



HAL
open science

Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or

Clémence Tallet

► **To cite this version:**

Clémence Tallet. Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or. Chimie théorique et/ou physique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT: . tel-00807461

HAL Id: tel-00807461

<https://theses.hal.science/tel-00807461>

Submitted on 3 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4637



THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Clémence TALLET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE-PHYSIQUE

**Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères
à blocs et de nanoparticules d'or**

Directrice de recherche : Virginie PONSINET

Soutenue le 06 décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|-------------|------------------------|------------------------------------|
| Examinateur | M. RICHETTI, Philippe | Directeur de Recherche CNRS, CRPP |
| Rapporteur | M. GUENOUN, Patrick | Ingénieur CEA, Saclay |
| Rapporteur | M. WARENGHEM, Marc | Professeur, Université d'Artois |
| Examinateur | M. DUGUET, Étienne | Professeur, Université de Bordeaux |
| Examinateur | M. JESTIN, Jacques | Chargé de Recherche CNRS, Saclay |
| Directrice | Mme PONSINET, Virginie | Chargée de Recherche CNRS, CRPP |

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux. Je tiens donc à remercier Philippe Richetti, directeur du laboratoire pour m'avoir permis d'intégrer l'équipe CAAM. Je remercie vivement Virginie Ponsinet pour sa patience et ses conseils au cours de ces trois années de thèse. J'adresse mes profonds remerciements à Marc Warenghem et Patrick Guenoun, en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Etienne Duguet et Jacques Jestin pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe des Métamatériaux, et en particulier Virginie Ponsinet, Philippe Barois, Ashod Aradian, Sylvain Lannebère, Alessandro Veltri, Julien Vieaud, Olivier Merchiers, Ludivine Malassis, Kévin Ehrhardt et Christophe Coutant, pour les discussions scientifiques et non scientifiques autour d'un café ou lors des fameux méta-pique-niques. Merci également à tous les membres du projet ANR-Nanodiellipso, en particulier Marc Warenghem et Yves Borensztein, pour leur aide sur l'analyse souvent complexe des données ellipsométriques. Je tiens à remercier les membres du projet européen Métachem, Uta Helbig et Gerhard Domann du centre R&D de Fraunhofer Würzburg pour les substrats d'Ormocer.

Merci à Anitha Kumar pour avoir initié la synthèse des nanoparticules entourées de polymère. Je tiens également à remercier profondément Prathap Chandran Sivasankaran pour ses très belles synthèses de particules. Un grand merci à Mbolotiana Rajaoarivelo pour son aide et ses nombreuses synthèses de particules. Merci à Stéphane Mornet et Mona Treguer, de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour la synthèse des particules aminées. Je tiens également à remercier Serge Ravaine et Christophe Coutant pour leurs conseils et suggestions sur la synthèse *in situ* des nanoparticules.

Un grand merci à Isabelle Ly pour sa bonne humeur, sa gentillesse et son aide plus que précieuse en microscopie électronique. Je tiens à remercier l'équipe du BIC (Bordeaux Imaging Center) et en particulier Etienne Gontier, Mélina Petrel et Sabrina Lacomme pour m'avoir formée à l'ultramicrotomie. Merci également à Hassan Saadaoui pour les mesures AFM. Je tiens aussi à remercier Marie-France Achard, Frédéric Nallet et Ahmed Bentaleb pour leur aide en diffusion des rayons X aux petits angles, avec le capricieux « Nanostar ». Je voudrais aussi remercier Stéphane Reculosa et Renaud Vallée pour leur aide en microspectrophotométrie.

Je tiens à remercier Philippe Barois pour sa gentillesse et pour m'avoir initiée à la réflectivité des rayons X. Merci à Julie Angly pour les mesures de DLS et nos discussions autour du microscope électronique à transmission. L'ellipsométrie et tout ce qui en découle, son utilisation, son logiciel, ses modèles, tout cela n'a été possible qu'avec l'aide quotidienne de nombreuses personnes. Je tiens ainsi à remercier Julien Vieaud, Olivier Merchiers, Ashod Aradian et Yves Borensztein pour l'élaboration des modèles ellipsoïdaux, et Kévin Ehrhardt pour son aide avec les mesures ellipsométriques. Je tiens également à remercier Alexander Grigorenko pour avoir réalisé des mesures ellipsométriques sur plusieurs échantillons.

J'adresse mes plus profonds remerciements aux étudiants qui m'ont aidé au cours de cette thèse. Merci à Mélissa Infusino, avec qui j'ai découvert les films minces et l'anglais à la sauce italienne. Merci à Marion Cabantous et Serife Karagur pour leur contribution et leur bonne humeur. Un grand merci également à Cyril Chomette et David Poirot pour leur motivation, leur optimisme et leur grande aide concernant la synthèse *in situ* des nanoparticules.

Merci à Véronica Castillo, avec qui j'ai eu le plaisir de partager le laboratoire. Un grand merci à Ludivine Malassis pour avoir toujours été là, son soutien et son amitié m'ont été indispensables. Merci aux Dr. Fay et Dr. Mondiot de m'avoir « accueillie » dans leur antre et pour ces bonnes années passées ensemble dans la bonne humeur. Merci également aux compagnons du CAES : le-Rang, Natacha, Damien, Andy, Julien, Emilie, Gaétane, Mélanie,... Merci également à Tatiana, Anne-Sophie, Amélie, Fabienne pour leur bonne humeur.

Un grand merci également à mes amis et en particulier Nora, Etienne, Tiphaine, Cédric, Blanche, Jérémy, Olivier, Audrey, Yoann et Wilfried pour les sorties bordelaises et tous les bons moments passés ensemble. Un énorme merci à mes parents et mes sœurs pour leur confiance et leur soutien sans limite. Et Maxime bien sûr, merci pour avoir méta-morphosé ma vie !

Sommaire

| | |
|--|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre 1. Contexte et état de l'art..... | 3 |
| Introduction..... | 7 |
| I. Métamatériaux..... | 7 |
| I.1. Définition..... | 7 |
| I.2. Développement des concepts..... | 9 |
| I.3. Domaines d'application..... | 11 |
| I.4. Stratégie..... | 12 |
| II. Nanoparticules d'or..... | 13 |
| II.1. Synthèse..... | 13 |
| II.1.1. Réaction à base de réducteur chimique..... | 14 |
| II.1.2. Réaction à base de réducteur non chimique..... | 14 |
| II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or..... | 14 |
| II.3. Propriétés optiques de l'or..... | 15 |
| II.3.1. Permittivité de l'or massif..... | 15 |
| II.3.2. Absorption des nanoparticules d'or..... | 17 |
| II.3.3. Densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or..... | 19 |
| II.3.3.1. Effet du milieu environnant..... | 20 |
| II.3.3.2. Effet de la taille des nanoparticules..... | 21 |
| II.3.3.3. Effet du nombre de nanoparticules..... | 22 |
| II.3.3.4. Effet de la forme des nanoparticules..... | 22 |
| II.3.4. Indices optiques de composites à base de nanoparticules d'or..... | 23 |
| III. Copolymères à blocs..... | 24 |
| III.1. Définitions..... | 24 |
| III.1.1. Polymère..... | 24 |
| III.1.2. Copolymère..... | 25 |
| III.2. Thermodynamique des copolymères diblocs..... | 26 |
| III.2.1. Microséparation de phase des copolymères diblocs..... | 26 |
| III.2.2. Diagramme de phases des copolymères diblocs..... | 28 |
| III.2.3. Copolymères diblocs symétriques dans différents régimes de ségrégation..... | 29 |

| | |
|--|----|
| III.2.3.1. Régime de ségrégation forte | 30 |
| III.2.3.2. Régime de ségrégation faible | 30 |
| III.2.4. Mise en forme expérimentale | 31 |
| III.2.4.1. Évaporation lente | 31 |
| III.2.4.2. Évaporation rapide | 31 |
| III.3. Thermodynamique des copolymères diblocs symétriques en films minces..... | 32 |
| III.3.1. Alignement perpendiculaire au substrat..... | 32 |
| III.3.2. Alignement parallèle au substrat | 33 |
| III.3.2.1. Configuration symétrique - antisymétrique..... | 33 |
| III.3.2.2. Autre configuration | 33 |
| III.4. Dispersion dans des solvants..... | 34 |
| IV. État de l'art de l'incorporation de nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs | 35 |
| IV.1. Post-incorporation | 36 |
| IV.2. Incorporation directe | 37 |
| IV.3. Synthèse <i>in situ</i> | 39 |
| V. Notre démarche | 41 |
| Bibliographie..... | 43 |

Chapitre 2. Instrumentation et copolymères utilisés.....49

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 52 |
| I. Instrumentation..... | 52 |
| I.1. Microscopie électronique..... | 52 |
| I.1.1. Microscopie Électronique à Transmission..... | 52 |
| I.1.2. Ultramicrotomie | 53 |
| I.2. Microscopie à force atomique | 54 |
| I.3. Mesures de diffusion | 55 |
| I.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles | 55 |
| I.3.2. Réflectivité des rayons X | 58 |
| I.4. Mesures spectroscopiques..... | 60 |
| I.4.1. Spectrophotométrie | 60 |
| I.4.2. Microspectrophotométrie..... | 61 |
| I.4.3. Ellipsométrie spectroscopique | 61 |
| I.5. Fabrication de films minces par spin-coating..... | 65 |

| | |
|----------------------------------|----|
| II. Copolymères utilisés..... | 66 |
| II.1. PS-PAA | 67 |
| II.2. PS-PMMA..... | 70 |
| II.3. PS-P ₂ VP | 71 |
| Conclusion | 75 |
| Bibliographie..... | 76 |

Chapitre 3. Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'or.....77

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 80 |
| I. Nanoparticules d'or en milieu aqueux | 80 |
| I.1. Nanoparticules d'or citratées..... | 80 |
| I.1.1. Synthèse | 80 |
| I.1.2. Optimisation..... | 81 |
| I.1.3. Caractérisation | 84 |
| I.2. Nanoparticules d'or aminées | 90 |
| I.2.1. Synthèse | 90 |
| I.2.2. Caractérisation | 91 |
| II. Nanoparticules d'or stabilisées par du polystyrène..... | 93 |
| II.1. Nanoparticules d'or « AuPS-1 »..... | 93 |
| II.1.1. Synthèse | 93 |
| II.1.2. Caractérisation | 93 |
| II.1.3. Influence des conditions expérimentales..... | 98 |
| II.2. Nanoparticules d'or « AuPS-2 »..... | 99 |
| II.2.1. Synthèse | 99 |
| II.2.2. Caractérisation | 100 |
| III. Discussion | 102 |
| III.1. Bilan des différentes particules..... | 102 |
| III.2. Discussion des propriétés optiques..... | 103 |
| III.3. Conclusion | 103 |
| Bibliographie..... | 104 |

Chapitre 4. Nanocomposites massifs.....105

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 108 |
| I. Post-incorporation de nanoparticules d'or via un solvant sélectif | 108 |
| I.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 108 |
| I.1.1. Mise en forme du copolymère dibloc PS-PAA..... | 108 |
| I.1.2. Gonflement du copolymère en milieu aqueux..... | 109 |
| I.1.3. Copolymère dibloc PS-PAA en présence de nanoparticules d'or..... | 111 |
| I.2. Nanocomposites massifs avec nanoparticules citratées..... | 112 |
| I.2.1. Étude structurale | 112 |
| I.2.2. Étude optique..... | 116 |
| I.3. Nanocomposites massifs avec nanoparticules aminées | 117 |
| I.3.1. Étude structurale | 118 |
| II. Incorporation directe de nanoparticules d'or via un solvant neutre | 120 |
| II.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 120 |
| II.2. Caractérisation | 121 |
| II.3. Influence de la fraction volumique en or | 122 |
| III. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or dans des copolymères à blocs | 127 |
| III.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 127 |
| III.2. Étude des nanocomposites massifs | 128 |
| III.2.1. Cas du PS-PMMA | 128 |
| III.2.2. Cas du PS-PVP | 129 |
| Conclusion | 135 |
| Bibliographie..... | 136 |

Chapitre 5. Nanocomposites en films minces.....137

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 141 |
| I. Films minces de copolymère dibloc | 141 |
| I.1. Films minces amorphes de copolymère..... | 142 |
| I.1.1. Mise en forme | 142 |
| I.1.2. Caractérisation | 142 |
| I.1.2.1. Microscopie optique et à force atomique..... | 142 |
| I.1.2.2. Réflectivité des rayons X | 143 |

| | |
|--|-----|
| I.1.2.3. Ellipsométrie spectroscopique | 145 |
| I.1.3. Contrôle de l'épaisseur..... | 146 |
| I.1.4. Réponses optiques | 147 |
| I.2. Organisation et alignement des films minces de copolymères diblocs | 148 |
| I.2.1. Recuit thermique..... | 149 |
| I.2.1.1. Mise en forme | 149 |
| I.2.1.2. Mise en évidence de l'alignement..... | 149 |
| I.2.2. Exposition au solvant..... | 153 |
| I.2.2.1. Mise en forme | 153 |
| I.2.2.2. Mise en évidence de l'alignement..... | 154 |
| II. Incorporation directe de nanoparticules dans des copolymères diblocs | 155 |
| II.1. Mise en forme | 155 |
| II.2. Films minces amorphes | 157 |
| II.2.1. Étude structurale | 157 |
| II.2.2. Étude optique..... | 158 |
| II.2.2.1. Ellipsométrie spectroscopique | 158 |
| II.2.2.2. Microspectrophotométrie..... | 160 |
| II.2.2.3. Conclusion | 161 |
| II.3. Films minces alignés..... | 162 |
| II.3.1. Étude structurale..... | 162 |
| II.3.2. Étude optique..... | 164 |
| III. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc..... | 165 |
| III.1. Cas du PS-PMMA | 165 |
| III.1.1. Mise en forme et optimisation de la synthèse <i>in situ</i> | 165 |
| III.1.2. Étude structurale..... | 168 |
| III.1.3. Étude optique..... | 171 |
| III.1.3.1. Ellipsométrie spectroscopique | 171 |
| III.1.3.2. Microspectrophotométrie..... | 176 |
| III.2. Cas du PS-PVP | 177 |
| III.2.1. Mise en forme des nanocomposites | 177 |
| III.2.2. Étude structurale..... | 178 |
| III.2.3. Étude optique..... | 179 |
| III.3. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or par la méthode d'imprégnation..... | 182 |
| III.3.1. Mise en forme des nanocomposites | 182 |

Sommaire

| | |
|----------------------------------|-------------|
| III.3.2. Étude structurale | 184 |
| III.3.3. Étude optique | 186 |
| Conclusion | 190 |
| Bibliographie..... | 192 |
| | |
| Conclusion générale..... | 195 |
| | |
| Annexes..... | I-XV |

Introduction générale

L'intérêt pour les nanocomposites n'a cessé de croître depuis plusieurs décennies, grâce aux progrès soutenus des techniques de fabrication. Ces assemblages d'au moins deux matériaux nanométriques non miscibles possèdent des propriétés qui vont au-delà de celles de chacun des constituants. L'organisation de ces nanocomposites apporte des propriétés supplémentaires de type optique, électrique ou magnétique. C'est le cas des métamatériaux, dont le principe a été proposé en 1968 par Veselago, et qui constituent un domaine de recherche très actif depuis le début des années 2000, lorsqu'il a été démontré par Pendry et Smith que la structure interne de matériaux composites artificiels génère des propriétés électromagnétiques qui n'existent pas dans les milieux naturels. De telles propriétés optiques inédites sont en particulier recherchées dans le domaine du visible, en arrangeant des nano-objets résonants dans une structure tridimensionnelle nanostructurée. À cette échelle, les procédés de fabrication par lithographie, jusqu'à présent utilisés pour l'élaboration de tels métamatériaux ne sont plus adéquats ; l'auto-assemblage et la nanochimie apparaissent alors comme des nouvelles voies prometteuses de fabrication.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet européen « Metachem », qui a pour objectif de formuler de nouvelles générations de métamatériaux présentant des propriétés optiques innovantes dans le domaine visible de la lumière. Pour cela, la chimie de synthèse de nanoparticules est mise en œuvre pour réaliser des nano-objets élaborés, tandis que les mécanismes d'auto-assemblage des colloïdes et polymères sont utilisés pour organiser les nano-résonateurs plasmoniques. Nos travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte et ont pour objectif de générer des systèmes lamellaires denses en nanoparticules métalliques. Pour cela, on réalise des nanocomposites plasmoniques anisotropes, en organisant périodiquement des particules d'or dans des matrices nanostructurées de copolymères à blocs. En effet, les nanoparticules d'or présentent une résonance plasmonique bien définie entre 300 et 900 nm et la nanochimie donne accès à une grande variété de tailles et de formes. Quant aux copolymères à blocs, ils sont connus pour leurs propriétés d'auto-assemblage, et forment des structures nanostructurées avec des tailles caractéristiques allant de 10 à 100 nm. Notre objectif est d'étudier des méthodologies de fabrication de tels systèmes hybrides, permettant d'en contrôler la nanostructure. On pourra alors tenter de comprendre comment la résonance plasmonique des nanoparticules d'or est modifiée lorsque ces dernières sont dispersées dans des matrices hôtes, et de faire le lien entre la structure et les réponses optiques du nanocomposite.

Dans le premier chapitre, on abordera le développement des concepts et les limites de fabrication des métamatériaux. On décrira les différentes stratégies envisagées pour organiser périodiquement

des nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs auto-assemblés. Les propriétés physico-chimiques et optiques des nanoparticules d'or, et plus particulièrement les paramètres influençant la résonance plasmonique de surface seront décrits. Enfin, la thermodynamique et la mise en forme de systèmes lamellaires de copolymères diblocs seront également explicitées.

On présentera dans le second chapitre les différentes techniques expérimentales employées pour étudier la structure et les réponses optiques des matériaux formulés. L'organisation des nanocomposites sera analysée grâce à des mesures de diffusion et à la microscopie électronique à transmission. L'étude des propriétés optiques de nanoparticules d'or dispersées dans un liquide ou dans une matrice de copolymère sera faite grâce à des mesures spectroscopiques. On détaillera plus particulièrement l'ellipsométrie spectroscopique, technique de pointe permettant notamment l'étude des indices optiques d'un matériau en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Dans une seconde partie, on décrira les copolymères diblocs commerciaux utilisés pour la mise en forme des matériaux nanocomposites lamellaires.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de nanoparticules d'or, stabilisées par différents ligands, en milieu aqueux ou organique. Leur taille et forme seront déterminées par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Les propriétés optiques des nanoparticules d'or en suspension seront étudiées par spectrophotométrie. La connaissance des réponses optiques individuelles des nanoparticules d'or sera nécessaire pour analyser correctement les réponses des nanocomposites.

