 2) :120542, 2022.
- [32] Ugo Cataldi, Roberto Caputo, Yuriy Kurylyak, Gérard Klein, Mahshid Chekini, Cesare Umeton, and Thomas Bürgi. Growing gold nanoparticles on a flexible substrate to enable simple mechanical control of their plasmonic coupling. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(37) :7927–7933, 2014.
- [33] Takumi Sannomiya, Christian Hafner, and Janos Vörös. Strain mapping with optically coupled plasmonic particles embedded in a flexible substrate. *Optics Letters*, 34(13) :2009, 2009.
- [34] Runfang Fu, Tharindu Warnakula, Qianqian Shi, Lim Wei Yap, Dashen Dong, Yiyi Liu, Malin Premaratne, and Wenlong Cheng. Plasmene nanosheets as optical skin strain sensors. *Nanoscale Horizons*, 5(11) :1515–1523, 2020.
- [35] Joseph Marae-Djouda, Arthur Gontier, Roberto Caputo, Gaëtan Lévêque, Bogdan Bercu, Yazid Madi, Guillaume Montay, Pierre-Michel Adam, Michael Molinari, Stephen Stagon, et al. Dense brushes of tilted metallic nanorods grown onto stretchable substrates for optical strain sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 1 :2347–2355, 2018.
- [36] Holger Pletsch, Moritz Tebbe, Martin Dulle, Beate Förster, Andreas Fery, Stephan Förster, Andreas Greiner, and Seema Agarwal. Reversible gold nanorod alignment in mechano-responsive elastomers. *Polymer*, 66 :167–172, 2015.
- [37] Massimiliano Galluzzi, Chandra S Biswas, Yuhang Wu, Qiao Wang, Bing Du, and Florian J Stadler. Space-resolved quantitative mechanical measurements of soft and supersoft materials by atomic force microscopy. *NPG Asia Materials*, 8(11) :e327–e327, 2016.
- [38] Wei Chen, Chong Wang, Li Yan, Longbiao Huang, Xiaoyue Zhu, Bing Chen, Himanshu J Sant, Xinrui Niu, Guangyu Zhu, KN Yu, et al. Improved polyvinylpyrrolidone microneedle arrays with non-stoichiometric cyclodextrin. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(12) :1699–1705, 2014.
- [39] A Ben Bouali, A Montembault, L David, Y Von Boxberg, M Viallon, B Hamdi, F Nothias, Redouane Fodil, and Sophie Féréol. Nanoscale mechanical properties of chitosan hydrogels as revealed by afm. *Progress in Biomaterials*, 9 :187–201, 2020.

- [40] Farrokh Sharifi, Zhenhua Bai, Reza Montazami, and Nastaran Hashemi. Mechanical and physical properties of poly (vinyl alcohol) microfibers fabricated by a microfluidic approach. *RSC advances*, 6(60) :55343–55353, 2016.
- [41] Hyojeong Lee, Ran-i Eom, and Yejin Lee. Evaluation of the mechanical properties of porous thermoplastic polyurethane obtained by 3d printing for protective gear. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019 :1–10, 2019.
- [42] ID Johnston, DK McCluskey, CKL Tan, and MC Tracey. Mechanical characterization of bulk sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3) :035017, 2014.
- [43] Václav Prajzler, Miloš Neruda, and Milan Květoň. Flexible multimode optical elastomer waveguides. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30(18) :16983–16990, 2019.
- [44] Gang Lu, Hai Li, and Hua Zhang. Nanoparticle-coated pdms elastomers for enhancement of raman scattering. *Chemical Communications*, 47(30) :8560–8562, 2011.
- [45] Jianwei Wu, RC Roberts, Norman C Tien, and Dachao Li. Inkjet printed silver patterning on pdms to fabricate microelectrodes for microfluidic sensing. In *SENSORS, 2014 IEEE*, pages 1100–1103. IEEE, 2014.
- [46] Jinwen Zhou, Dmitriy A Khodakov, Amanda V Ellis, and Nicolas H Voelcker. Surface modification for pdms-based microfluidic devices. *Electrophoresis*, 33(1) :89–104, 2012.
- [47] Cyrille Vézy, Naoufel Haddour, NM Dempsey, Frédéric Dumas-Bouchiat, and Marie Frénéa-Robin. Simple method for reversible bonding of a polydimethylsiloxane microchannel to a variety of substrates. *Micro & Nano Letters*, 6(10) :871–873, 2011.
- [48] Peter Rupprecht, Laurent Golé, Jean-Paul Rieu, Cyrille Vézy, Rosaria Ferrigno, Hichem C Mertani, and Charlotte Riviere. A tapered channel microfluidic device for comprehensive cell adhesion analysis, using measurements of detachment kinetics and shear stress-dependent motion. *Biomicrofluidics*, 6(1) :014107, 2012.
- [49] Arthur Gontier, Joseph Marae-Djouda, Abdelhamid Hmima, Julien Proust, Nicolas Bogdan Bercu, Léa Le Joncour, Stephen Stagon, G Konoplev, SA Tarasov, Pierre-Michel Adam, et al. Flexible plasmonic and strain sensors : fabrication, design and perspectives. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 1461, page 012096. IOP Publishing, 2020.
- [50] Wei Tao, Florian Laible, Abdelhamid Hmima, Thomas Maurer, and Monika Fleischer. Shape-altering flexible plasmonics of in-situ deformable nanorings. *Nano Convergence*, 10(1) :15, 2023.
- [51] Costas Charitidis. Nanoscale deformation and nanomechanical properties of soft matter study cases : polydimethylsiloxane, cells and tissues. *International Scholarly Research Notices*, 2011, 2011.
- [52] J Chen, KE Wright, and MA Birch. Nanoscale viscoelastic properties and adhesion of polydimethylsiloxane for tissue engineering. *Acta Mechanica Sinica*, 30 :2–6, 2014.
- [53] Asma Sharfeddin, Alex A Volinsky, Greeshma Mohan, and Nathan D Gallant. Comparison of the macroscale and microscale tests for measuring elastic properties of polydimethylsiloxane. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(42), 2015.
- [54] Warren Carl Oliver and George Mathews Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6) :1564–1583, 1992.
- [55] K Zeng et al. An analysis of load–penetration curves from instrumented indentation. *Acta materialia*, 49(17) :3539–3551, 2001.
- [56] Y Zabala, P Horeglad, M Krupiński, A Zarzycki, M Perzanowski, A Maximenko, and M Marszałek. Optical diffraction strain sensor prepared by interference lithography. *Acta Physica Polonica A*, 133(2) :309–312, 2018.
- [57] Hao Hu and Bayanheshig. Exploration of a flexible metasurface for strain sensors : A perspective from 2d grating fabrication to spectral characterization. *Applied Sciences*, 12(19) :10007, 2022.
- [58] John Turkevich, Peter C Stevenson, and J Hillier. The formation of colloidal gold. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(7) :670–673, 1953.
- [59] Zoha Babaei Afrapoli, Reza Faridi Majidi, Babak Negahdari, and Gholamreza Tavoosidana. ‘reversed turkevich’ method for tuning the size of gold nanoparticles : evaluation the effect of concentration and temperature. *Nanomedicine Research Journal*, 3(4) :190–196, 2018.

- [60] Sankar Kalidas Sivaraman, Sanjeev Kumar, and Venugopal Santhanam. Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in turkevich method—the role of chloroauric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(2) :543–547, 2011.
- [61] Judith Kimling, Maryrita Maier, Berta Okenve, Vassilios Kotaidis, H Ballot, and Anton Plech. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32) :15700–15707, 2006.
- [62] Wan Ki Bae, Jeonghun Kwak, Jaehoon Lim, Donggu Lee, Min Ki Nam, Kookheon Char, Changhee Lee, and Seonghoon Lee. Multicolored Light-Emitting Diodes Based on All-Quantum-Dot Multilayer Films Using Layer-by-Layer Assembly Method. *Nano Letters*, 10(7) :2368–2373, 2010.