Nous étudierons dans le quatrième chapitre des films massifs de nanocomposites copolymères diblocs/nanoparticules d'or, formulés selon différentes méthodologies. L'objectif est ici de montrer la possibilité d'organiser sélectivement des nanoparticules d'or plasmoniques dans un seul bloc d'un copolymère dibloc lamellaire. Énumérer les avantages et les limites de chaque stratégie permettra de déterminer les méthodes les plus prometteuses pour générer des films minces denses en or.

Le cinquième chapitre est dédié à la mise en forme et à la caractérisation de films minces nanocomposites. Une première partie portera sur l'organisation et l'alignement de films minces de copolymères diblocs, que l'on mettra en évidence par microscopie à force atomique et réflectivité des rayons X. On étudiera dans la suite l'organisation locale des nanoparticules d'or au sein de la matrice de copolymère par microscopie électronique à transmission. En parallèle, les indices optiques (n , k) des films minces nanocomposites seront analysés par ellipsométrie spectroscopique, et confrontés à des modèles de loi de mélange. On étudiera plus particulièrement l'influence de la fraction volumique en or sur la nanostructure et la résonance plasmonique des nanocomposites.

CHAPITRE 1 :

CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

Chapitre 1. Contexte et état de l'art

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 7 |
| I. Métamatériaux..... | 7 |
| I.1. Définition..... | 7 |
| I.2. Développement des concepts..... | 9 |
| I.3. Domaines d'application..... | 11 |
| I.4. Stratégie | 12 |
| II. Nanoparticules d'or..... | 13 |
| II.1. Synthèse | 13 |
| II.1.1. Réaction à base de réducteur chimique..... | 14 |
| II.1.2. Réaction à base de réducteur non chimique..... | 14 |
| II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or..... | 14 |
| II.3. Propriétés optiques de l'or..... | 15 |
| II.3.1. Permittivité de l'or massif | 15 |
| II.3.2. Absorption des nanoparticules d'or..... | 17 |
| II.3.3. Densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or..... | 19 |
| II.3.3.1. Effet du milieu environnant..... | 20 |
| II.3.3.2. Effet de la taille des nanoparticules | 21 |
| II.3.3.3. Effet du nombre de nanoparticules | 22 |
| II.3.3.4. Effet de la forme des nanoparticules | 22 |
| II.3.4. Indices optiques de composites à base de nanoparticules d'or | 23 |
| III. Copolymères à blocs..... | 24 |
| III.1. Définitions | 24 |
| III.1.1. Polymère..... | 24 |
| III.1.2. Copolymère | 25 |
| III.2. Thermodynamique des copolymères diblocs..... | 26 |

| | |
|--|----|
| III.2.1. Microséparation de phase des copolymères diblocs | 26 |
| III.2.2. Diagramme de phases des copolymères diblocs..... | 28 |
| III.2.3. Copolymères diblocs symétriques dans différents régimes de ségrégation..... | 29 |
| III.2.3.1. Régime de ségrégation forte | 30 |
| III.2.3.2. Régime de ségrégation faible | 30 |
| III.2.4. Mise en forme expérimentale | 31 |
| III.2.4.1. Évaporation lente | 31 |
| III.2.4.2. Évaporation rapide | 31 |
| III.3. Thermodynamique des copolymères diblocs symétriques en films minces..... | 32 |
| III.3.1. Alignement perpendiculaire au substrat..... | 32 |
| III.3.2. Alignement parallèle au substrat | 33 |
| III.3.2.1. Configuration symétrique - antisymétrique | 33 |
| III.3.2.2. Autre configuration | 33 |
| III.4. Dispersion dans des solvants..... | 34 |
| IV. État de l'art de l'incorporation de nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs | 35 |
| IV.1. Post-incorporation | 36 |
| IV.2. Incorporation directe | 37 |
| IV.3. Synthèse <i>in situ</i> | 39 |
| V. Notre démarche | 41 |
| Bibliographie..... | 43 |

Introduction

Ce travail de thèse a pour objectif d'une part d'étudier des méthodologies de fabrication de nanocomposites de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or permettant de contrôler leur nanostructure et d'autre part, de faire le lien entre la structure nanométrique de ces matériaux auto-assemblés et leurs propriétés optiques. Dans ce premier chapitre, nous nous intéressons au contexte de notre étude, c'est-à-dire la recherche sur les matériaux nanostructurés et plasmoniques pour l'optique, et les métamatériaux qui peuvent présenter des propriétés optiques inédites, notamment dans le domaine visible de la lumière. Nous discutons des stratégies expérimentales envisagées pour la fabrication de ces nouveaux matériaux. Nous cherchons à organiser des résonateurs à des échelles très inférieures à la longueur d'onde (typiquement $< \lambda/10$), ce qui, pour des applications dans la gamme de la lumière visible, correspond à des échelles de quelques dizaines de nanomètres. Pour les résonateurs, on choisit de travailler avec des nanoparticules d'or, dont on peut contrôler la taille et la forme et qui présentent une résonance dans le visible. On explore alors la possibilité d'organiser ces nano-objets résonants en utilisant les propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs. En effet, ces derniers forment spontanément, dans certaines conditions, des structures auto-assemblées périodiques avec des tailles caractéristiques de 10 à 100 nm. Enfin, différentes voies de fabrication de composites nanostructurés copolymères/nanoparticules sont décrites dans une quatrième partie.

I. Métamatériaux

I.1. Définition

Un métamatériau, dont le préfixe « méta » signifie « au-delà », est un matériau composite artificiel dont la structure interne engendre des propriétés électromagnétiques qui n'existent pas dans les milieux naturels. Un métamatériau est constitué de structures artificielles organisées, souvent métalliques ou métallo-diélectriques et est caractérisé par son indice de réfraction complexe \tilde{n} ^{1,2,3}. On définit l'indice de réfraction complexe \tilde{n} d'un matériau selon l'Equation 1.1 à partir des équations de Maxwell dans le vide et dans un matériau⁴.

Equation 1.1.
$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$$

L'indice de réfraction complexe \tilde{n} dépend de la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique (cf. Figure 1.1). La partie réelle est l'indice optique n , aussi appelé indice de réfraction. La partie imaginaire est le coefficient d'absorption k , qui représente la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique qui traverse le milieu⁵. Si l'indice \tilde{n} est réel à une longueur d'onde, cela signifie

que l'onde électromagnétique traverse le milieu sans être absorbée, le milieu est donc transparent pour cette longueur d'onde.

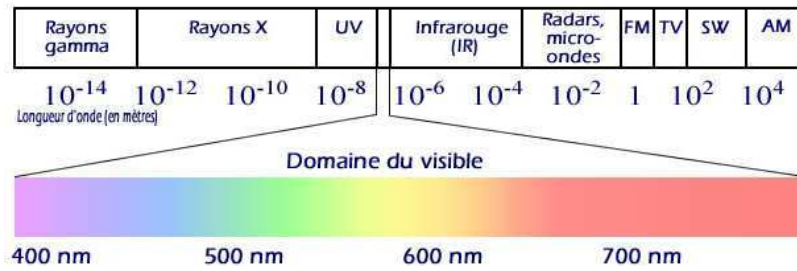


Figure 1.1. Spectre électromagnétique

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

Equation 1.2
$$\tilde{n}(\lambda) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\lambda) \tilde{\mu}(\lambda)}$$

Tous les matériaux peuvent être classés en fonction de leur permittivité électrique réelle ϵ_r et perméabilité magnétique μ_r selon la Figure 1.2. Les métaux et les diélectriques sont caractérisés respectivement par une permittivité électrique négative et positive. Dans le domaine visible, tous les matériaux naturels ont une perméabilité μ égale à ou proche de 1.

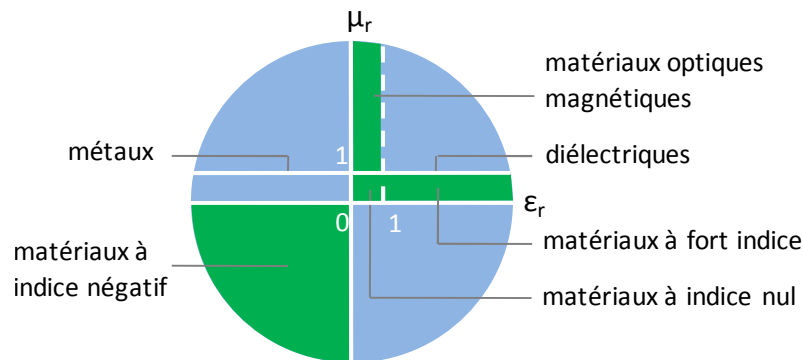


Figure 1.2. Schéma représentant les matériaux selon leur permittivité électrique et leur perméabilité magnétique réelles

D'après la Figure 1.2, les matériaux naturels (en bleu) ne représentent qu'une partie des valeurs de ϵ_r et μ_r . Toutes les autres parties (en vert) correspondent aux métamatériaux.

Le cas le plus extrême et le plus recherché des métamatériaux est ce qu'on appelle la réfraction négative. D'après la loi de Snell-Descartes, lors du passage d'un rayon lumineux d'un milieu d'indice de réfraction n_1 vers un milieu d'indice de réfraction n_2 , le rayon lumineux est dévié selon un angle θ_2 , avec θ_1 l'angle entre le rayon lumineux incident et l'axe perpendiculaire à l'interface (cf. Figure

1.3.a) : il s'agit de la réfraction classique. Plus la densité du milieu est importante, plus la lumière est ralentie et plus l'indice de réfraction est grand. La réfraction négative se caractérise par le phénomène suivant : le rayon lumineux transmis est dévié du même côté de la normale à la surface que le rayon incident (cf. Figure 1.3.b) ¹.

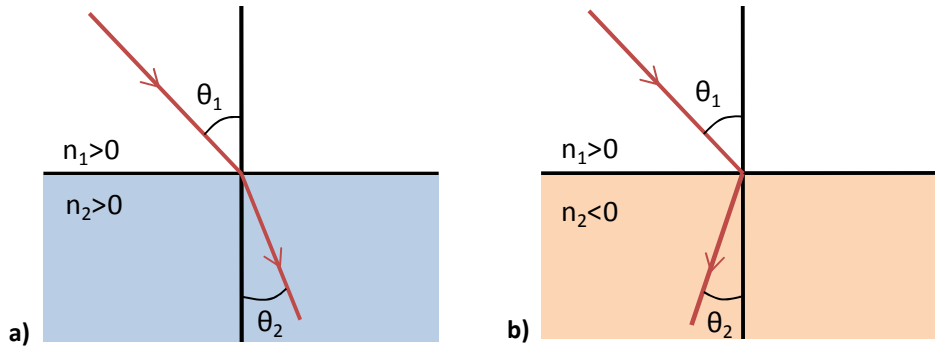


Figure 1.3 : Matériau présentant a) une réfraction classique et b) une réfraction négative ²

Pour obtenir une réfraction négative dans un matériau homogène et isotrope, l'indice de réfraction doit être négatif, c'est-à-dire que la permittivité électrique et la perméabilité magnétique doivent être simultanément négatives. Pour un matériau anisotrope, dont l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\lambda)$ dépend de la polarisation de la lumière et de l'angle d'incidence, une réfraction négative peut être obtenue sans nécessairement présenter un indice de réfraction négatif. Une légère anisotropie peut être suffisante pour obtenir une réfraction négative à certains angles d'incidence ^{6,7}; et pour avoir une réfraction négative à tous les angles d'incidence, le matériau doit présenter une forte anisotropie. Sa permittivité électrique doit être positive selon un axe et négative selon un autre (cf. Figure 1.4) ^{8,9,10,11,12}.

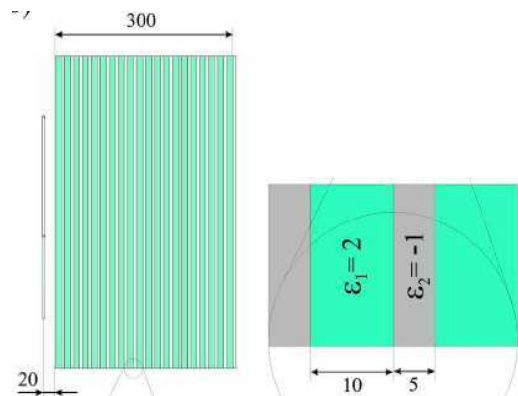


Figure 1.4. Géométrie d'un métamatériau métal-diélectrique multicouches (dimensions en nm) ^{8,9}

I.2. Développement des concepts

L'histoire des métamatériaux commence en 1968 lorsque le physicien Victor Veselago calcule théoriquement le comportement de la lumière dans un matériau ayant une permittivité et une perméabilité simultanément négatives ¹³. En appliquant les équations de Maxwell dans un tel matériau, il démontre que l'indice de réfraction peut être négatif et produire ainsi une réfraction négative (cf. Figure 1.3). Puisqu'il n'existe aucun matériau naturel possédant simultanément une

permittivité et une perméabilité négatives, aucune démonstration expérimentale ne peut être réalisée et l'étude sur les métamatériaux reste en suspens.

C'est seulement en 1996 que l'intérêt pour les métamatériaux renaît lorsque John Pendry montre d'une part qu'un arrangement périodique de fils métalliques permet d'obtenir une permittivité électrique négative ; et d'autre part, qu'une perméabilité magnétique négative est observée en construisant des microcircuits composés d'un réseau périodique de boucles ouvertes (en anglais split ring resonators). En combinant ces deux réseaux dans une structure périodique composite, le milieu doit alors présenter une permittivité et une perméabilité simultanément négatives pour les mêmes longueurs d'onde^{14 15}. En se basant sur ces travaux théoriques, David Smith et al. réalisent en 2000 le premier métamatériau possédant un indice de réfraction négatif dans le domaine des micro-ondes (cf. Figure 1.5)^{16 17 18}.



Figure 1.5. Premier métamatériau réalisé avec une succession périodique de fils et boucles ouvertes de cuivre¹⁶

Bien que l'expérience montre la possibilité d'obtenir un matériau présentant un indice de réfraction négatif, l'étude sur les métamatériaux aurait pu en rester là car aucune application n'est envisageable. L'engouement pour les métamatériaux renaît véritablement lorsque John Pendry expose la possibilité de réaliser une « superlentille » dont la résolution ne serait plus limitée par les lois classiques de l'optique¹⁹. Dès lors, la ruée vers les métamatériaux optiques est lancée et chaque année, de nouveaux systèmes sont réalisés avec un indice de réfraction négatif sur des gammes de longueur d'onde de plus en plus proches du domaine visible, des micro-ondes en 2000 jusqu'au domaine infrarouge en 2005 (cf. Figure 1.6)^{20 21}. Vladimir Shalaev fabrique en effet en 2005 un réseau de plots d'or longs de 700 nm et obtient un indice négatif pour des longueurs d'onde comprises entre 1500 et 2000 nm²². Pour un matériau similaire, Alexander Grigorenko mesure une permittivité électrique et une perméabilité magnétique négatives à une longueur d'onde de 700 nm. Cependant, l'indice de réfraction de ce matériau ne peut être mesuré à cause de son opacité^{3 20 23}.

Comme l'illustre la Figure 1.6, la fabrication de métamatériaux par lithographie atteint ses limites dans le domaine du visible. En effet, le réseau et les motifs métalliques doivent avoir une période nettement inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui correspond à des motifs de quelques dizaines de nanomètres, dans la gamme de fréquence du visible. Ces tailles sont difficilement accessibles par les techniques de lithographie, et il faut alors explorer d'autres techniques de fabrication qui permettent de descendre en longueur d'onde, comme la nanochimie et l'auto-assemblage.

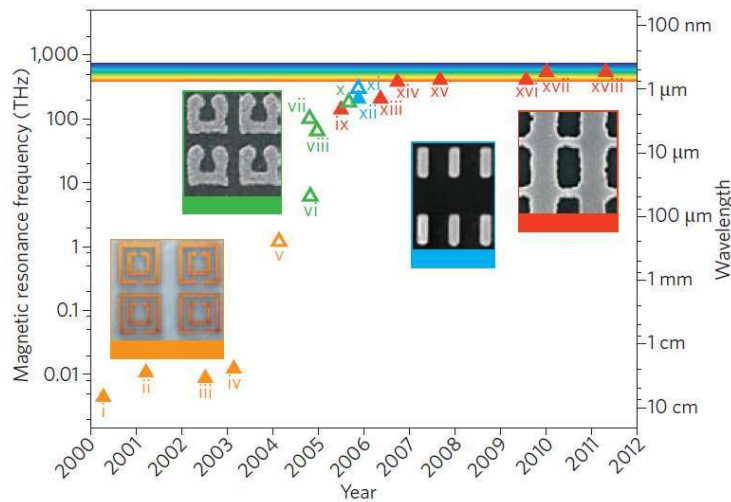


Figure 1.6. Avancée expérimentale des métamatériaux depuis 2000. Les longueurs d'onde opérationnelles des métamatériaux présentant une perméabilité magnétique négative (triangles vides) et un indice de réfraction n négatif (triangles pleins) sont représentées en échelle logarithmique. Les triangles oranges correspondent à des structures basées sur des doubles boucles ouvertes, les triangles verts à des boucles ouvertes en forme en U, en bleu à des paires de fils métalliques et en rouge à des structures résilles ²¹

I.3. Domaines d'application

De nombreuses applications peuvent découler des métamatériaux, du fait de leurs propriétés électromagnétiques innovantes. Les applications dans le domaine de l'optique sont les plus recherchées : focalisation des faisceaux lumineux, transport simultané de signaux optiques dans la même fibre, stockage de données optiques. Les métamatériaux peuvent ainsi révolutionner le monde de l'optique ². Trois exemples sont présentés ci-dessous.

- Des téléphones portables à antennes compactes et directives utilisant un radôme à indice négatif ont été commercialisés en 2009 (LG Chocolate BL40). Les résonateurs électriques et magnétiques développés dans la gamme des microondes ont été très étudiés et adaptés pour des applications en télécommunication ²⁴.