- [63] Wan Ki Bae, Jeonghun Kwak, Ji Won Park, Kookheon Char, Changhee Lee, and Seonghoon Lee. Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient. *Advanced Materials*, 21(17) :1690–1694, 2009.
- [64] Victor I. Klimov. *Nanocrystal Quantum Dots*. CRC press, 2017.
- [65] Marion Castilla. *Développement de nano-capteurs épigénétiques amplifiés par la plasmonique UV*. PhD thesis, Université de Technologie de Troyes, 2021.
- [66] Julien Proust, Frédéric Bedu, Bruno Gallas, Igor Ozerov, and Nicolas Bonod. All-dielectric colored metasurfaces with silicon mie resonators. *ACS nano*, 10(8) :7761–7767, 2016.
- [67] Wajdi Chaabani, Julien Proust, Artur Movsesyan, Jérémie Béal, Anne-Laure Baudrion, Pierre-Michel Adam, Abdallah Chehaidar, and Jérôme Plain. Large-scale and low-cost fabrication of silicon mie resonators. *ACS nano*, 13(4) :4199–4208, 2019.
- [68] Lorraine Mulfinger, Sally D Solomon, Mozghan Bahadory, Aravindan V Jeyarajasingam, Susan A Rutkowsky, and Charles Boritz. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education*, 84(2) :322, 2007.
- [69] Xi-Feng Zhang, Zhi-Guo Liu, Wei Shen, and Sangiliyandi Gurunathan. Silver nanoparticles : synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, 17(9) :1534, 2016.
- [70] Qing Zhang, Jing-Juan Xu, Yan Liu, and Hong-Yuan Chen. In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)– gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems. *Lab on a Chip*, 8(2) :352–357, 2007.
- [71] Battu Deeksha, Vajja Sadanand, N Hariram, and Anumakonda Varada Rajulu. Preparation and properties of cellulose nanocomposite fabrics with in situ generated silver nanoparticles by bioreduction method. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(1) :75–81, 2021.
- [72] Jie-Yi Yao, Anne Hélène Fostier, and Elias Barros Santos. In situ formation of gold and silver nanoparticles on uniform pdms films and colorimetric analysis of their plasmonic color. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 607 :125463, 2020.
- [73] Uthman Alli, Kieran McCarthy, Ioan-Alexandru Baragau, Nicholas P Power, David J Morgan, Steven Dunn, Seamus Killian, Tadhg Kennedy, and Suela Kellici. In-situ continuous hydrothermal synthesis of tio2 nanoparticles on conductive n-doped mxene nanosheets for binder-free li-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 430 :132976, 2022.
- [74] Bin Zhang, Xu He, Xiaohan Ma, Qinghua Chen, Guocheng Liu, Yuanming Zhou, Dong Ma, Chunyue Cui, Jun Ma, and Yanjun Xin. In situ synthesis of ultrafine tio2 nanoparticles modified g-c3n4 heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*, 247 :116932, 2020.
- [75] Thomas Lerond, Julien Proust, Hélène Yockell-Leli evre, Davy Gérard, and Jérôme Plain. Self-assembly of metallic nanoparticles into plasmonic rings. *Applied Physics Letters*, 99(12) :123110, 2011.
- [76] Gail A Vinnacombe-Willson, Ylli Conti, Steven J Jonas, Paul S Weiss, Agustín Mihi, and Leonardo Scarabelli. Surface lattice plasmon resonances by direct in situ substrate growth of gold nanoparticles in ordered arrays. *Advanced Materials*, 34(37) :2205330, 2022.
- [77] Jixin Chen, Wei-Ssu Liao, Xin Chen, Tinglu Yang, Stacey E Wark, Dong Hee Son, James D Batteas, and Paul S Cremer. Evaporation-induced assembly of quantum dots into nanorings. *ACS nano*, 3(1) :173–180, 2009.
- [78] Manuel R Goncalves. Plasmonic nanoparticles : fabrication, simulation and experiments. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(21) :213001, 2014.

- [79] Yifang Chen, D MacIntyre, and S Thoms. T-gate fabrication using a zep520a/uviii bilayer. *Microelectronic engineering*, 57 :939–943, 2001.
- [80] D Spirito, G Frucci, A Di Gaspare, L Di Gaspare, E Giovine, A Notargiacomo, S Roddaro, F Beltram, and F Evangelisti. Quantum transport in low-dimensional algan/gan systems. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 :5699–5704, 2011.
- [81] Shuji Tsubaki, Naoki Fujita, Fujio Wakaya, Yoshihiko Yuba, and Kenji Gamo. Linear and nonlinear transports of coupled quantum dots. *Superlattices and Microstructures*, 27(5-6) :363–367, 2000.
- [82] P Muñoz, YS Yong, M Dijkstra, FB Segerink, and SM García-Blanco. Double metal layer lift-off process for the robust fabrication of plasmonic nano-antenna arrays on dielectric substrates using e-beam lithography. *Optical materials express*, 9(5) :2046–2056, 2019.
- [83] Mario Scuderi, Marco Esposito, Francesco Todisco, Daniela Simeone, Iolena Tarantini, Luisa De Marco, Milena De Giorgi, Giuseppe Nicotra, Luigi Carbone, Daniele Sanvitto, et al. Nanoscale study of the tarnishing process in electron beam lithography-fabricated silver nanoparticles for plasmonic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(42) :24314–24323, 2016.
- [84] Shunsuke Murai, Koji Fujita, Yohei Daido, Ryuichiro Yasuhara, Ryosuke Kamakura, and Katsuhisa Tanaka. Plasmonic arrays of titanium nitride nanoparticles fabricated from epitaxial thin films. *Optics express*, 24(2) :1143–1153, 2016.
- [85] U Plachetka, M Bender, A Fuchs, B Vratzov, T Glinsner, F Lindner, and H Kurz. Wafer scale patterning by soft uv-nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 73 :167–171, 2004.
- [86] Yogita Maithani, Bodh Raj Mehta, and Jitendra Pratap Singh. Investigating the effect of silver nanorods embedded in polydimethylsiloxane matrix using nanoindentation and its use for flexible electronics. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(14) :50141, 2021.
- [87] Alex F. Kaplan, Ting Xu, Yi-Kuei Wu, and L. Jay Guo. Multilayer pattern transfer for plasmonic color filter applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 28(6) :C6O60–C6O63, 2010.
- [88] Heung Cho Ko, Gunchul Shin, Shuodao Wang, Mark P. Stoykovich, Jeong Won Lee, Dong-Hun Kim, Jeong Sook Ha, Yonggang Huang, Keh-Chih Hwang, and John A. Rogers. Curvilinear Electronics Formed Using Silicon Membrane Circuits and Elastomeric Transfer Elements. *Small*, 5(23) :2703–2709, 2009.
- [89] Serap Aksu, Min Huang, Alp Artar, Ahmet A. Yanik, Selvapraba Selvarasah, Mehmet R. Dokmeci, and Hatice Altug. Flexible Plasmonics on Unconventional and Nonplanar Substrates. *Advanced Materials*, 23(38) :4422–4430, 2011.
- [90] Florian Laible, Dominik A. Gollmer, Simon Dickreuter, Dieter P. Kern, and Monika Fleischer. Continuous reversible tuning of the gap size and plasmonic coupling of bow tie nanoantennas on flexible substrates. *Nanoscale*, 10(31) :14915–14922, 2018.
- [91] Shunsuke MURAI, Yuto INOUE, and Katsuhisa TANAKA. Fabrication of flexible sticker of si metasurfaces by a transfer process. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 69(2) :87–90, 2022.
- [92] Lucien Allais, Michel Bornert, Thierry Bretheau, and Daniel Caldemaison. Experimental characterization of the local strain field in a heterogeneous elastoplastic material. *Acta Metallurgica et materialia*, 42(11) :3865–3880, 1994.
- [93] M Obata, H Shimada, and A Kawasaki. Fine-grid method for large-strain analysis near a notch tip : A fine-grid method was applied to large-strain analysis in a local region surrounding a notch tip. the lagrangian description was used as a strain-displacement relation. *Experimental Mechanics*, 23 :146–151, 1983.