- La superlentille est un système très étudié puisque très prometteur. Elle permet d'avoir en théorie une résolution infinie et sans astigmatisme. Grâce à sa forme plane, la superlentille élimine totalement les aberrations sphériques de l'image produite par une lentille ordinaire (cf. Figure 1.7).

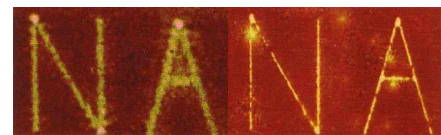


Figure 1.7. Résolution simulée d'une lentille habituelle (gauche) et d'une lentille à indice négatif ²⁵

- La possibilité de réaliser une cape d'invisibilité en utilisant des métamatériaux est proposée par J. Pendry en 2006 ²⁶. Pour cette application, ni la permittivité ni la perméabilité n'ont besoin d'être négatives, mais leurs valeurs doivent être contrôlables et variables dans l'espace. Le contrôle des

champs électromagnétiques a depuis été vérifié expérimentalement dans la gamme des micro-ondes et est basé sur le fait de pouvoir contrôler en chaque point de l'espace le parcours des ondes électromagnétiques²⁷.

I.4. Stratégie

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de l'équipe «Composites Auto-Assemblés et Métamatériaux» (CAAM) du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et dans le cadre du projet européen Metachem, intitulé « Nanochemistry and self-assembly routes to metamaterials for visible light ». Les objectifs de ce projet consistent à formuler de nouvelles générations de métamatériaux présentant des propriétés optiques innovantes dans le domaine du visible. La synthèse de nano-objets résonants dans le domaine du visible à base de nanoparticules métalliques est faite par nanochimie, et l'organisation périodique de ces objets est réalisée par auto-assemblage dans des structures tridimensionnelles nanostructurées. L'équipe CAAM s'intéresse particulièrement à la formulation de matériaux, constitués de résonateurs métalliques ordonnés dans une matrice diélectrique. Pour générer des propriétés optiques dans le domaine du visible, ces matériaux doivent être structurés avec une taille caractéristique très inférieure à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique, c'est-à-dire de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour le domaine du visible. Les matériaux doivent également être constitués d'un grand nombre d'objets résonants entre 400 et 750 nm (typiquement 10^{12} - 10^{15} dans 1 mm^3) pour générer des systèmes denses en résonateurs, et ainsi avoir une permittivité négative (sur une gamme de longueur d'onde proche de la résonance). On s'intéresse, en particulier, à des matériaux anisotropes dans lesquels des nanoparticules sont organisées en couches dans un diélectrique. L'organisation est primordiale pour obtenir une anisotropie des propriétés et, si possible, une alternance de permittivité positive (type diélectrique) et négative (type métallique).

Différentes voies de fabrication permettent d'obtenir des matériaux nanostructurés multicouches, notamment les dépôts couche par couche (layer-by-layer en anglais). Cependant, ces méthodes de fabrication présentent plusieurs inconvénients. En effet, elles se font en plusieurs étapes et un défaut dans une seule couche entraîne des imperfections sur la structure finale du matériau. C'est pourquoi notre étude s'est portée sur les copolymères diblocs, qui forment spontanément des structures auto-assemblées périodiques avec des tailles caractéristiques comprises entre 10 et 100 nm.

Quant aux nano-objets résonants dans le domaine du visible, on travaille avec des nanoparticules d'or, dont il est possible de contrôler chimiquement la taille et la forme. L'objectif de nos travaux est d'obtenir des objets résonants et structurés à petite échelle, en organisant périodiquement un grand nombre de nanoparticules d'or au sein d'une structure lamellaire diélectrique.

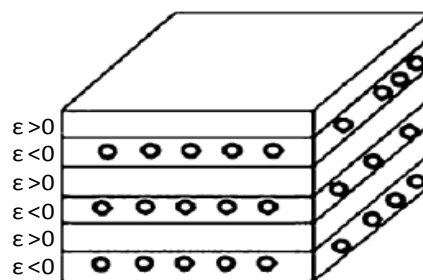


Figure 1.8. Schéma d'un nanocomposite lamellaire copolymère dibloc/nanoparticules

II. Nanoparticules d'or

Une nanoparticule est un assemblage solide allant de quelques atomes jusqu'à plusieurs millions d'atomes dont au moins une des dimensions est à l'échelle nanométrique. À cette échelle, les propriétés physico-chimiques et électroniques d'une nanoparticule peuvent différer significativement des propriétés pour un matériau de même composition chimique à grande échelle. Nous nous intéressons dans ces travaux de thèse au cas spécifique des nanoparticules d'or.

Bien avant son développement moderne, l'apparence spécifique de l'or sous forme de nanoparticules a été appréciée pour son coloris rouge-rubis. Les Romains fabriquaient des œuvres en verre de couleur particulière, reposant sur les propriétés spécifiques des nanoparticules métalliques, comme la coupe de Lycurgus (IV^{ème} siècle avant JC), dont la couleur varie en fonction de son éclairage. On peut également citer l'utilisation de nanoparticules métalliques au Moyen-âge dans les vitraux de certaines cathédrales (Bourges, Troyes...) et à l'époque de la Renaissance dans certains verres colorés. De nos jours, les principales utilisations de l'or sont la bijouterie, la monnaie d'échange, l'électronique et la dentisterie²⁸.

II.1. Synthèse

En opposition avec la longue histoire de l'or, le développement de sa chimie a été retardé à cause de son caractère noble. Scientifiquement, le début de la chimie de l'or date du milieu du XIX^{ème} siècle, lorsque Michael Faraday réalise une expérience générant des colloïdes d'or²⁹. Depuis, les procédés de fabrication des nanoparticules d'or se sont multipliés. Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement à la synthèse par voie chimique, qui regroupe les réactions à base de réducteur chimique ou non chimique.

II.1.1. Réaction à base de réducteur chimique

La synthèse de nanoparticules d'or par réaction chimique se fait par réaction entre un sel d'or, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le sel d'or le plus utilisé est l'acide chloraurique (HAuCl_4) dans lequel l'or est à l'état d'oxydation + III. Un agent réducteur est ajouté pour réduire les ions Au^{3+} en Au^0 . La solution devient alors sursaturée en atomes d'or et ces derniers commencent à s'agréger et précipiter. L'ajout d'un agent stabilisant (aussi appelé ligand) permet de contrôler la précipitation et d'empêcher la croissance non contrôlée des nanoparticules. Notons cependant que les ligands n'ont pas tous la même affinité pour la surface de l'or (cf. Tableau 1.1)^{30 31}. Dans la majorité des synthèses à base de réducteur chimique, la forme et la taille des nanoparticules dépendent de nombreux paramètres : nature et concentration des réactifs, ordre d'addition, vitesse d'agitation, pH, température^{32 33}.

Tableau 1.1. Échelle d'affinité des ligands pour l'or

| | | | | | | |
|----------------------|--|----------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------|
| Composé | thiol \approx amine \approx phosphine \approx silane $>$ alcane \approx halide \approx alcool \approx acide carboxylique | | | | | |
| Formule brute | RSH \approx RNH \approx | R_3P | \approx R_3S | $>$ R_3C | \approx R-I \approx ROH \approx | COOH |

II.1.2. Réaction à base de réducteur non chimique

Des nanoparticules d'or peuvent être également synthétisées en utilisant des agents réducteurs non chimiques tels que la température, les ultrasons ou les irradiations (UV, gamma). Dans ce cas, la réduction est provoquée par la température ou un rayonnement ionisant constitué d'un faisceau lumineux, d'électrons ou de rayons gamma. Le débit de dose et le temps d'exposition permettent de contrôler la forme, la taille et la polydispersité des nanoparticules d'or^{28 34}. Cette méthode présente l'avantage de réduire les sels d'or sans nécessairement ajouter de réactif supplémentaire.

II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or

L'or est considéré comme un métal noble, du fait de la stabilité de sa chimie et de ses propriétés. C'est un métal de transition, très ductile, malléable et ayant un grand pouvoir réflecteur. Les propriétés physico-chimiques de l'or sont répertoriées dans le Tableau 1.2²⁸.

Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de l'or

| | | | |
|---|-------------|------------------------------|-------|
| Dureté | 2,5 | Numéro atomique | 79 |
| Densité | 19,3 à 20°C | Rayon atomique (nm) | 0,174 |
| Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 196,97 | Température de fusion (K) | 1337 |
| Volume molaire ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) | 10,21 | Température d'ébullition (K) | 3081 |

II.3. Propriétés optiques de l'or

II.3.1. Permittivité de l'or massif

L'atome d'or comprend 79 électrons répartis sur plusieurs niveaux d'énergie successifs, sa configuration électronique s'écrit : [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹. La réponse optique de l'or est dominée par deux contributions électroniques : les transitions interbandes et intrabandes (cf. Figure 1.9).

Une transition électronique correspond à un changement de population entre une orbitale fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. La transition interbande correspond à une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. La transition intrabande correspond à la transition des électrons se trouvant dans la bande de conduction vers un niveau électronique supérieur de la même bande d'énergie.

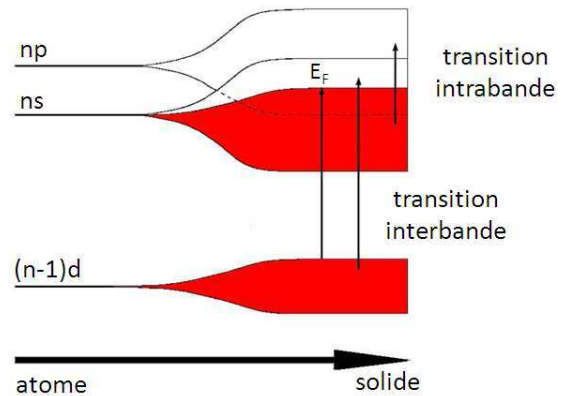


Figure 1.9. Schéma représentant les transitions intra et interbandes

La permittivité électrique complexe de l'or $\tilde{\epsilon}_{Au}$ s'écrit comme la somme des contributions interbande et intrabande d'après l'Equation 1.3.

Equation 1.3.

$$\tilde{\epsilon}_{Au}^{massif} = \tilde{\epsilon}_{Au,interbande}^{massif} + \tilde{\epsilon}_{Au,intrabande}^{massif}$$

Les valeurs des permittivités électriques réelle $\epsilon_{r,Au}$ et imaginaire $\epsilon_{i,Au}$ de l'or ont été déterminées expérimentalement entre 200 et 2000 nm par plusieurs chercheurs^{35 36}. On choisit de travailler avec les données de Johnson et Christy (JC), qui sont représentées sur la Figure 1.10 par des points bleus et rouges respectivement pour la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité électrique de l'or massif.

Il n'existe pas de fonction analytique simple permettant de modéliser la permittivité électrique de l'or massif. En revanche, la contribution intrabande de la permittivité électrique complexe de l'or massif correspond au modèle de Drude et s'écrit selon l'Equation 1.4^{37 38}.

Equation 1.4.

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

avec ω la fréquence des photons du faisceau incident, ϵ_{∞} une constante donnant la permittivité électrique de l'or pour de très grandes fréquences et γ_0 le taux d'amortissement de l'or massif, qu'on discutera plus tard. La fréquence plasma ω_p des électrons de conduction de l'or est définie par

$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}$ avec N_e la densité d'électrons, e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité électrique du vide et m_{eff} la masse effective d'un électron.

Les lignes continues de la Figure 1.10 représentent l'ajustement des données de JC par le modèle de Drude (cf. Equation 1.4) en prenant les valeurs des paramètres ϵ_∞ , ω_p^2 et γ_0 répertoriées dans le Tableau 1.3.

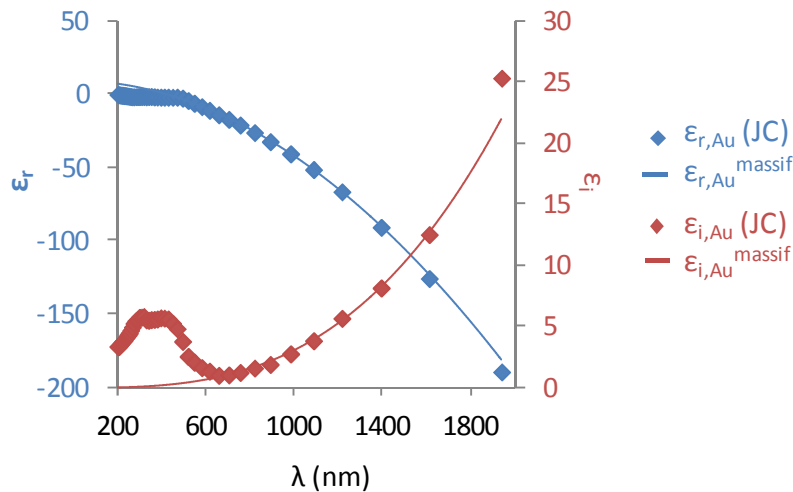


Figure 1.10. Permittivités électriques réelle et imaginaire de l'or massif en fonction de λ . Les points correspondent aux données de JC³⁵. Les lignes continues représentent l'ajustement par le modèle de Drude.

Tableau 1.3. Valeurs des paramètres issues de l'ajustement des données de JC

| Paramètre | ϵ_∞ | ω_p^2 | γ_0 | l |
|-----------|-------------------|--------------|------------|---------|
| Valeur | 9,4 | 8,92 eV | 0,073 eV | 12,5 nm |

On constate sur la Figure 1.10 que l'ajustement entre les données expérimentales de JC et le modèle de Drude (cf. Equation 1.4) est bon sur la gamme de longueur d'onde comprise entre 600 et 2000 nm, où la permittivité électrique est dominée par la réponse intrabande (le premier terme de la somme dans l'Equation 1.3 est négligeable). En revanche, pour des longueurs d'onde plus faibles, la contribution interbande devient dominante et le modèle de Drude ne correspond plus aux données expérimentales.

L'amortissement du mouvement des électrons dans l'or massif est dû aux collisions avec le réseau cristallin et les imperfections du matériau, de sorte que γ_0 est lié au libre parcours moyen des électrons de conduction l , c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron de conduction entre deux collisions (cf. Equation 1.5 et Figure 1.12.a).

Equation 1.5 $\gamma_0 = \frac{v_F}{l}$ avec v_F la vitesse de Fermi égale à $1,4 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

La valeur de γ_0 pour l'or massif $\gamma_0 = 0,073 \text{ eV}$ correspond à $l = 12,5 \text{ nm}$.

On constate sur la Figure 1.10 que la réponse en absorption est dominée par une bosse à 400 nm, correspondant à la contribution interbande. Cette absorption dans le bleu explique la couleur jaune dorée de l'or massif.

II.3.2. Absorption des nanoparticules d'or

Intéressons nous maintenant aux propriétés optiques de l'or sous forme de nanoparticules. En 1908, Mie a expliqué théoriquement comment la taille de petites particules métalliques incluses dans le verre modifie sa couleur. Depuis ces découvertes, les scientifiques ne cessent de s'intéresser à l'or puisqu'il présente des propriétés inédites lorsqu'il est confiné à l'échelle nanométrique³⁹. En effet, ce passage à l'échelle nanométrique génère une inversion des phénomènes dominants ; négligeables à l'échelle macroscopique, ils deviennent prédominants à l'échelle du nanomètre. Ainsi le nombre d'atomes de surface n'est plus négligeable devant ceux du volume. Les phénomènes de confinement couplés aux effets de surface modifient alors les propriétés optiques de l'or à l'échelle du nanomètre^{28 40}.

Lorsqu'une nanoparticule d'or est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille de la particule, tous les électrons de conduction, qui peuvent être considérés comme un plasma (gaz d'espèces ionisées de haute densité), subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase à la surface de la nanoparticule. Lorsque la fréquence ω du champ incident correspond à la fréquence propre ω_0 de ces oscillations (cf. Equation 1.6), il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance plasmonique de surface (cf. Figure 1.11).

Equation 1.6 $\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}$ où k est la constante de rappel des électrons

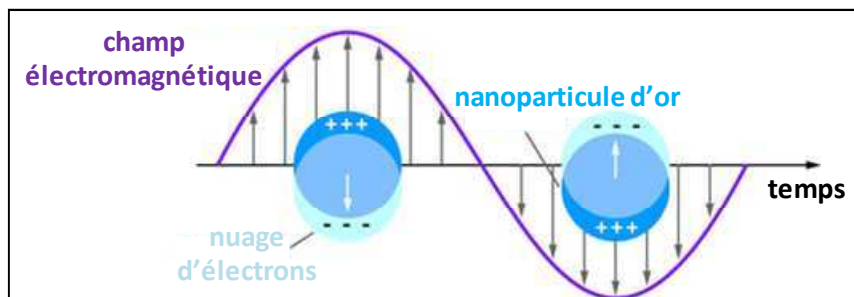


Figure 1.11. Schéma représentant l'oscillation collective des électrons de surface d'une nanoparticule d'or sphérique soumise à un champ électromagnétique⁴¹

Cette résonance, qui a lieu dans le domaine du visible et qui induit une forte absorption, confère aux nanoparticules d'or leur couleur rouge-rubis si particulière ^{28 42}.

Le libre parcours moyen des électrons est aussi modifié lorsque l'or est confiné à l'échelle nanométrique. En plus d'entrer en collision avec le réseau cristallin, les électrons de conduction peuvent entrer en collision avec la surface de la particule (cf. Figure 1.12).

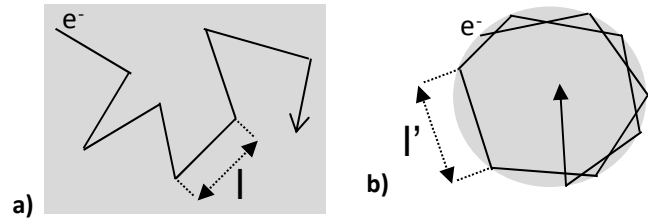


Figure 1.12. a) Libre parcours moyen l dans l'or massif
b) Libre parcours moyen l' dans une nanoparticule d'or

C'est pourquoi au terme de collision de l'or massif γ_0 vient s'ajouter un terme de collision avec les surfaces γ_{conf} (cf. Equation 1.7). A représente le coefficient de diffusion de surface et est égal à 1 ⁴³ et l_c représente la correction du libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule d'or.