- [94] Aurelie Clair, M Foucault, O Calonne, Y Lacroute, L Markey, M Salazar, V Vignal, and E Finot. Strain mapping near a triple junction in strained ni-based alloy using ebsd and biaxial nanogauges. *Acta Materialia*, 59(8) :3116–3123, 2011.
- [95] Joseph Marae Djouda, Yazid Madi, Fabrice Gaslain, Jérémie Beal, Jérôme Crépin, Guillaume Montay, Léa Le Joncour, Naman Recho, Benoît Panicaud, and Thomas Maurer. Investigation of nanoscale strains at the austenitic stainless steel 316l surface : Coupling between nanogauges gratings and ebsd technique during in situ tensile test. *Materials Science and Engineering : A*, 740 :315–335, 2019.

- [96] Claire Gong, Joseph Marae Djouda, Abdelhamid Hmima, Fabrice Gaslain, Thomas Maurer, Benoît Panicaud, and Mahdi Chemkhi. Influence of mechanical attrition treatment on 17-4ph stainless steel : comparison at sub-micron scale between sent specimens produced by atomic diffusion additive manufacturing (adam) process. In *ICRS 11-The 11th International Conference of Residual Stresses*, 2022.
- [97] Benoît Panicaud, Abdelhamid Hmima, Cécile Rampelberg, Mbaye Ngom, Florimonde Lebel, Guillaume Geandier, Thomas Maurer, Jean-Luc Grosseau-Poussard, Emmanuel Guyot, Jérémie Béal, et al. Stress determination in a thermally grown oxide on ni38cr alloy by use of micro/nano-gauge gratings. *Materials Science and Engineering : A*, 812 :141079, 2021.
- [98] Vaibhav Gupta, Patrick T Probst, Fabian R Goßler, Anja Maria Steiner, Jonas Schubert, Yannic Brasse, Tobias AF Konig, and Andreas Fery. Mechanotunable surface lattice resonances in the visible optical range by soft lithography templates and directed self-assembly. *ACS applied materials & interfaces*, 11(31) :28189–28196, 2019.
- [99] Peipei Jia, Depeng Kong, and Heike Ebendorff-Heidepriem. Flexible plasmonic tapes with nano-hole and nanoparticle arrays for refractometric and strain sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 3(8) :8242–8246, 2020.
- [100] Mathias Charconnet, Christian Kuttner, Javier Plou, Juan Luis García-Pomar, Agustín Mihi, Luis M Liz-Marzán, and Andreas Seifert. Mechanically tunable lattice-plasmon resonances by templated self-assembled superlattices for multi-wavelength surface-enhanced raman spectroscopy. *Small Methods*, 5(10) :2100453, 2021.
- [101] Hyelim Kang, Chul-Joon Heo, Hwan Chul Jeon, Su Yeon Lee, and Seung-Man Yang. Durable plasmonic cap arrays on flexible substrate with real-time optical tunability for high-fidelity sers devices. *ACS applied materials & interfaces*, 5(11) :4569–4574, 2013.
- [102] Sergey V Gaponenko. *Introduction to nanophotonics*. Cambridge University Press, 2010.
- [103] Lewi Tonks and Irving Langmuir. A general theory of the plasma of an arc. *Physical review*, 34(6) :876, 1929.
- [104] Paul Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der physik*, 306(3) :566–613, 1900.
- [105] Rufus H Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical review*, 106(5) :874, 1957.
- [106] CJ Powell and JB Swan. Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium. *Physical Review*, 118(3) :640, 1960.
- [107] Andreas Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 216(4) :398–410, 1968.
- [108] E Kretschmann. The atr method with focused light—application to guided waves on a grating. *Optics communications*, 26(1) :41–44, 1978.
- [109] H. Frohlich. *Theory of Dielectrics*. Oxford University, 1949.
- [110] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [111] Benjamin J Wiley, Yeechi Chen, Joseph M McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, David Ginger, and Younan Xia. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice. *Nano letters*, 7(4) :1032–1036, 2007.