Equation 1.7

$$\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{conf} = \frac{v_F}{l} + A \frac{v_F}{l_c}$$

La contribution intrabande de la permittivité électrique complexe d'une nanoparticule (NP) d'or dépend alors de l_c et s'écrit selon l'Equation 1.8.

Equation 1.8.

$$\tilde{\epsilon}_{Au,intrabande}^{NP} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + \gamma_{conf})} \text{ avec } \gamma_{conf} = A \frac{v_F}{l_c}$$

On peut également définir le libre parcours moyen effectif l' dans une nanoparticule d'or (cf. Figure 1.12), qui est une combinaison entre le libre parcours moyen des électrons dans l'or massif l et la correction l_c du libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule selon l'Equation 1.9.

Equation 1.9

$$l' = \frac{l \times l_c}{l_c + A \times l}$$

Sur la Figure 1.13, les lignes continues épaisses et fines représentent la comparaison des permittivités électriques dans le cas de l'or massif et celui d'une nanoparticule d'or pour $l_c = 4$ nm. La valeur du paramètre l_c dépend de la taille des nanoparticules, comme cela sera détaillé et étudié au chapitre 3.

On observe une différence entre les permittivités électriques complexes de l'or sous forme massive ou de nanoparticule. Il sera nécessaire dans la suite de bien connaître les propriétés optiques des nanoparticules d'or pour étudier correctement les systèmes nanocomposites.

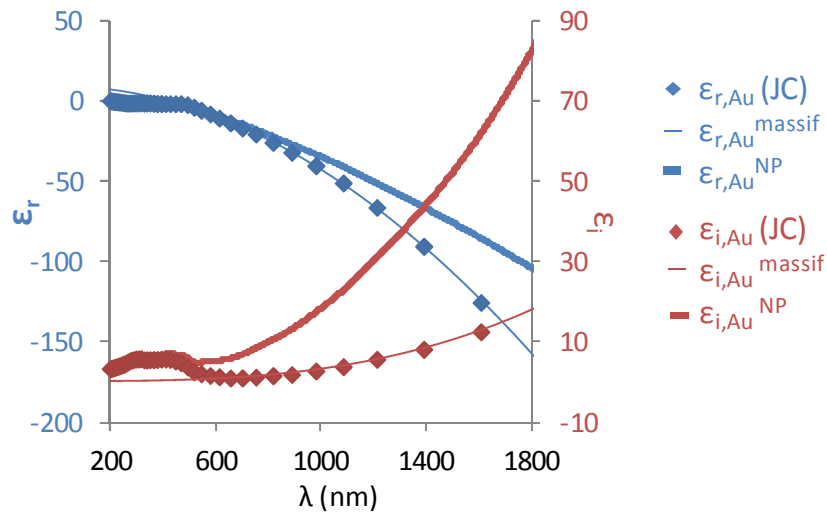


Figure 1.13. Permittivités réelle et imaginaire de l'or en fonction de la longueur d'onde. Les points représentent les données expérimentales de Johnson et Christy. Les lignes continues fines et épaisses représentent respectivement la permittivité de l'or massif et sous forme de nanoparticules pour $r_c = 4\text{nm}$

II.3.3. Densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or

La résonance plasmonique de surface d'une nanoparticule d'or se manifeste par une forte absorption sur une bande de longueur d'onde étroite. Cette absorption peut être détectée lorsqu'on mesure la densité optique (D.O.) d'une suspension de nanoparticules d'or dans un liquide. La densité optique est définie par la loi de Beer-Lambert où I et I_0 sont respectivement les intensités du faisceau incident et transmis à travers une suspension diluée de nanoparticules d'or (cf. Equation 1.10).

Equation 1.10.
$$D.O.(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = N_v t \sigma_{ext}(\lambda)$$

D'après l'Equation 1.10, la densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or dépend du nombre de nanoparticules par unité de volume N_v , du trajet optique t traversé par le rayonnement lumineux et de la section efficace d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda)$ d'une particule. L'extinction est la somme des contributions de l'absorption et de la diffusion de la particule et peut s'écrire selon l'Equation 1.11.

Equation 1.11
$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

Pour des nanoparticules d'or beaucoup plus petites que la longueur d'onde du faisceau lumineux, (typiquement de diamètre inférieur à 50 nm), le phénomène de diffusion devient négligeable. Dans ce cas, l'extinction est dominée par l'absorption et peut s'écrire : $\sigma_{ext} = \sigma_{abs}$. L'absorption représente la perte d'énergie du rayonnement qui interagit avec une particule. Elle est égale au produit du nombre d'onde k et de la partie imaginaire de la polarisabilité α de la nanoparticule d'après l'Equation 1.12, avec n l'indice de réfraction du milieu environnant et λ la longueur d'onde du rayonnement lumineux.

Equation 1.12.
$$\sigma_{abs} = k \times Im(\alpha) \text{ avec } k = n \frac{2\pi}{\lambda} \text{ et } \alpha = 3V \epsilon_m \left(\frac{\tilde{\epsilon}_{Au} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon}_{Au} + 2\epsilon_m} \right)$$

La polarisabilité α représente l'aptitude d'une nanoparticule à se polariser, en créant des dipôles orientés (ou en réorganisant des dipôles existants) suivant un champ électrique. La polarisabilité α d'une nanoparticule d'or de géométrie sphérique s'écrit selon l'Equation 1.12 ⁴⁴, avec V le volume de la sphère et ϵ_m la permittivité du milieu. En combinant les équations précédentes, on obtient l'Equation 1.13.

Equation 1.13.
$$D.O. = N_v t \frac{24\pi^2}{\lambda} R^3 n \epsilon_m \frac{\epsilon_{i,Au}}{(\epsilon_{r,Au} + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_{i,Au}^2}$$

D'après l'Equation 1.13, l'intensité, la forme et la position du pic plasmonique dépendent :

- de l'indice de réfraction n et la permittivité électrique ϵ_m du milieu environnant
- des permittivités réelle $\epsilon_{r,Au}$ et imaginaire $\epsilon_{i,Au}$ de l'or
- du rayon moyen R des nanoparticules d'or sphériques
- du nombre de nanoparticules par unité de volume N_v .

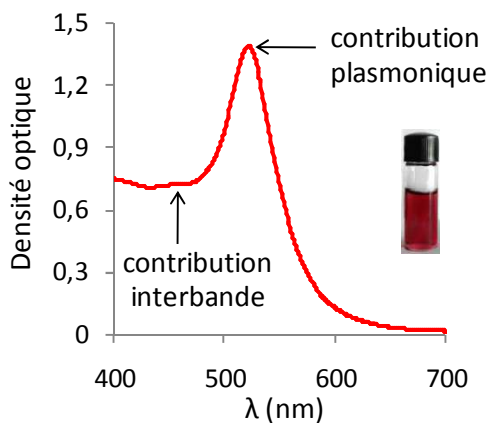


Figure 1.14. Densité optique d'une suspension de particules d'or (R= 5 nm) dans l'eau

La densité optique présente une augmentation forte quand $\epsilon_{r,Au} = -2\epsilon_m$, ce qui correspond à la résonance plasmonique de surface de nanoparticules d'or sphériques. D'après la Figure 1.14, cette résonance se caractérise par un fort pic d'absorption dans le vert, autour de 520 nm : la suspension de nanoparticules d'or apparaît rouge. La transition interbande, également visible sur une mesure de densité optique, se situe entre 400 et 450 nm et est indépendante de la taille des particules.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas spécifique de nanoparticules d'or de géométrie sphérique et étudier l'influence du milieu environnant, de la taille et du nombre de nanoparticules sur leur réponse optique.

II.3.3.1. Effet du milieu environnant

D'après l'Equation 1.13, la densité optique dépend de l'indice de réfraction n et de la permittivité électrique réelle ϵ_m du milieu dans lequel les nanoparticules sont dispersées. Lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant augmente, on constate une amplification de l'intensité de la

densité optique, en particulier du pic plasmonique. De plus, le pic plasmonique se décale vers les grandes longueurs d'onde, ce qui est en accord avec le fait que la résonance ait lieu quand $\epsilon_{Au} = -2\epsilon_m$.

L'origine microscopique du déplacement de la position du pic plasmonique est liée au fait que la polarisabilité des nanoparticules d'or est affectée par celle du milieu environnant. Lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant augmente, la charge nette à la surface de la particule est atténuée, ce qui a pour effet de réduire la force de rappel de l'oscillateur, causant ainsi un déplacement de la longueur d'onde de résonance vers le rouge ⁴⁵.

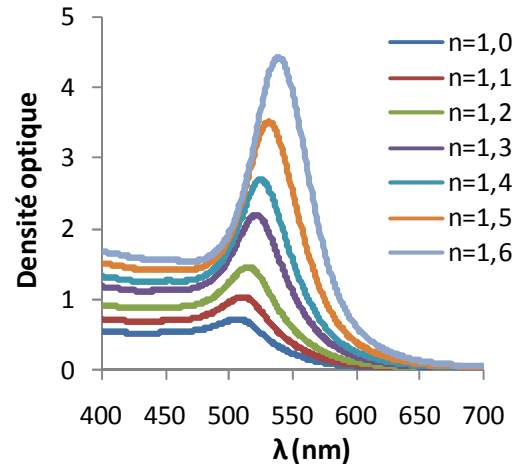


Figure 1.15. Spectres de D.O. calculés à partir de l'Equation 1.13 pour des sphères d'or dispersées dans des milieux d'indices de réfraction différents

II.3.3.2. Effet de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules est un paramètre influant fortement sur la densité optique de nanoparticules d'or d'après l'Equation 1.13 (cf. Figure 1.16). Dans notre étude, on s'intéresse uniquement à des nanoparticules d'or de diamètre inférieur à 50 nm (cf. Chapitre 3). Pour des nanoparticules d'or de diamètre compris entre 10 et 50 nm, le pic plasmonique se situe autour de 520 nm en milieu aqueux. Lorsque le diamètre des particules augmente, le pic devient plus fin et plus intense (cf. Figure 1.16). Pour des nanoparticules de diamètre compris entre 2 et 10 nm, le volume accessible aux électrons de conduction est très restreint, ce qui engendre une diminution du libre parcours moyen des électrons. L'amortissement de l'oscillation électronique causé par les collisions entre les électrons et les parois de la particule est responsable de l'élargissement de la résonance plasmonique. Ce phénomène s'accroît d'autant plus que la taille des nanoparticules diminue. Ainsi, pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 2 nm, les effets de confinement dominent le signal et le pic plasmonique est totalement masqué ^{46 47 48 49}.

Comme la mesure de la densité optique est un signal moyen sur un grand nombre de nanoparticules, la polydispersité en taille tend à élargir le pic plasmonique, notamment du fait de la présence de grosses particules dans la suspension.

II.3.3.3. Effet du nombre de nanoparticules

D'après l'Equation 1.13, la densité optique dépend également du nombre de nanoparticules d'or par unité de volume N_V . Pour des suspensions diluées, l'intensité du pic plasmonique varie linéairement avec la fraction volumique en nanoparticules d'or (cf. Figure 1.17). Pour des échantillons plus denses en nanoparticules, de fraction volumique de l'ordre de 10^{-2} ou 10^{-1} , le pic plasmonique se décale vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est dû aux couplages entre les nanoparticules et sera discuté au chapitre 5.

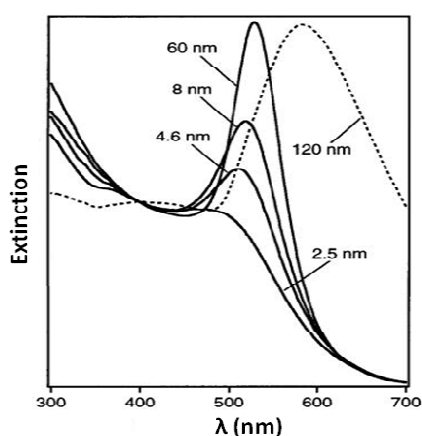


Figure 1.16. Spectres d'extinction de nanosphères d'or de différentes tailles ⁵⁰

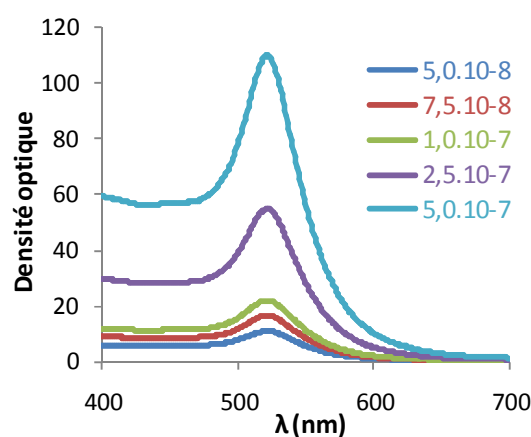


Figure 1.17. Spectres de D.O. calculés à partir de l'Equation 1.13 pour différentes concentrations de NPs d'or de 10 nm de diamètre en solution aqueuse

II.3.3.4. Effet de la forme des nanoparticules

Intéressons nous maintenant au cas de nanoparticules d'or non sphériques. Différentes formes plus ou moins complexes de nanoparticules d'or peuvent être synthétisées en choisissant des agents stabilisants spécifiques favorisant une croissance anisotrope. Il est possible d'obtenir des sphères, cubes, bâtonnets, triangles, bipyramides ⁵¹ (cf. Figure 1.18).

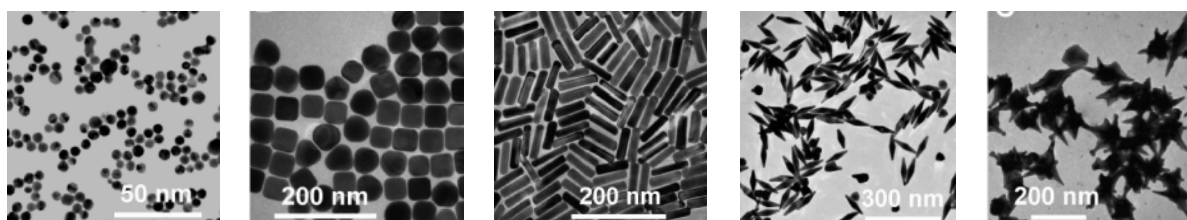


Figure 1.18. Clichés photographiques MET de nanoparticules d'or de (de gauche à droite) : nanosphère, nanocube, nanobâtonnet, nanobipyramide, nanobranche ⁵²

La densité optique d'une suspension de nanoparticules d'or dépend fortement de leur forme. Pour rappel, il existe un seul mode résonant autour de 520 nm pour une nanoparticule d'or sphérique en suspension dans un milieu aqueux (cf. Chapitre 1.II.3.3). Une déviation de la forme d'une

nanoparticule par rapport à la sphère a une influence considérable sur la résonance plasmonique^{53,54}. Dans le cas d'une nanoparticule d'or de forme ellipsoïdale de révolution, la résonance est découpée en deux maxima de résonance distincts, associés aux modes électroniques oscillant selon les deux axes de l'ellipsoïde. Pour un bâtonnet qui a une forme ellipsoïdale très allongée, la longueur d'onde du premier pic plasmonique est située au voisinage de celle d'une particule sphérique et correspond au mode oscillant de l'axe le plus court. Le second pic est lui fortement décalé vers le rouge et est attribué au mode oscillant selon l'axe le plus long (cf. Figure 1.19)⁵⁵. Pour des nanoparticules de géométrie plus complexe, le nombre d'axes de polarisabilité de la nanoparticule augmente, ce qui engendre un spectre de densité optique plus complexe (cf. Figure 1.20)^{56 57 58}.

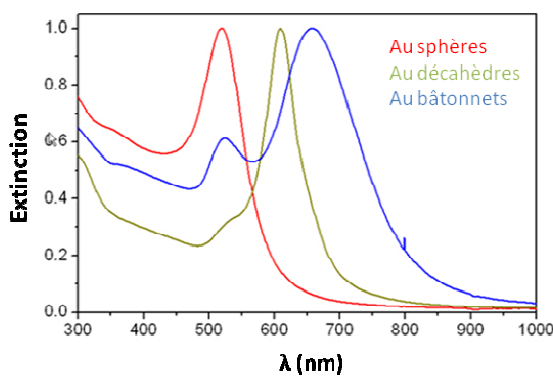


Figure 1.19. Spectres d'extinction pour différentes formes de nanoparticules d'or⁵³

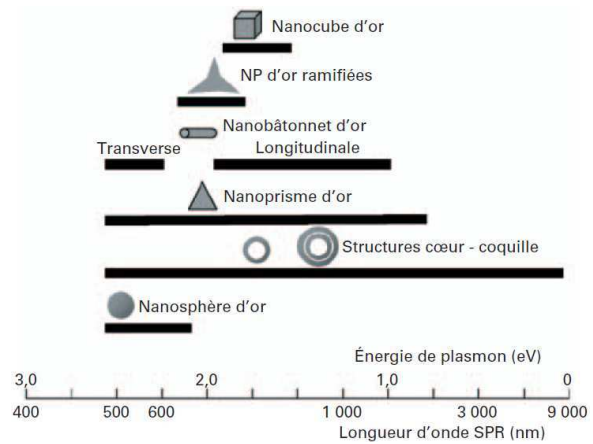


Figure 1.20. Position de la résonance plasmonique pour différentes formes de nanoparticules d'or²⁸

Expérimentalement, la mesure du spectre d'absorption est un signal moyen de l'échantillon : le pic plasmonique est d'autant plus élargi que l'échantillon est polydisperse en forme.

II.3.4. Indices optiques de composites à base de nanoparticules d'or

Après les nanoparticules d'or en suspension dans un liquide, intéressons nous aux nanoparticules d'or dispersées dans un film de polymère. Les indices optiques peuvent être déterminés par ellipsométrie spectroscopique (cf. Chapitre 2.1.4.3). Julien Vieaud⁴³ a étudié au cours de sa thèse au sein de l'équipe CAAM des systèmes nanocomposites composés de nanoparticules d'or dispersées aléatoirement dans un polymère (polyacide vinylique). Il a montré que de tels systèmes pouvaient présenter une permittivité négative au niveau de la résonance pour des systèmes denses en or, pour des fractions volumiques en or $f_v(\text{Au})$ supérieures à 15% (cf. Figure 1.21).