- [112] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [113] Vincenzo Giannini, Antonio I Fernández-Domínguez, Susannah C Heck, and Stefan A Maier. Plasmonic nanoantennas : fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters. *Chemical reviews*, 111(6) :3888–3912, 2011.
- [114] Ulf Håkanson, M Agio, S Kühn, L Rogobete, T Kalkbrenner, and Vahid Sandoghdar. Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der waals–casimir interactions. *Physical Review B*, 77(15) :155408, 2008.
- [115] Shunping Zhang, Li Chen, Yingzhou Huang, and Hongxing Xu. Reduced linewidth multipolar plasmon resonances in metal nanorods and related applications. *Nanoscale*, 5(15) :6985–6991, 2013.
- [116] Zehui Yong, Dang Yuan Lei, Chi Hang Lam, and Yu Wang. Ultrahigh refractive index sensing performance of plasmonic quadrupole resonances in gold nanoparticles. *Nanoscale research letters*, 9 :1–6, 2014.

- [117] Wuyun Shang, Fajun Xiao, Weiren Zhu, Lei Han, Ting Mei, and Jianlin Zhao. Characterizing localized surface plasmon resonances using focused radially polarized beam. *Applied Optics*, 58(21) :5812–5816, 2019.
- [118] Jin-Na He, Jun-Qiao Wang, Pei Ding, Chun-Zhen Fan, Luk R Arnaut, and Er-Jun Liang. Optical switching based on polarization tunable plasmon-induced transparency in disk/rod hybrid metasurfaces. *Plasmonics*, 10 :1115–1121, 2015.
- [119] Baoqing Wang, Peng Yu, Wenhao Wang, Xutao Zhang, Hao-Chung Kuo, Hongxing Xu, and Zhi-ming M Wang. High-q plasmonic resonances : fundamentals and applications. *Advanced Optical Materials*, 9(7) :2001520, 2021.
- [120] Paul R West, Satoshi Ishii, Gururaj V Naik, Naresh K Emani, Vladimir M Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Searching for better plasmonic materials. *Laser & photonics reviews*, 4(6) :795–808, 2010.
- [121] Edward D Palik. *Handbook of optical constants of solids*, volume 3. Academic press, 1998.
- [122] Ze-Di Shi, Le Zhang, Yue-Long Ma, Tian-Yuan Zhou, Bing-Heng Sun, Cen Shao, Guo-Can Huang, Shi-Tong Yin, Su-Dan Hou, Zeng-Wang Yang, et al. Kinetics and mechanism of the sulfurization behavior of silver conductive material in automobile industry. *Rare Metals*, 41(1) :37–44, 2022.
- [123] Catherine Louis and Olivier Pluchery. *Chapter 14 - Optical and Thermal Properties of Gold Nanoparticles for Biology and Medicine*. World Scientific, 2017.
- [124] James R Nicol, Dorian Dixon, and Jonathan A Coulter. Gold nanoparticle surface functionalization : A necessary requirement in the development of novel nanotherapeutics. *Nanomedicine*, 10(8) :1315–1326, 2015.
- [125] Sundus Jabeen Amina and Bin Guo. A review on the synthesis and functionalization of gold nanoparticles as a drug delivery vehicle. *International journal of nanomedicine*, pages 9823–9857, 2020.
- [126] Feifei Zhang, Jérôme Martin, and Jérôme Plain. Long-term stability of plasmonic resonances sustained by evaporated aluminum nanostructures. *Optical Materials Express*, 9(1) :85–94, 2019.
- [127] Jérôme Martin and Jérôme Plain. Fabrication of aluminium nanostructures for plasmonics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(18) :184002, 2014.
- [128] Davy Gérard and Stephen K Gray. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(18) :184001, 2014.
- [129] Anders Kristensen, Joel KW Yang, Sergey I Bozhevolnyi, Stephan Link, Peter Nordlander, Naomi J Halas, and N Asger Mortensen. Plasmonic colour generation. *Nature Reviews Materials*, 2(1) :1–14, 2016.
- [130] Ming Lun Tseng, Jian Yang, Michael Semmlinger, Chao Zhang, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Two-dimensional active tuning of an aluminum plasmonic array for full-spectrum response. *Nano letters*, 17(10) :6034–6039, 2017.
- [131] Greg T. Hermanson. Chapter 3 - the reactions of bioconjugation. In Greg T. Hermanson, editor, *Bioconjugate Techniques (Third Edition)*, pages 229–258. Academic Press, Boston, third edition edition, 2013.
- [132] Charles A Goss, Deborah H Charych, and Marcin Majda. Application of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates. *Analytical Chemistry*, 63(1) :85–88, 1991.
- [133] Marc Lamy de la Chapelle, Hong Shen, Nicolas Guillot, Benoît Frémaux, Bruno Guelorget, and Timothée Toury. New Gold Nanoparticles Adhesion Process Opening the Way of Improved and Highly Sensitive Plasmonics Technologies. *Plasmonics*, 8(2) :411–415, 2013.
- [134] Ikjoo Byun, Anthony W Coleman, and Beomjoon Kim. Transfer of thin Au films to polydimethylsiloxane (PDMS) with reliable bonding using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) as a molecular adhesive. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23(8) :085016, 2013.
- [135] Keon Jae Lee, Kari A Fosser, and Ralph G Nuzzo. Fabrication of stable metallic patterns embedded in poly (dimethylsiloxane) and model applications in non-planar electronic and lab-on-a-chip device patterning. *Advanced Functional Materials*, 15(4) :557–566, 2005.
- [136] Christian Simo. *Hexagonal arrays of plasmonic gold nanopramids on flexible substrate for surface enhanced Raman scattering measurements*. PhD thesis, University of Tübingen, 2021.

- [137] N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*, 26(3) :369–377, 2007.
- [138] Jiesheng Liu, Shaopeng Wu, Minhu Zou, Xiongzheng Zheng, and Zhengang Cai. Surface modification of silica and its compounding with polydimethylsiloxane matrix : Interaction of modified silica filler with pdms. *Iranian Polymer Journal*, 21, 09 2012.
- [139] Greg T. Hermanson. Chapter 13 - silane coupling agents. In Greg T. Hermanson, editor, *Bioconjugate Techniques (Third Edition)*, pages 535–548. Academic Press, Boston, third edition edition, 2013.
- [140] Minghui Hu, Suguru Noda, Tatsuya Okubo, Yukio Yamaguchi, and Hiroshi Komiyama. Structure and morphology of self-assembled 3-mercaptopropyltrimethoxysilane layers on silicon oxide. *Applied Surface Science*, 181(3) :307–316, 2001.
- [141] S.K. Biswas and Kalyani Vijayan. Friction and wear of ptfe — a review. *Wear*, 158(1) :193–211, 1992.
- [142] Shazia Yasin and H Hasko, D.G. ans Ahmed. Comparison of mibk/ipa and water/ipa as pmma developers for electron beam nanolithography. *Microelectronic Engineering*, 61 :745–753, 2002.
- [143] K. L. Saenger and C. P. Sun. Yellow emission bands produced during gold etching in O₂-CF₄ rf glow-discharge plasmas : Evidence for gas-phase AuF. *Physical Review A*, 46(1) :670–673, 1992.
- [144] Staci Hill, Weiyi Qian, Weiqiang Chen, and Jianping Fu. Surface micromachining of polydimethylsiloxane for microfluidics applications. *Biomicrofluidics*, 10(5) :054114, 2016.
- [145] Otto Hauler, Lukas A Jakob, Kai Braun, Florian Laible, Monika Fleischer, Alfred J Meixner, and Frank Wackenhut. Sensitive interferometric plasmon ruler based on a single nanodimer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(11) :6486–6493, 2021.
- [146] Wenjie Liu, Qiushun Zou, Chaoqun Zheng, and Chongjun Jin. Metal-assisted transfer strategy for construction of 2d and 3d nanostructures on an elastic substrate. *ACS Nano*, 13(1) :440–448, 2019.