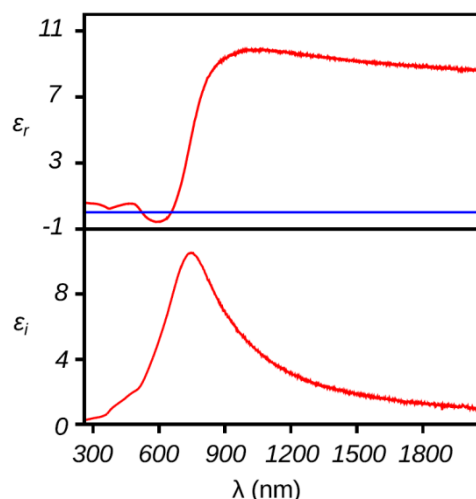


Figure 1.21. Permittivités électriques réelle et imaginaire déterminées par ellipsométrie spectroscopique pour un film mince de PVA/nanoparticules d'or, avec $f_v(\text{Au})=30\%$ ⁴³

On cherche à obtenir des résonances similaires mais pour des systèmes nanocomposites où les nanoparticules d'or sont incorporées dans des copolymères diblocs nanostructurés. L'organisation des nanoparticules va influencer les réponses optiques. Il est possible d'organiser les nanoparticules en utilisant comme matrice structurante des copolymères à blocs.

III. Copolymères à blocs

III.1. Définitions

III.1.1. Polymère

Un polymère (du grec « pollus » signifiant plusieurs et « meros » partie) est une macromolécule constituée d'un enchaînement répété d'un grand nombre d'une même unité appelé segment, liés chacun à ses voisins par des liaisons covalentes. Généralement, les chaînes polymères sont enchevêtrées et donc dans un état désordonné. Un polymère peut être naturel ou synthétisé par voie chimique, il se caractérise par ^{59 60} :

- son degré de polymérisation N , correspondant au nombre de segments dans le polymère
- sa masse molaire M égale à $M=N \times M_{\text{segment}}$. La synthèse de polymère conduit généralement à des macromolécules qui possèdent une distribution en taille. On définit plus précisément la masse molaire moyenne en nombre M_n et la masse molaire moyenne en masse M_w (cf. Equation 1.14) avec N_i et M_i le degré de polymérisation et la masse molaire d'une chaîne polymère i .

Equation 1.14
$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{et} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

- son rayon de giration, correspondant au rayon de la chaîne polymère lorsqu'elle est en conformation de « pelote statistique ». Le rayon de giration du polymère est donné



par $R_g^2 = \frac{1}{6} N l_k^2$ avec l_k la longueur du segment de Kuhn, liée à la raideur locale du polymère.

- son indice de polymolécularité I_p , égal au rapport entre sa masse molaire moyenne en masse et en nombre. Cet indice décrit la largeur de distribution des masses molaires des différentes chaînes au sein de l'échantillon. Dans le cas d'un polymère idéal, $I_p=1$ car toutes les chaînes sont de longueurs strictement identiques.

- son indice de réfraction n compris entre 1,4 et 1,6

- sa température de transition vitreuse T_g , caractéristique du passage d'un état vitreux (polymère dur et rigide) à un état caoutchouteux (polymère mou et flexible).

III.1.2. Copolymère

Un polymère constitué d'une seule espèce de segment est un homopolymère. Au contraire, on désigne par copolymère un polymère composé de segments de nature chimique différente. Intéressons nous aux copolymères présentant deux types de segments de nature chimique différente, notés A et B. Ce type de copolymères peut exister sous plusieurs architectures possibles. Un copolymère peut être alterné, c'est-à-dire que les segments A et B sont alternés périodiquement tout le long de la chaîne. Lorsque cette alternance est aléatoire, le copolymère est dit statistique. Un copolymère peut également être à blocs et dans ce cas il n'y a pas une alternance d'un segment mais de blocs contenant plusieurs segments identiques.

Intéressons nous plus particulièrement aux copolymères à blocs. Ces derniers sont arrangés selon une architecture plus ou moins complexe, ils peuvent être linéaires (diblocs, triblocs, multiblocs) ou ramifiés (dendrimères, en étoile) (cf. Figure 1.22).

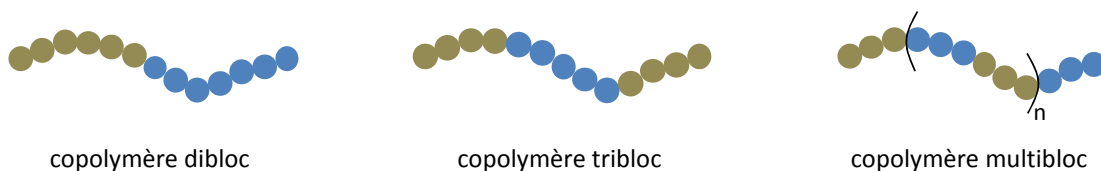


Figure 1.22. Schéma représentant différentes architectures de copolymères à blocs

Un copolymère dibloc noté A-B est défini par son degré de polymérisation N et la fraction massique et volumique de chaque bloc. On appelle respectivement $f_m(A)$ et $f_v(A)$ les fractions massique et volumique du bloc A d'un copolymère dibloc A-B (cf. Equation 1.15), avec ρ la masse volumique et $M_n(A)$ et $M_n(B)$ les masses molaires des blocs A et B respectivement.

Equation 1.15.

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

Un copolymère dibloc est un polymère issu de la copolymérisation de deux types de monomères chimiquement différents. Il peut être synthétisé par polymérisation anionique ou radicalaire contrôlée. L'avancée ces dernières décennies des synthèses de polymérisation permet d'avoir accès à un large choix de chimie et de structure d'un copolymère dibloc.

III.2. Thermodynamique des copolymères diblocs

III.2.1. Microséparation de phase des copolymères diblocs

Les copolymères diblocs comportent dans une même molécule deux blocs d'espèce chimique différente A et B, liés entre eux par une liaison covalente. Dans le cas particulier où les deux blocs A et B sont totalement miscibles, les propriétés du copolymère dibloc sont intermédiaires entre celles des deux blocs. Mais généralement, les deux blocs sont non miscibles car de nature chimique différente. Cette incompatibilité fait que le système cherche à minimiser l'énergie interfaciale entre les deux blocs, et cela provoque une séparation de phases du copolymère en domaines. Comme les blocs A et B sont liés entre eux par un lien covalent, la taille des domaines se restreint à des échelles spatiales de l'ordre de la taille de la molécule, c'est-à-dire entre 10 et 100nm. La propagation de ces domaines ordonnés se poursuit jusqu'à l'échelle macroscopique. Les copolymères diblocs présentent alors la capacité de s'auto-assembler à l'échelle nanométrique, via le phénomène de microséparation de phase^{60 61 62 63}.

Cette microséparation de phase est contrôlée par l'énergie libre du système ΔG , qui dépend de :

- la contribution entropique ΔS , qui traduit le gain énergétique configurationnel lors du mélange pour déformer les chaînes de chacun des blocs. Cette contribution est proportionnelle au nombre de motifs de répétition N.
- la contribution enthalpique ΔH , qui traduit le coût énergétique d'un contact entre les deux blocs A et B. Cette contribution est liée au paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ qui reflète l'énergie d'interaction entre les blocs A et B. Le paramètre χ dépend de la température et de la nature chimique des blocs. Il peut s'écrire de deux façons.

Avec un modèle sur réseau : $\chi_{AB} = \frac{Z}{k_B T} \left[\frac{\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2} \right]$ où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, Z le nombre de coordination du réseau, c'est-à-dire le nombre de premiers voisins des unités monomères et ε_{ij} l'énergie d'interaction entre i et j.

Avec les coefficients de solubilité : $\chi_{AB} = \frac{V_{\text{seg}}(\delta_A - \delta_B)^2}{N_A k_B T}$ où N_A est la constante d'Avogadro, δ_A , δ_B les coefficients de solubilité des segments A et B et V_{seg} le volume occupé par un segment du polymère.

La microséparation de phases est d'autant plus favorable que le produit χN est élevé. Ce produit définit le pouvoir de ségrégation du système. Lorsque le paramètre d'interaction χ augmente, l'incompatibilité entre les blocs augmente et la séparation de phase est naturellement favorisée. De la même manière, l'augmentation de la taille des chaînes polymères conduit à une diminution du gain énergétique d'origine entropique et favorise également la microséparation de phases. Lorsque χN devient supérieur à une certaine valeur critique notée $(\chi N)_{OD}$, il se produit une microséparation de phases. En-dessous de cette valeur caractéristique $(\chi N)_{OD}$ correspondant à la transition ordre-désordre, le système est dans un état désordonné, c'est-à-dire que les chaînes se mélangent comme s'il n'y en avait qu'une sorte (cf. Figure 1.23).

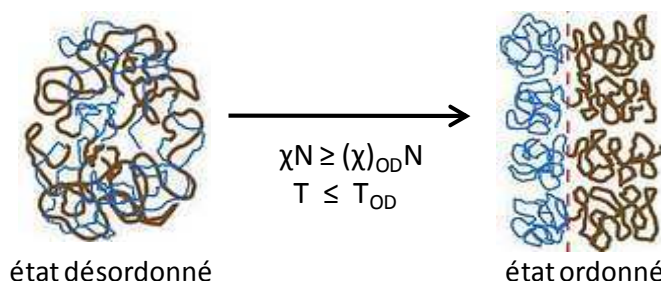


Figure 1.23. Représentation schématique de la microséparation de phases d'un copolymère dibloc

La microséparation de phases dépend également de la température. Lorsque la température est élevée, l'agitation thermique domine et les interactions répulsives entre les segments des blocs A et B ne conduisent plus à la séparation des blocs. Au-delà d'une température critique, température ordre-désordre T_{OD} , le système est dans un état désordonné. Au contraire, lorsque la température est inférieure à T_{OD} , il y a ségrégation des blocs en microdomaines (cf. Figure 1.23). La température de transition ordre-désordre T_{OD} peut être mesurée par rhéologie (chute brusque du module G' lors de mesures rhéologiques en cisaillement) ou diffusion des rayons X (passage d'un état structuré à un état désordonné en fonction de la température).

La transition ordre-désordre est caractérisée par les paramètres $(\chi)_{OD} N$ et T_{OD} reliés entre eux par l'Equation 1.16, avec a et b deux constantes réelles.

Equation 1.16
$$\chi_{OD} = a + \frac{b}{T_{OD}}$$

La transition ordre-désordre peut être modifiée en jouant sur le degré de polymérisation N du copolymère ou sur les interactions entre les blocs A et B en changeant leur nature chimique. Dans les

deux cas, cela nécessite la synthèse d'un nouveau copolymère dibloc. L'option la plus simple pour modifier la transition ordre-désordre est de faire varier la température du système.

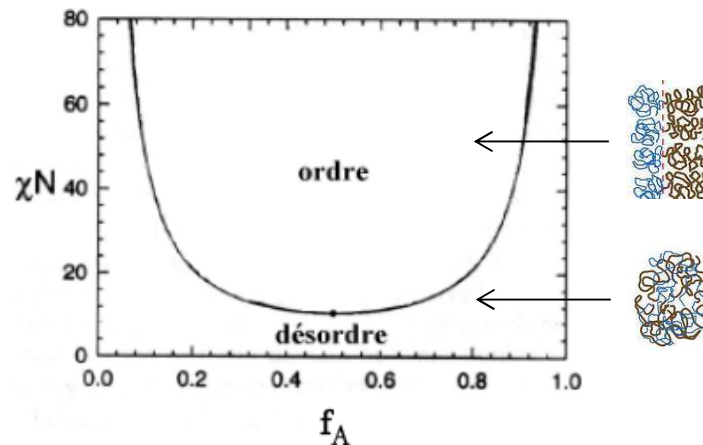


Figure 1.24. Diagramme de phases théorique simplifié d'un copolymère dibloc

La transition ordre-désordre d'un copolymère dibloc varie en fonction de la fraction volumique d'un bloc par rapport à l'autre. Le diagramme de phase théorique simplifié d'un copolymère dibloc A-B est représenté en fonction de la fraction volumique du bloc A sur la Figure 1.24 et montre l'existence d'une frontière entre les états ordonné et désordonné.

III.2.2. Diagramme de phases des copolymères diblocs

Lorsque le copolymère dibloc A-B est dans un état ordonné, la morphologie qu'il adopte dépend de trois facteurs. Le paramètre de Flory-Huggins χ , le degré de polymérisation N et le rapport entre les volumes respectifs de chacun des blocs affectent en effet la conformation des chaînes et la courbure spontanée adoptée par l'interface entre les deux blocs. Pour un copolymère dibloc symétrique ($f_A \approx f_B \approx 0,5$), le minimum d'énergie libre s'obtient pour un étirement identique des deux espèces et conduit à la formation d'une interface plane entre les deux blocs. Les microdomaines s'organisent alors en lamelles alternées, formant une phase lamellaire (cf. Figure 1.25). Pour un copolymère dibloc asymétrique ($f_A > 0,5$ ou $f_A < 0,5$), une interface plane induirait une contrainte entropique trop élevée au niveau du bloc minoritaire. Le système courbe alors son interface pour relaxer cette contrainte, ce qui peut conduire à des morphologies cylindriques ou sphériques (cf. Figure 1.26).

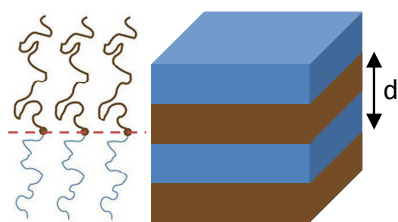


Figure 1.25. Organisation lamellaire

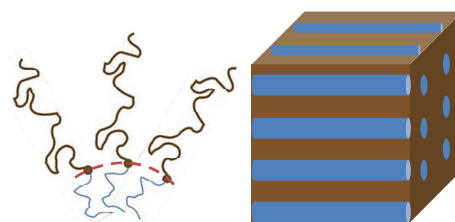


Figure 1.26. Organisation cylindrique

Les différentes morphologies (sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire) d'un copolymère dibloc sont représentées sur la Figure 1.27 en fonction de χN et de la fraction volumique f .

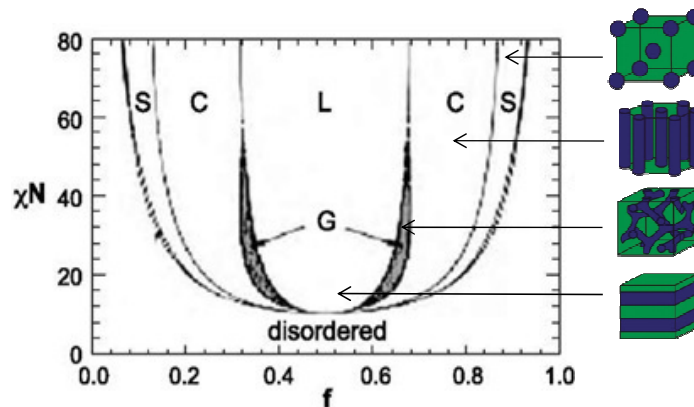


Figure 1.27. Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc et morphologies correspondantes

Ces morphologies peuvent être caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) ou diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA), techniques expérimentales décrites au Chapitre 2. En diffusion des rayons X aux petits angles, on observe l'intensité du signal diffusé par le copolymère dibloc en fonction du vecteur d'onde de diffusion q . Lorsque le système présente une organisation, il y a des pics dûs à la diffusion par la structure dont les positions relatives, définies par le rapport q/q_0 , sont caractéristiques de la morphologie (cf. Tableau 1.4 et Figure 1.28).

Tableau 1.4. Rapport q/q_0 pour différentes morphologies de copolymères diblocs

| Structure | Rapport q/q_0 |
|-------------|--|
| Sphérique | $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \dots$ |
| Cylindrique | $1, 2, \sqrt{7}, \dots$ |
| Gyroïde | $1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \dots$ |
| Lamellaire | $1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ |

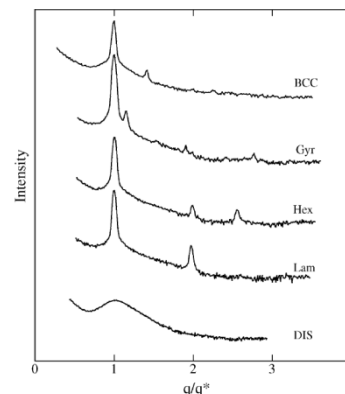


Figure 1.28. Spectres DXPA pour différentes morphologies de copolymères diblocs ⁶⁴

On souhaite réaliser des systèmes lamellaires, c'est pourquoi nous nous intéressons dans la suite au cas spécifique de copolymères diblocs symétriques, c'est-à-dire avec $f_A \approx f_B \approx 0,5$.

III.2.3. Copolymères diblocs symétriques dans différents régimes de ségrégation

Lorsqu'un copolymère dibloc symétrique A-B est ordonné, il présente une morphologie lamellaire au sein de laquelle les lamelles sont empilées périodiquement, avec une période lamellaire notée d (cf.

Figure 1.25). Le degré de ségrégation du système dépend du pouvoir de ségrégation χN et on peut distinguer quatre régimes comme représenté sur la Figure 1.29⁶⁵.

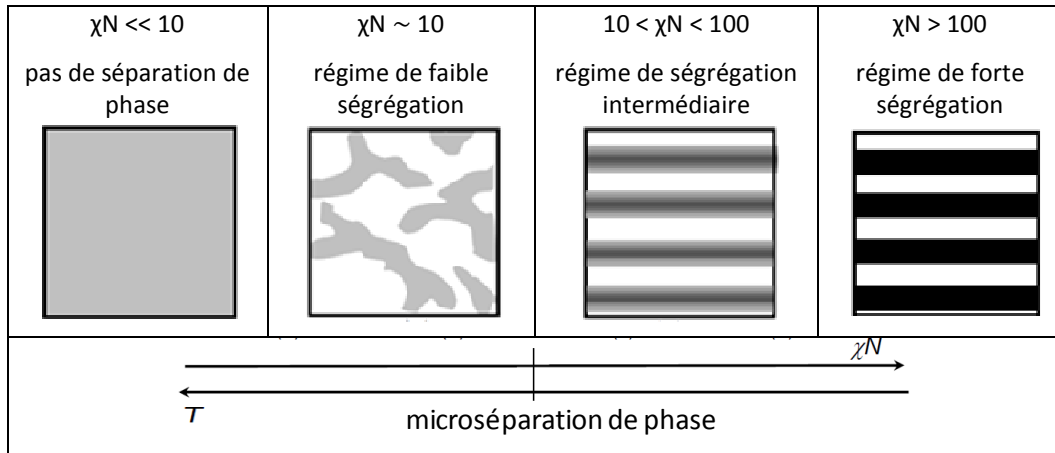


Figure 1.29. Représentation schématique de l'état de ségrégation d'un copolymère dibloc symétrique A-B en fonction de χN ⁶⁰

III.2.3.1. Régime de ségrégation forte

Lorsque la valeur de χN est très grande (supérieure à 100 pour un copolymère dibloc symétrique), les blocs du copolymère sont très incompatibles, il y a formation de microdomaines avec des interfaces nettes, le système est dans la limite de ségrégation forte. Comme explicité dans le paragraphe III.3.1, l'énergie libre du système microséparé d'un copolymère dibloc est donnée par la somme de l'énergie interfaciale provenant de la séparation des blocs A et B et de la contribution entropique pour déformer les chaînes de leur conformation de pelote désordonnée. D'après la théorie de Semenov, l'énergie libre résultante est donnée par l'Equation 1.17, avec d la période lamellaire, N le nombre de segments de longueur statistique a , p le nombre de chaînes polymères dans le système et χ le paramètre d'interaction⁶⁶. La période lamellaire à l'équilibre d_0 d'un copolymère dibloc est obtenue par la minimisation de l'Equation 1.17 et est donnée par l'Equation 1.18. On voit que d_0 dépend assez fortement du degré de polymérisation N mais peu du paramètre d'interaction χ .

Equation 1.17.
$$\frac{F}{kT} = \frac{3p}{8N a^2} d^2 + \frac{2pN a}{d} \left(\frac{\chi}{6}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Equation 1.18.
$$d_0 = 2N^{\frac{2}{3}} a \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\chi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

III.2.3.2. Régime de ségrégation faible

Au contraire, lorsque la valeur de χN est faible ($\chi N \approx 10$ pour un copolymère dibloc symétrique), les blocs sont mélangés et le copolymère est au voisinage de la transition ordre-désordre. Il est soumis à des fluctuations de composition qui s'organisent en microdomaines ordonnés avec de larges

interfaces. Dans ce cas, le système est dans un régime de ségrégation faible et la période lamellaire des microdomaines d varie en $N^{1/2}$ ⁶⁷.

III.2.4. Mise en forme expérimentale

Les conditions expérimentales pour obtenir des copolymères diblocs symétriques ordonnés sont décrites ci-dessous, selon deux types d'évaporation.

III.2.4.1. Évaporation lente

Le copolymère dibloc peut s'auto-assembler spontanément lors de sa mise en forme, dans certaines conditions spécifiques, en évaporant le solvant très lentement par exemple. Au début du procédé, les chaînes de copolymères sont diluées dans un solvant commun et n'interagissent pas entre elles. Lorsque le solvant commence à s'évaporer lentement, les chaînes se rapprochent et des interactions défavorables se créent. Ces répulsions entre les blocs A et B poussent les chaînes à s'agencer de manière à minimiser leur contact : la microséparation de phases commence. Les microdomaines se dessinent alors peu à peu et se propagent lors de l'évaporation du solvant jusqu'à l'obtention, une fois le solvant totalement évaporé, d'un échantillon ordonné de morphologie lamellaire dans le cas d'un copolymère dibloc symétrique (cf. Figure 1.30).

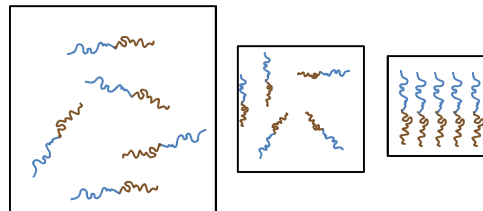


Figure 1.30. Représentation schématique de la mise en forme d'un copolymère dibloc symétrique par évaporation lente du solvant

III.2.4.2. Évaporation rapide

Dans le cas où l'évaporation du solvant est très rapide, le système n'a pas temps d'atteindre son équilibre thermodynamique et les chaînes polymères n'ont donc pas le temps de s'organiser. Le système est totalement amorphe, c'est-à-dire dans un état désordonné. Il est possible d'organiser le système en apportant de la mobilité aux chaînes ultérieurement : recuit thermique, application d'un champ électrique, exposition à un solvant de gonflement ou cisaillement mécanique (cf. Figure 1.31).

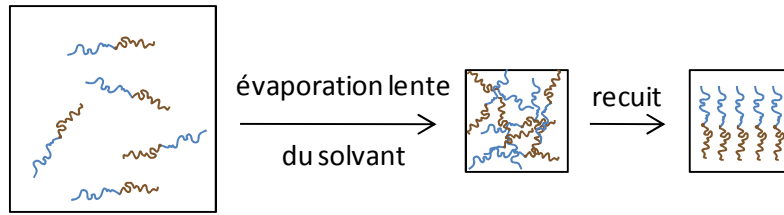


Figure 1.31. Représentation schématique de la mise en forme d'un copolymère dibloc par évaporation rapide du solvant

III.3. Thermodynamique des copolymères diblocs symétriques en films minces

C'est notamment le cas de films minces qui sont fabriqués par spin-coating, c'est-à-dire dans des temps très courts, de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Selon les conditions expérimentales, l'état d'équilibre du système obtenu par exemple après un recuit thermique, peut correspondre à un alignement perpendiculaire ou parallèle au substrat ^{68 69}.

III.3.1. Alignement perpendiculaire au substrat

Il est possible d'obtenir un film de copolymère dibloc aligné perpendiculairement au substrat après recuit dans la situation particulière où la surface du substrat est chimiquement neutre vis-à-vis des deux blocs. Les interactions interfaciales entre le substrat et chaque bloc sont alors identiques et il n'y a pas de mouillage préférentiel pour l'un des deux blocs.

Lors du recuit qui apporte de la mobilité aux chaînes, ces dernières forment des microdomaines et s'orientent perpendiculairement au substrat. Cependant (et c'est souvent le cas), si l'un des blocs du copolymère dibloc a une affinité chimique préférentielle avec l'air, le film s'oriente parallèlement à sa surface supérieure. On peut alors avoir des films d'alignement mixte (cf. Figure 1.32) ⁷⁰.

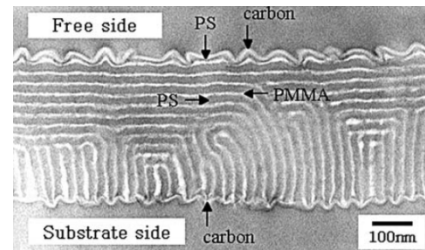


Figure 1.32. Cliché MET d'un film de PS-PMMA sur un substrat constitué d'un mélange aléatoire de PS et de PMMA ⁷⁰

Un film de copolymère dibloc s'aligne parfois perpendiculairement au substrat sans recuit, dans le cas spécifique où l'épaisseur e du film est inférieure ou égale à sa période lamellaire d . La morphologie du copolymère dibloc est alors frustrée par la compétition entre plusieurs forces, incluant les interactions fortes de surface, la cinétique lente et la force motrice de microséparation de phases vers une morphologie avec une période naturelle d . La formation d'une phase lamellaire parallèle au substrat demanderait une contrainte entropique trop forte, puisque les chaînes seraient forcées dans des microdomaines. Pour minimiser l'entropie conformationnelle, les lamelles adoptent une orientation perpendiculaire ⁷¹.

III.3.2. Alignement parallèle au substrat

Pour des films minces de copolymères diblocs, les énergies interfaciales de chaque bloc avec le substrat et avec l'air induisent en général un mouillage préférentiel d'un des blocs aux interfaces substrat/film et film/air. Lors du recuit du film mince, la morphologie lamellaire se propage des deux interfaces (air/film et film/substrat) vers l'intérieur du film, et un alignement parallèle au substrat d'un film de copolymère dibloc peut être obtenu. Selon l'épaisseur du film mince, la configuration adoptée après recuit peut être symétrique, antisymétrique ou plus complexe^{69 72}.

III.3.2.1. Configuration symétrique - antisymétrique

Dans le cas particulier où l'épaisseur du film mince de copolymère dibloc symétrique correspond exactement à une contrainte quantifiée dépendant de la période lamellaire, le film adopte une configuration symétrique ou antisymétrique⁷³. Lorsque $e = nd$ avec n un entier naturel et que l'un des blocs du copolymère a (simultanément) une affinité chimique préférentielle avec le substrat et avec l'air, c'est la configuration symétrique. Et lorsque $e = \left(n + \frac{1}{2}\right)d$ et que l'un des blocs a une affinité préférentielle avec l'air et l'autre bloc avec le substrat, on parle de configuration antisymétrique (cf. Figure 1.33).

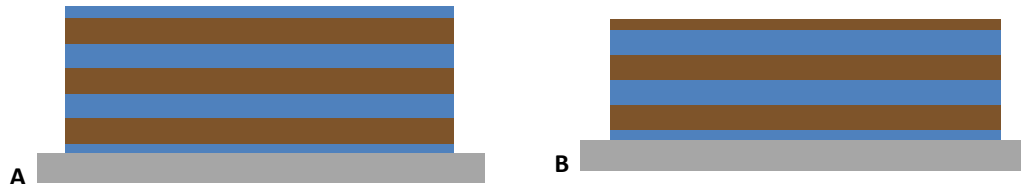


Figure 1.33. Représentation schématique d'un alignement d'un copolymère dibloc symétrique dans une configuration symétrique (gA) et antisymétrique (B)⁷³

III.3.2.2. Autre configuration

Au contraire, lorsque l'épaisseur du film n'est pas strictement proportionnelle à l'espacement lamellaire d'équilibre, le copolymère va s'organiser lors du recuit, de manière à compenser cette différence d'épaisseur⁶⁹. Une rugosité particulière se forme à la surface du film avec une hauteur de marche spécifique pour maintenir la période naturelle des lamelles (cf. Figure 1.34)^{74 75}.

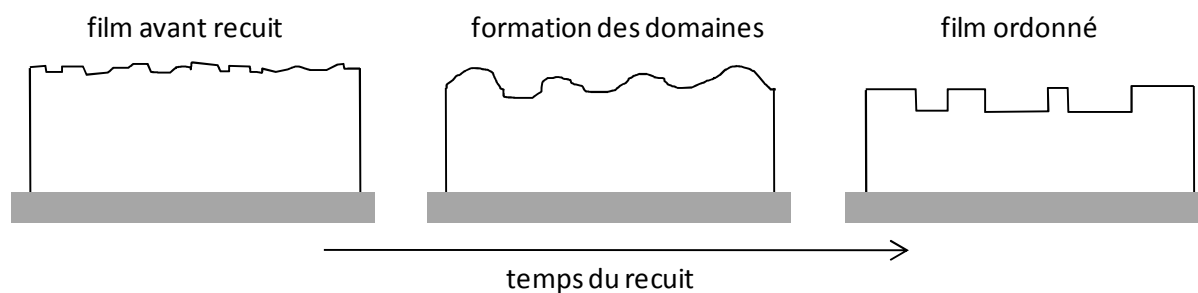


Figure 1.34. Schéma représentant la topographie d'un film mince de copolymère dibloc en fonction du temps de recuit ⁷⁶

Les contraintes d'énergie de surface et de quantité de matière se traduisent par la génération de domaines en relief à la surface du film. L'arrangement adopté par les chaînes d'un copolymère dibloc symétrique lors du recuit est représenté sur la Figure 1.35. La différence d'épaisseur à la surface du film mince est égale à la période lamellaire d du copolymère ^{77 78}. De plus, les deux épaisseurs du film mince sont égales à $n \times d$ ou $(n+1) \times d$, avec n un nombre entier.

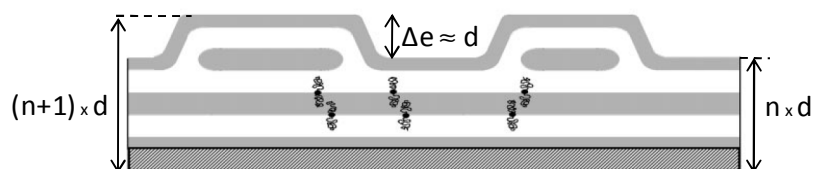


Figure 1.35. Schéma d'un film mince d'un copolymère dibloc, aligné parallèlement au substrat ⁷⁹

III.4. Dispersion dans des solvants

Envisageons maintenant ce qu'il se passe quand on dissout un copolymère dibloc massif symétrique ordonné par un solvant (neutre ou sélectif).

Pour un copolymère dibloc, un solvant est dit neutre lorsqu'il a une bonne affinité chimique pour les deux blocs. Lors de la dispersion d'un copolymère dibloc dans un solvant neutre, le solvant se répartit uniformément au sein des blocs, la structure gonfle et les interfaces se déforment fortement jusqu'à la dissolution totale du copolymère dans le solvant ⁸⁰. Cependant, pour beaucoup de systèmes réels de copolymère à blocs, il n'y a pas vraiment de solvants neutres ⁸¹. On appelle solvant sélectif un solvant ayant une affinité chimique préférentielle pour l'un des deux blocs du copolymère. En dispersant un copolymère dibloc ordonné A-B dans un solvant sélectif du bloc B, le solvant gonfle préférentiellement les domaines B de la phase ordonnée. Il en résulte une frustration de la courbure des interfaces A/B.

À l'équilibre thermodynamique, la frustration de la courbure des interfaces pousse le système à minimiser son énergie libre et cela induit des transitions morphologiques. La morphologie adoptée

par le système dépend du degré de dilution dans le solvant. Dans le cas particulier où le bloc A est un polymère non soluble et vitreux vis à vis du solvant sélectif du bloc B, il n'y a pas de transition morphologique. Le solvant gonfle alors sélectivement les domaines B de la phase ordonnée du copolymère dibloc A-B sans affecter les domaines A ni la courbure aux interfaces A/B. Les domaines A sont alors figés dans un état hors équilibre thermodynamique et conservent leur forme et leur taille (cf. Figure 1.36)^{82 83}.

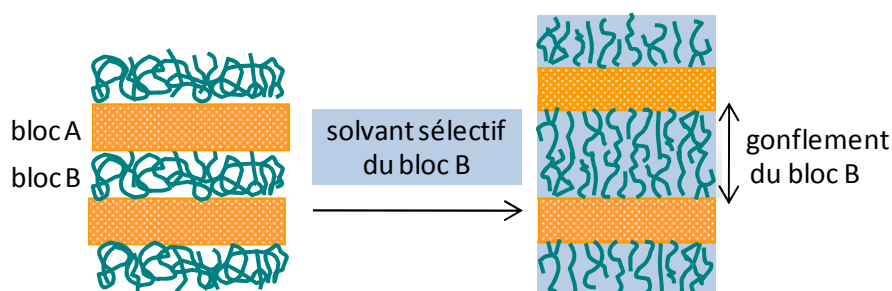


Figure 1.36. Schéma d'un copolymère lamellaire A-B dispersé dans un solvant sélectif du bloc B (hors équilibre thermodynamique)

D'après les travaux de D. Bendejacq et al.^{84 85}, le copolymère dibloc poly(styrène)-poly(acide acrylique) noté PS-PAA présente ces particularités de gonflement au contact de l'eau. Le poly(acide acrylique) est un polyélectrolyte très hydrosoluble, il se charge et gonfle fortement en présence d'eau. Le polystyrène est lui vitreux et hydrophobe. La forme et la taille des domaines PS restent inchangées au contact de l'eau. La structure ordonnée des phases de PS-PAA est alors préservée lors de sa dispersion dans l'eau et il y a gonflement sélectif des blocs PAA. Comme le PAA est un polyacide faible, la conformation des chaînes PAA et le gonflement des structures dépendent du pH de la dispersion.

IV. État de l'art de l'incorporation de nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs

Intéressons nous maintenant aux nanocomposites constitués de nanoparticules d'or incorporées sélectivement dans un seul bloc d'un copolymère dibloc symétrique. Le comportement de phase de tels nanocomposites est principalement régi par les interactions enthalpiques entre la chimie de surface des nanoparticules et la matrice de copolymère d'une part et par l'entropie associée aux changements de conformations des chaînes polymères du fait de l'inclusion des nanoparticules d'autre part. Il est donc primordial d'avoir des interactions favorables entre les nanoparticules et le polymère pour introduire sélectivement des nanoparticules dans la matrice de copolymère sans générer de macroséparation de phase.

Il existe plusieurs stratégies permettant d'organiser des nanoparticules d'or dans un seul des blocs d'une matrice structurée de copolymère dibloc (cf. Figure 1.37)^{86 87}. Nous détaillons dans cette partie les trois stratégies suivantes : post-incorporation via un solvant sélectif, incorporation directe via un solvant neutre et synthèse *in situ* de particules dans une matrice polymère.

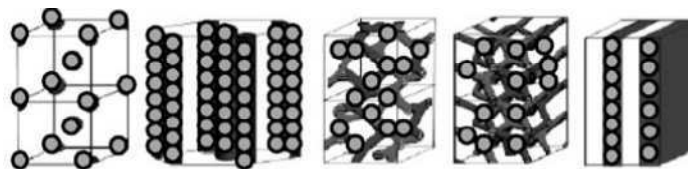


Figure 1.37. Assemblage de nanoparticules dans des copolymères diblocs à l'état fondu⁸⁸

IV.1. Post-incorporation

La stratégie de « post-incorporation » consiste à incorporer sélectivement des nanoparticules présynthétisées dans des phases pré-ordonnées d'un copolymère dibloc. Benoît Maxit et al. ont développé cette méthode en utilisant le poly(styrène)-poly(acide acrylique), un copolymère dibloc symétrique très amphiphile. En effet, le bloc PS est hydrophobe et vitreux, tandis que le bloc PAA est très hydrophile. En présence d'eau, les blocs PS n'évoluent pas, contrairement aux brosses de PAA qui se gonflent fortement. Ainsi, en milieu aqueux, le copolymère dibloc symétrique PS-PAA présente la particularité de conserver sa morphologie lamellaire. La période lamellaire du copolymère augmente du fait du gonflement sélectif des brosses de PAA⁸³ (cf. Chapitre 1.III.5).