- [147] Sk Riyajuddin, Sushil Kumar, Surender P Gaur, Aakanksha Sud, Takahiro Maruyama, Md Ehesan Ali, and Kaushik Ghosh. Linear piezoresistive strain sensor based on graphene/g-C₃N₄/PDMS heterostructure. *Nanotechnology*, 31(29) :295501, 2020.
- [148] Yu Wang, Yi Zheng, Xiangfan Xu, Emilie Dubuisson, Qiaoliang Bao, Jiong Lu, and Kian Ping Loh. Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film : Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst. *ACS Nano*, 5(12) :9927–9933, 2011.
- [149] J. S. Papanu, D. W. Hess, D. S. Soane (Soong), and A. T. Bell. Swelling of poly(methyl methacrylate) thin films in low molecular weight alcohols. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(4) :803–823, 1990.
- [150] Jari Aromaa, Marko Kekkonen, Mehrdad Mousapour, Ari Jokilaakso, and Mari Lundström. The Oxidation of Copper in Air at Temperatures up to 100 °C. *Corrosion and Materials Degradation*, 2(4), 2021.
- [151] Christopher R. Fetterly, Brian C. Olsen, Erik J. Luber, and Jillian M. Buriak. Vapor-Phase Nanopatterning of Aminosilanes with Electron Beam Lithography : Understanding and Minimizing Background Functionalization. *Langmuir*, 34(16) :4780–4792, 2018.
- [152] Kwang Taek Hong, Harris Imadojemu, and R.L. Webb. Effects of oxidation and surface roughness on contact angle. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 8(4) :279–285, 1994.
- [153] Laszlo Somlyai-Sipos and Peter Baumli. Wettability of metals by water. *Metals*, 12(8) :1274, 2022.
- [154] Ming-Hung Chen, Tsung-Hsing Hsu, Yun-Ju Chuang, Po-Hung Chen, and Fan-Gang Tseng. The preparation of self-formed pdms nanostructures by rie etching. In *2007 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, pages 977–980. IEEE, 2007.
- [155] Damien Eschimèse, François Vaurette, Céline Ha, Steve Arscott, Thierry Mélin, and Gaëtan Lévesque. Strong and weak polarization-dependent interactions in connected and disconnected plasmonic nanostructures. *Nanoscale Advances*, 4(4) :1173–1181, 2022.
- [156] Huan Zhang, Chao Cai, Wenxing Liu, Dongdong Li, Jiawei Zhang, Ning Zhao, and Jian Xu. Recyclable polydimethylsiloxane network crosslinked by dynamic transesterification reaction. *Scientific reports*, 7(1) :11833, 2017.
- [157] Víctor Canalejas-Tejero, Sonia Herranz, Alyssa Bellingham, María Cruz Moreno-Bondi, and Carlos Angulo Barrios. Passivated aluminum nanohole arrays for label-free biosensing applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(2) :1005–1010, 2014.

- [158] Zhanhu Guo, Tony Pereira, Oyoung Choi, Ying Wang, and H Thomas Hahn. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 16(27) :2800–2808, 2006.
- [159] Thomas Maurer and Gaëtan Lévêque Najat Ahmidayi, William d’Orsonnens. Mechanical enhancement of the strain-sensor response in dimers of strongly-coupled plasmonic nanoparticles.
- [160] Ross S Fontenot, Stephen W Allison, Kyle J Lynch, William A Hollerman, and Firouzeh Sabri. Mechanical, spectral, and luminescence properties of zns : Mn doped pdms. *Journal of Luminescence*, 170 :194–199, 2016.
- [161] Jijun Tang, Wei Yao, Weili Li, Jie Xu, Lei Jin, Jide Zhang, and Zexiao Xu. Study on a novel composite coating based on pdms doped with modified graphene oxide. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15 :375–383, 2018.
- [162] Wenjie Zhao, Tong Li, Yupeng Li, Daniel J O’Brien, Mauricio Terrones, Bingqing Wei, Jonghwan Suhr, and X Lucas Lu. Mechanical properties of nanocomposites reinforced by carbon nanotube sponges. *Journal of Materiomics*, 4(2) :157–164, 2018.