Ces propriétés de gonflement du PS-PAA sont utilisées pour introduire sélectivement des nanoparticules présynthétisées en milieu aqueux dans les blocs PAA du PS-PAA. Le nanocomposite final est ensuite obtenu après évaporation lente du solvant et les nanoparticules sont piégées dans les domaines du PAA (cf. Figure 1.38). Pour optimiser la post-incorporation, les nanoparticules doivent avoir un diamètre moyen compatible avec la période du copolymère dibloc et une affinité chimique préférentielle avec l'acide acrylique.

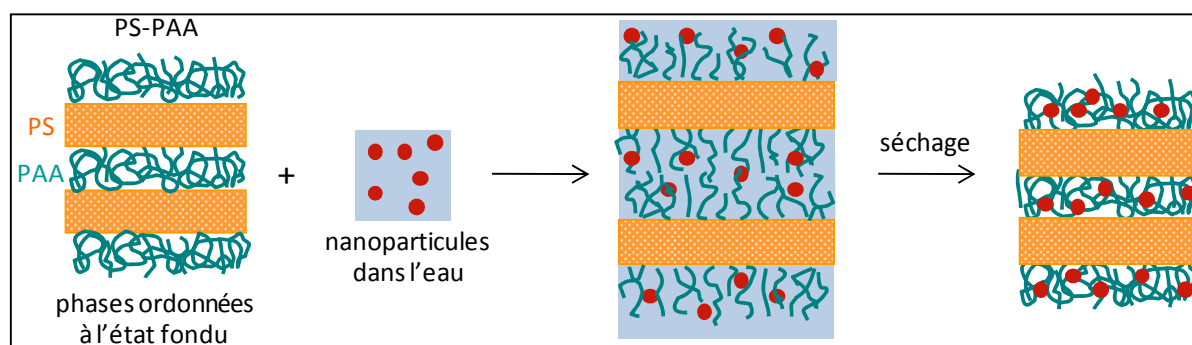


Figure 1.38. Schéma représentant l'incorporation sélective de nanoparticules dans le PS-PAA

En utilisant les propriétés de gonflement sélectif du PS-PAA, B. Maxit et al.^{83 90} ont réussi à incorporer sélectivement des nanoparticules inorganiques (oxyde de cérium) dans les domaines PAA du PS-PAA. Les matériaux massifs obtenus ont été étudiés structurellement par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission (cf. Figure 1.39). L'un des intérêts de cette stratégie est de pouvoir incorporer un grand nombre de nanoparticules dans les phases ordonnées de la matrice de copolymère.

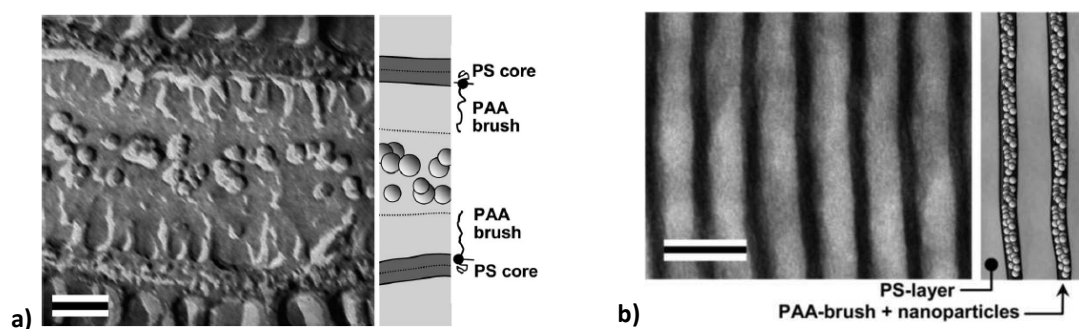


Figure 1.39. a) Cliché MET d'une réplique d'un mélange de phase lamellaire dispersée dans l'eau avec des particules de silice de diamètre 16nm. Barre d'échelle = 90 nm b) Cliché MET d'une coupe ultramicrotomée du nanocomposite PS-PAA/nanoparticules d'oxyde de cérium de diamètre 4nm. Barre d'échelle = 50 nm.⁹⁰

IV.2. Incorporation directe

L'incorporation directe consiste à mélanger des nanoparticules d'or pré synthétisées et un copolymère dibloc dans un solvant commun (cf. Figure 1.40)⁹¹. C'est la technique la plus couramment trouvée dans la littérature pour former des nanocomposites particules/copolymères à blocs. Elle a été utilisée pour organiser différents types de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs^{92 93 94}. Lors de l'évaporation lente du solvant, le nanocomposite s'auto-assemble et les nanoparticules se positionnent préférentiellement dans un des blocs du copolymère dibloc selon leur chimie de surface notamment.

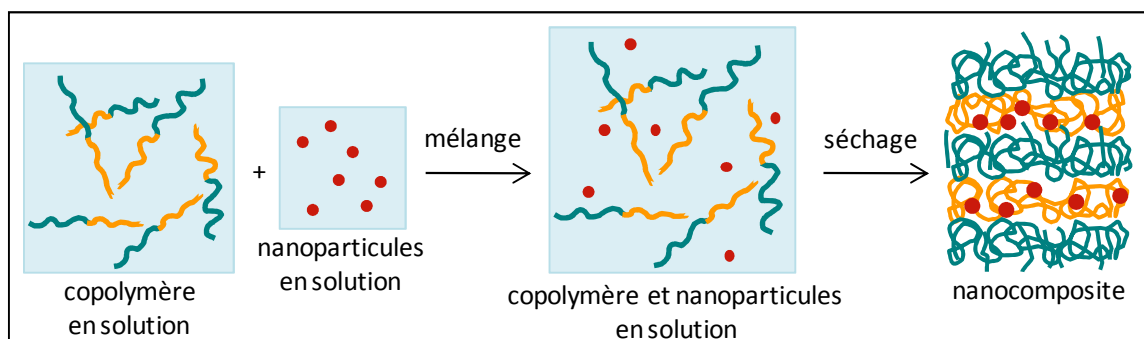


Figure 1.40. Schéma représentant l'incorporation sélective de nanoparticules

Pour incorporer directement des nanoparticules d'or dans un des blocs d'un copolymère dibloc, les nanoparticules d'or sphériques sont généralement stabilisées par des chaînes polymères compatibles

chimiquement avec le bloc en question. La distribution spatiale des particules et la thermodynamique de nanocomposites copolymère dibloc/nanoparticules dépendent de plusieurs paramètres : masse molaire du copolymère⁹⁵, forme, taille et fraction volumique des particules, taille et fonctionnalité chimique des ligands, et interactions interfaciales entre les différents composants.

- L'influence de la taille des nanoparticules a été étudiée théoriquement, notamment par R. B. Thompson^{96 97} et A.C. Balazs^{98 99}. Ils ont montré que la localisation des nanoparticules dépend du rapport entre le diamètre moyen D des particules et la période lamellaire d du copolymère dibloc. Les nanoparticules de plus petite taille s'organisent à l'interface entre les deux blocs du copolymère. Au contraire, les nanoparticules de plus grande taille ont tendance à se concentrer au centre des domaines préférentiels pour maintenir le système dans un état énergétique plus favorable.

- Lorsque les nanoparticules sont chimiquement compatibles avec un seul bloc du copolymère (particules sélectives), elles se localisent au centre de leur bloc préférentiel. La microséparation de phases est d'autant plus prononcée que l'affinité des particules pour ce bloc est forte. Au contraire, les particules compatibles avec les deux blocs (particules non sélectives) peuvent se placer à l'interface des domaines du copolymère. Pour les nanoparticules en interaction défavorable avec les deux blocs, elles ont tendance à se localiser à l'interface¹⁰⁰. E. J. Kramer et al. ont fait de telles observations en étudiant la distribution de nanoparticules d'or stabilisées par différents ligands dans un copolymère dibloc de poly(styrène)-poly(vinyle-2-pyridine) PS-P₂VP. Si les particules sont stabilisées par du PS, alors elles se positionnent au centre des domaines de PS. Si les particules sont stabilisées par un mélange de PS et de PVP ou par un copolymère PS-PVP aléatoire, alors elles se situent à l'interface entre les domaines de PS et de PVP (cf. Figure 1.41)^{101 102}.

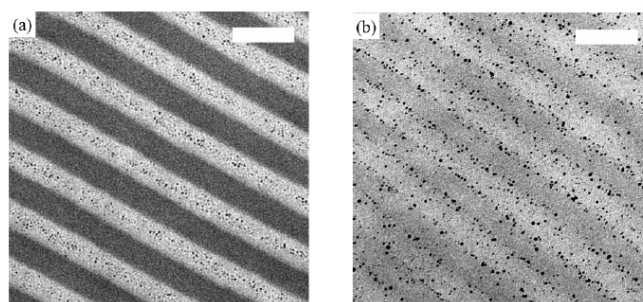


Figure 1.41. Clichés MET de coupes ultramicrotomées du copolymère dibloc PS-P₂VP ($M_n = 196 \text{ kg.mol}^{-1}$) contenant des nanoparticules d'or dont les surfaces sont recouvertes par (a) des chaînes de PS et (b) un mélange de chaînes PS et de chaînes P₂VP. Barre d'échelle = 100 nm¹⁰¹

- L'influence de la concentration en nanoparticules d'or a aussi été étudiée sur la microséparation de phase des systèmes de copolymère dibloc PS-PVP/particules d'or stabilisées par des chaînes de polystyrène¹⁰³. À basse concentration, les particules d'or sont incorporées dans les domaines de PS

et le nanocomposite a une organisation thermodynamiquement stable. L'augmentation de la concentration en particules dans le système engendre un gonflement des domaines préférentiels de PS, ce qui a pour effet d'augmenter la courbure aux interfaces entre les deux blocs et d'induire des transitions morphologiques. Au-dessus d'une fraction volumique seuil en or, les particules en excès ne peuvent plus s'assembler dans les domaines préférentiels, le système est alors soumis à une macroséparation de phase, qui coexiste avec une phase ordonnée (cf. Figure 1.42) ¹⁰⁴.

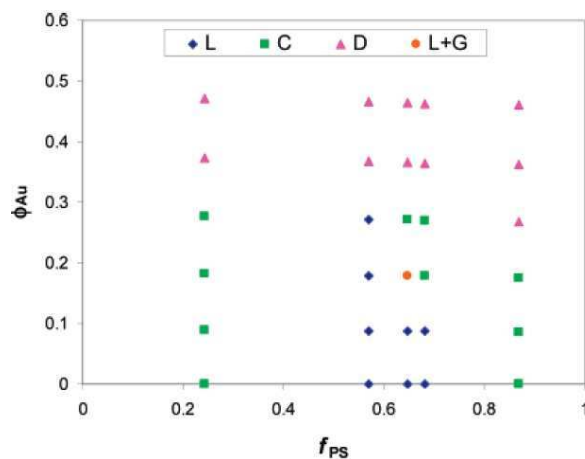


Figure 1.42. Diagramme de phases du nanocomposite PS-PVP/Au stabilisées par du PS en fonction de la fraction volumique en PS et en or ¹⁰⁴
L=lamellaire, C=cylindrique, D=désordonné, G=gyroïde

- L'influence de la géométrie des nanoparticules sur le comportement de phases de nanocomposites copolymère dibloc/nanoparticules a été étudiée théoriquement par Chervanyov et Balazs ^{105 98}. T. Xu et al. ¹⁰⁶ ont étudié expérimentalement l'incorporation de nanobâtonnets de cadmium dans des films massifs de PS- P_4VP pour différentes concentrations en particules. Quant à l'équipe de R. J. Composto et al. ¹⁰⁷, ils se sont intéressés à l'incorporation de nanobâtonnets d'or dans des films minces de PS-PMMA, à hauteur de 5% volumique. Ils ont montré que des nanobâtonnets stabilisés par du poly(éthylène glycol) pouvaient être sélectivement incorporés dans les domaines de PMMA d'un film mince de PS-PMMA.

Il est également possible d'incorporer sélectivement dans un copolymère dibloc des nanoparticules stabilisées par des ligands, qui ne sont pas des chaînes polymères. Des études ont été menées sur l'incorporation de nanoparticules d'or stabilisées par des oleylamines dans des films minces de poly(styrène)-poly(vinyle pyridine) (pentadécylphénole) PS-PVP(PDP) ^{108 109}, ou encore sur l'incorporation de nanocristaux d'or stabilisés par des alcanes dans du PS-PMMA ¹¹⁰ et du PS-PVP(PDP) ¹¹¹.

IV.3. Synthèse *in situ*

Une troisième voie existe pour organiser périodiquement des nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc, la synthèse *in situ*. Cette méthodologie consiste à réduire des précurseurs métalliques préalablement introduits dans un des deux blocs du copolymère en nanoparticules métalliques via une étape de réduction (cf. Figure 1.43).

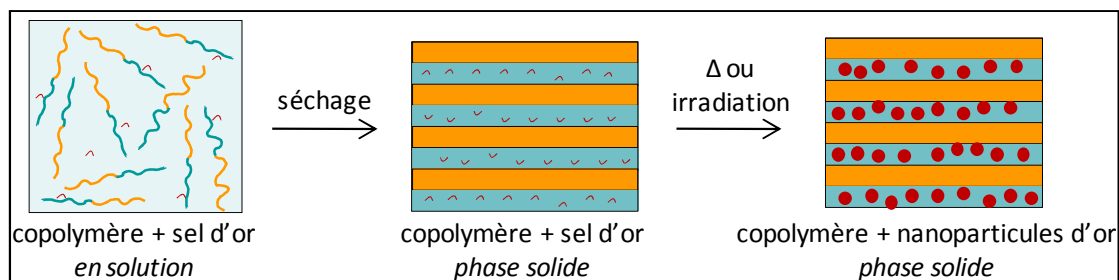


Figure 1.43. Représentation schématique de la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc ¹¹²

Des précurseurs d'or sont mis en solution avec un copolymère dibloc dans un solvant commun. Les précurseurs se positionnent préférentiellement dans l'un des blocs du copolymère en fonction de leur affinité chimique. La réduction du sel d'or en nanoparticules peut se faire en chauffant le système ou en l'exposant à des irradiations (cf. Chapitre 1.II.1.2). Quant au copolymère, il joue le rôle du stabilisant.

Le copolymère dibloc poly(styrène)-poly(vinyle pyridine) PS-PVP est couramment utilisé pour ordonner des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* ^{112 113 114}. En effet, les précurseurs d'or et les groupements pyridines ont une forte affinité chimique, ils se complexent par protonation. Des nanoparticules d'or peuvent ainsi être synthétisées *in situ* exclusivement dans les domaines de PVP du copolymère dibloc (cf. Figure 1.44). D'après les études d'A. Fahmi et al. ¹¹⁵, il est possible d'obtenir de tels nanocomposites pour des morphologies différentes (cylindrique, gyroïde, sphérique, lamellaire) en jouant sur le degré de polymérisation des blocs du copolymère.

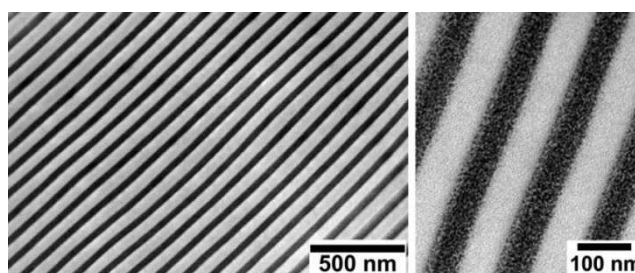


Figure 1.44. Clichés MET de coupes ultramicrotomées d'un film massif de PS-PVP/nanoparticules d'or synthétisées *in situ*. L'évaporation lente du solvant permet d'obtenir un film massif de morphologie lamellaire avec les précurseurs d'or dans les domaines de PVP. Une réduction thermique permet ensuite de réduire les précurseurs en nanoparticules (dans les domaines PVP) ¹¹⁶

L'influence de la concentration en sel d'or sur la morphologie du nanocomposite final copolymère/nanoparticules d'or a été étudiée. D'après les travaux de C. Mendoza et al. ¹¹⁶, lorsqu'une trop grande quantité de précurseurs est incorporée dans les domaines de PVP d'un copolymère dibloc PS-PVP (typiquement un atome d'or pour un groupement pyridine), cela induit un gonflement des domaines PVP et par conséquent une augmentation de la courbure aux interfaces

PS/PVP. Ces effets induisent une transition morphologique, par exemple d'une phase sphérique à cylindrique ¹¹⁷ ou d'une phase cylindrique à lamellaire ¹¹⁶. Au-delà d'une concentration seuil en sel d'or, le système est tellement dense en nanoparticules que la contrainte de remplissage exclut l'excès de particules des domaines préférentiels de PVP. Le système se trouve alors dans un état désordonné.

S. Förster et al. ont étudié les conditions de réduction en jouant sur la température ou en ajoutant des agents réducteurs de nature différente, c'est-à-dire pour différents pouvoirs de réduction ^{118 119}. La synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans du poly(méthacrylate de méthyle) a également été étudiée ^{120 121}. M. Bityurin et al. ^{122 123} se sont plus particulièrement intéressés aux conditions de synthèse des nanoparticules en jouant sur le temps de réduction.

Une autre méthode dite d'imprégnation permet d'obtenir des nanoparticules synthétisées *in situ* dans un copolymère dibloc ordonné ¹²⁴. Dans une première étape, un film mince de copolymère aligné parallèlement au substrat est obtenu. La seconde étape consiste à immerger le film dans une solution d'éthanol contenant 1% en masse de précurseurs d'or. Le sel pénètre alors préférentiellement dans un des domaines de l'échantillon selon son affinité chimique. Le film chargé de sel d'or dans un seul des blocs est ensuite immergé dans une solution aqueuse de NaBH₄ pour réduire les précurseurs en nanoparticules d'or ^{125 126}. Cette stratégie sera étudiée au Chapitre 5.III.3.

On peut également citer la proposition récente de Hur et al. ¹²⁷, qui consiste à évider la structure des copolymères en dissolvant sélectivement un des blocs et à introduire de l'or par électrodéposition dans la structure évidée. Cette alternative présente l'inconvénient d'être en plusieurs étapes.

V. Notre démarche

Le but de ces travaux de thèse est de formuler et d'étudier les propriétés optiques de nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de nanoparticules d'or et de copolymères à blocs (cf. Figure 1.8). Des matériaux composites présentant des propriétés optiques inédites dans le domaine du visible peuvent être obtenus en ordonnant périodiquement des objets résonants dans une matrice diélectrique ¹²⁸. Pour ce faire, notre démarche expérimentale se base sur les stratégies d'incorporation décrites précédemment. Le Tableau 1.5 répertorie pour chaque stratégie les nanoparticules d'or et les copolymères diblocs utilisés.

Tableau 1.5. Tableau récapitulatif de notre démarche expérimentale

| Copolymère Chapitre 2 | Type de particules Chapitre 3 | Films massifs Chapitre 4 | Films minces Chapitre 5 |
|---------------------------------|--|--|--|
| PS-PAA | Dispersion aqueuse | Post-incorporation | |
| PS-PMMA | Stabilisées par du PS Précurseur d'or | Incorporation directe Synthèse <i>in situ</i> | Incorporation directe Synthèse <i>in situ</i> |
| PS-PVP | Précurseur d'or | Synthèse <i>in situ</i> | Synthèse <i>in situ</i> |

Chaque voie d'incorporation diffère du point de vue de la mise en forme des nanocomposites et repose sur des propriétés différentes. La stratégie de post-incorporation n'est par exemple possible qu'avec un copolymère dibloc amphiphile et des nanoparticules d'or synthétisées en milieu aqueux. L'incorporation directe nécessite que les nanoparticules d'or soient stabilisées par des ligands, chimiquement compatibles avec un seul des blocs du copolymère. Quant aux méthodes *in situ*, le sel d'or doit être chimiquement compatible avec un seul bloc du copolymère dibloc et les conditions de synthèse contrôlent en partie la thermodynamique du nanocomposite.

Les différents copolymères diblocs utilisés dans la formulation des nanocomposites sont caractérisés dans le chapitre 2. La synthèse et la caractérisation des nanoparticules d'or sont décrites dans le chapitre 3 et une attention particulière sera portée sur leurs réponses optiques individuelles en suspension. Des films macroscopiques de nanocomposites sont fabriqués et étudiés dans le chapitre 4 afin de déterminer les voies les plus prometteuses pour générer des films plasmoniques et anisotropes. L'étude par ellipsométrie des réponses optiques des matériaux nanocomposites nécessite la mise en forme de films minces, ce qui génère des contraintes supplémentaires sur les types de formulations possibles ¹¹¹. L'étude de tels films minces est présentée au chapitre 5. L'influence de la concentration en or sur les propriétés structurales et optiques des films nanocomposites est particulièrement étudiée. Mais intéressons nous pour commencer dans le chapitre 2 aux différentes techniques expérimentales permettant l'étude des nanocomposites copolymères diblocs/nanoparticules d'or.

Bibliographie

1. Vanbésien, O. Métamatériaux: des micro-ondes à l'optique. *Techniques de l'ingénieur* (2006).
2. Guenneau, S. & Gralak, B. Une optique classique sens dessus dessous. *La Recherche* 32–36 (2010).
3. Sihvola, A. Metamaterials in electromagnetics. *Metamaterials* **1**, 2–11 (2007).
4. Born, M. & Wolf, E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. (1999).
5. Kortüm, G. *Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications*. (1969).
6. Zhang, Y., Fluegel, B. & Mascarenhas, A. Total Negative Refraction in Real Crystals for Ballistic Electrons and Light. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157404 (2003).
7. Hoffman, A. J. *et al.* Negative refraction in semiconductor metamaterials. *Nature Materials* **6**, 946–950 (2007).
8. Belov, P. A. & Hao, Y. Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime. *Phys. Rev. B* **73**, 113110 (2006).
9. Belov, P. A. Backward waves and negative refraction in uniaxial dielectrics with negative dielectric permittivity along the anisotropy axis. *Microwave and Optical Technology Letters* **37**, 259–263 (2003).
10. Steshenko, S., Capolino, F., Alitalo, P. & Tretyakov, S. Effective model and investigation of the near-field enhancement and subwavelength imaging properties of multilayer arrays of plasmonic nanospheres. *Phys. Rev. E* **84**, 016607 (2011).
11. Chui, S. T., Chan, C. T. & Lin, Z. F. Multilayer structures as negative refractive and left-handed materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, L89–L95 (2006).
12. Yao, J. *et al.* Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires. *Science* **321**, 930–930 (2008).
13. Veselago, V. G. The Electrodynamics of substances with simultaneously negative values of permittivity and permeability. *Soviet Physics Uspekhi* **10**, (1968).
14. Pendry, J. B., Holden, A. J., Stewart, W. J. & Youngs, I. Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4773–4776 (1996).
15. Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J. & Stewart, W. J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **47**, 2075–2084 (1999).
16. Smith, D. R., Pendry, J. B. & Wiltshire, M. C. K. Metamaterials and Negative Refractive Index. *Science* **305**, 788–792 (2004).
17. Smith, D. R. & Kroll, N. Negative Refractive Index in Left-Handed Materials. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2933–2936 (2000).
18. Shelby, R. A., Smith, D. R. & Schultz, S. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science* **292**, 77–79 (2001).
19. Pendry, J. B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966–3969 (2000).
20. Veselago, V. G. & Narimanov, E. E. The left hand of brightness: past, present and future of negative index materials. *Nature Materials* **5**, 759–762 (2006).
21. Soukoulis, C. M. & Wegener, M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials. *Nature Photonics* (2011).
22. Shalaev, V. M. *et al.* Negative index of refraction in optical metamaterials. *Opt. Lett.* **30**, 3356–3358 (2005).
23. Grigorenko, A. N. *et al.* Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. *Nature* **438**, 335–338 (2005).
24. Falco, A. D., Ploschner, M. & Krauss, T. F. Flexible metamaterials at visible wavelengths. *New Journal of Physics* **12**, 113006 (2010).

25. Fang, N., Lee, H., Sun, C. & Zhang, X. Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens. *Science* **308**, 534–537 (2005).
26. Pendry, J. B., Schurig, D. & Smith, D. R. Controlling Electromagnetic Fields. *Science* **312**, 1780–1782 (2006).
27. Schurig, D. *et al.* Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies. *Science* **314**, 977–980 (2006).
28. Pluchery, O. & Carrière, M. Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur* (2011).
29. Faraday, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Transactions of the Royal Society of London* **147**, 145–181 (1857).
30. Prasad, B. L. V., Stoeva, S. I., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Digestive-Ripening Agents for Gold Nanoparticles: Alternatives to Thiols. *Chem. Mater.* **15**, 935–942 (2003).
31. Neouze, M.-A. & Schubert, U. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **139**, 183–195 (2008).
32. Schmid, G. & Corain, B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 3081–3098 (2003).
33. Daniel, M.-C. & Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
34. Porel, S., Venkatram, N., Narayana Rao, D. & Radhakrishnan, T. P. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles in Polymer Matrix and Their Optical Limiting Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 1887–1892 (2007).
35. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
36. Palik, E. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (1998).
37. Callet, P. Couleur et apparence visuelle - L'aspect métallique. *Techniques de l'ingénieur* (2012).
38. Myroshnychenko, V. *et al.* Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792 (2008).
39. Kreibitz, U. & Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*. **25**, (1995).
40. Ouzounian, A. Elaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes. Thèse de L'Ecole Polytechnique (Palaiseau). (2009).
41. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267–297 (2007).
42. Billaud, P. Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles. Thèse de l'Université Lyon 1. (2006).
43. Vieaud, J. Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or. Thèse de l'Université Bordeaux 1. (2011).
44. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. (1999).
45. Yockell-Lelièvre, H. Étude des propriétés optiques (plasmons de surface localisés) en fonction de la structure de films auto-assemblés de nanoparticules d'or. Thèse de l'Université Laval (Québec). (2009).
46. Cottancin, E. *et al.* Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size: Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **116**, 514–523 (2006).
47. Philip, D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71**, 80–85 (2008).
48. Siebrands, T., Giersig, M., Mulvaney, P. & Fischer, C. H. Steric exclusion chromatography of nanometer-sized gold particles. *Langmuir* **9**, 2297–2300 (1993).
49. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212–4217 (1999).

50. Hodak, J. H., Henglein, A. & Hartland, G. V. Photophysics of Nanometer Sized Metal Particles: Electron-Phonon Coupling and Coherent Excitation of Breathing Vibrational Modes. *J. Phys. Chem. B* **104**, 9954–9965 (2000).
51. Tréguer-Delapierre, M., Majimel, J., Mornet, S., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bulletin* **41**, 195–207 (2008).
52. Chen, H., Kou, X., Yang, Z., Ni, W. & Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **24**, 5233–5237 (2008).
53. Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **22**, 32–41 (2005).
54. Murphy, C. J. *et al.* Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13857–13870 (2005).
55. Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J. & Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Anal. Chem.* **79**, 4215–4221 (2007).
56. Grand, J. *et al.* Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles: Experiments and Theory. *Plasmonics* **1**, 135–140 (2006).
57. Liz-Marzán, L. M. Nanometals: Formation and color. *Materials Today* **7**, 26–31 (2004).
58. Orendorff, C. J., Sau, T. K. & Murphy, C. J. Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles. *Small* **2**, 636–639 (2006).
59. Brandrup, J. & Immergut, E. H. Polymer Handbook. 2nd Edition. *John Wiley & Sons* (1975).
60. Bates, F. S. & Fredrickson, G. H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **41**, 525–557 (1990).
61. Ohta, T. & Kawasaki, K. Equilibrium morphology of block copolymer melts. *Macromolecules* **19**, 2621–2632 (1986).
62. Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*. (Oxford Science Publications: 1998).
63. Bates, F. S. & Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* **52**, 32–38 (1999).
64. Hamley, I. W. & Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers: in the melt, solution and crystal states. *Progress in Polymer Science* **29**, 909–948 (2004).
65. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **29**, 1091–1098 (1996).
66. Semenov, A. N. Microphase separation in diblock-copolymer melts: ordering of micelles. *Macromolecules* **22**, 2849–2851 (1989).
67. Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **13**, 1602–1617 (1980).
68. Hamley, I. W. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science* **34**, 1161–1210 (2009).
69. Xu, T., Hawker, C. J. & Russell, T. P. Interfacial Interaction Dependence of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **38**, 2802–2805 (2005).
70. Sohn, B. H. & Yun, S. H. Perpendicular lamellae induced at the interface of neutral self-assembled monolayers in thin diblock copolymer films. *Polymer* **43**, 2507–2512 (2002).
71. Morkved, T. L. & Jaeger, H. M. Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. *Europhysics Letters (EPL)* **40**, 643–648 (1997).
72. Russell, T. P., Menelle, A., Anastasiadis, S. H., Satija, S. K. & Majkrzak, C. F. Unconventional morphologies of symmetric, diblock copolymers due to film thickness constraints. *Macromolecules* **24**, 6263–6269 (1991).
73. Walton, D. G., Kellogg, G. J., Mayes, A. M., Lambooy, P. & Russell, T. P. A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers. *Macromolecules* **27**, 6225–6228 (1994).
74. Joly, S., Ausserré, D., Brotons, G. & Gallot, Y. Hole nucleation in thin diblock copolymer films. *European Physical Journal E* **8**, 355–363 (2002).
75. Mayes, A. M., Russell, T. P., Bassereau, P., Baker, S. M. & Smith, G. S. Evolution of order in thin block copolymer films. *Macromolecules* **27**, 749–755 (1994).

76. Vignaud, G. *et al.* Ordering of diblock PS-PBMA thin films: An X-ray reflectivity study. *Physica B: Condensed Matter* **248**, 250–257 (1998).
77. Smith, A. P., Douglas, J. F., Meredith, J. C., Amis, E. J. & Karim, A. High-throughput characterization of pattern formation in symmetric diblock copolymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**, 2141–2158 (2001).
78. Ausserre, D., Chatenay, D., Coulon, G. & Collin, B. Growth of two dimensional domains in copolymer thin films. *Journal de physique Paris* **51**, 2571–2580 (1990).
79. Fasolka, M. J. & Mayes, A. M. BLOCK COPOLYMER THIN FILMS: Physics and Applications. *Annual Review of Materials Research* **31**, 323–355 (2001).
80. Lodge, T. P., Hamersky, M. W., Hanley, K. J. & Huang, C.-I. Solvent Distribution in Weakly-Ordered Block Copolymer Solutions. *Macromolecules* **30**, 6139–6149 (1997).
81. Peng, J. *et al.* Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 064702–064702–8 (2006).
82. Bendejacq, D. Structure de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Paris 6. (2002).
83. Maxit, B. Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Bordeaux 1. (2007).
84. Bendejacq, D., Ponsinet, V. & Joanicot, M. Water-dispersed lamellar phases of symmetric poly(styrene)-block-poly(acrylic acid) diblock copolymers: Model systems for flat dense polyelectrolyte brushes. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **13**, 3–13 (2004).
85. Bendejacq, D., Ponsinet, V., Joanicot, M., Loo, Y.-L. & Register, R. A. Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly(styrene)–Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers from Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **35**, 6645–6649 (2002).
86. Hamley, I. W. Nanostructure fabrication using block copolymers. *Nanotechnology* **14**, R39–R54 (2003).
87. Bockstaller, M. R., Mickiewicz, R. A. & Thomas, E. L. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Advanced Materials* **17**, 1331–1349 (2005).
88. Haryono, A. & Binder, W. H. Controlled Arrangement of Nanoparticle Arrays in Block-Copolymer Domains. *Small* **2**, 600–611 (2006).
89. Maxit, B. *et al.* Freeze-Fracture TEM Imaging of Robust Order in Swollen Phases of Amphiphilic Diblock Copolymers. *Langmuir* **27**, 1990–1995 (2011).
90. Maxit, B., Bendejacq, D. & Ponsinet, V. Facile formulation of high density well-ordered nanoparticle–copolymer nanocomposites. *Soft Matter* **8**, 1317 (2012).
91. Zhao, Y. *et al.* Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites. *Nature Materials* **8**, 979–985 (2009).
92. Hamdoun, B. *et al.* New nanocomposite materials. *Journal de Physique II* **6**, 493–501 (1996).
93. Hamdoun, B. Morphology stability of lamellar composite magnetic materials. *European Polymer Journal* **40**, 1559–1564 (2004).
94. Douadi-Masrouki, S. *et al.* Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films: Influence of the chain end-groups on nanostructuration. *Polymer* **51**, 4673–4685 (2010).
95. Chiu, J. J. *et al.* Distribution of Nanoparticles in Lamellar Domains of Block Copolymers. *Macromolecules* **40**, 3361–3365 (2007).
96. Thompson, R. B., Ginzburg, V. V., Matsen, M. W. & Balazs, A. C. Predicting the Mesophases of Copolymer-Nanoparticle Composites. *Science* **292**, 2469–2472 (2001).
97. Matsen, M. W. & Thompson, R. B. Particle Distributions in a Block Copolymer Nanocomposite. *Macromolecules* **41**, 1853–1860 (2008).
98. Chervanyov, A. I. & Balazs, A. C. Effect of particle size and shape on the order–disorder phase transition in diblock copolymers. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 3529–3534 (2003).
99. Lee, J. Y., Thompson, R. B., Jasnow, D. & Balazs, A. C. Effect of Nanoscopic Particles on the Mesophase Structure of Diblock Copolymers. *Macromolecules* **35**, 4855–4858 (2002).

100. Schultz, A. J., Hall, C. K. & Genzer, J. Computer Simulation of Block Copolymer/Nanoparticle Composites. *Macromolecules* **38**, 3007–3016 (2005).
101. Kim, B. J. *et al.* Creating Surfactant Nanoparticles for Block Copolymer Composites through Surface Chemistry. *Langmuir* **23**, 12693–12703 (2007).
102. Jang, S. G., Khan, A., Hawker, C. J. & Kramer, E. J. Morphology Evolution of PS-*b*-P2VP Diblock Copolymers via Supramolecular Assembly of Hydroxylated Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **45**, 1553–1561 (2012).
103. Kim, B. J., Chiu, J. J., Yi, G.-R., Pine, D. J. & Kramer, E. J. Nanoparticle-Induced Phase Transitions in Diblock-Copolymer Films. *Advanced Materials* **17**, 2618–2622 (2005).
104. Lo, C.-T. *et al.* Effect of Molecular Properties of Block Copolymers and Nanoparticles on the Morphology of Self-Assembled Bulk Nanocomposites. *Macromolecules* **40**, 8302–8310 (2007).
105. Huh, J., Ginzburg, V. V. & Balazs, A. C. Thermodynamic Behavior of Particle/Diblock Copolymer Mixtures: Simulation and Theory. *Macromolecules* **33**, 8085–8096 (2000).
106. Thorkelsson, K., Mastroianni, A. J., Ercius, P. & Xu, T. Direct Nanorod Assembly Using Block Copolymer-Based Supramolecules. *Nano Lett.* **12**, 498–504 (2011).
107. Deshmukh, R. D., Liu, Y. & Composto, R. J. Two-Dimensional Confinement of Nanorods in Block Copolymer Domains. *Nano Lett.* **7**, 3662–3668 (2007).
108. Peng, S. *et al.* A Facile Synthesis of Monodisperse Au Nanoparticles and Their Catalysis of CO Oxidation. *Nano Res* 229–234 (2008).
109. Abyaneh, M. K., Pasricha, R., Gosavi, S. W. & Kulkarni, S. K. Thermally assisted semiconductor-like to insulator transition in gold–poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Nanotechnology* **17**, 4129–4134 (2006).
110. Zehner, R. W., Lopes, W. A., Morkved, T. L., Jaeger, H. & Sita, L. R. Selective Decoration of a Phase-Separated Diblock Copolymer with Thiol-Passivated Gold Nanocrystals. *Langmuir* **14**, 241–243 (1997).
111. Kao, J. *et al.* Nanoparticle Assemblies in Thin Films of Supramolecular Nanocomposites. *Nano Lett.* **12**, 2610–2618 (2012).
112. Grubbs, R. B. Hybrid metal–polymer composites from functional block copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **43**, 4323–4336 (2005).
113. Yang, H., Xu, L., Li, X. & Zhang, X. A Facile Preparative Method for Au-Core, Block Copolymer-Shell Nanoparticles by UV Irradiation of Polystyrene-block-Poly(2-vinyl pyridine)/HAuCl₄ Solutions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **10**, 6340–6347 (2010).
114. Mössmer, S. *et al.* Solution Behavior of Poly(styrene)-block-poly(2-vinylpyridine) Micelles Containing Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **33**, 4791–4798 (2000).
115. Fahmi, A., Pietsch, T., Mendoza, C. & Cheval, N. Functional hybrid materials. *Materials Today* **12**, 44–50 (2009).
116. Mendoza, C. *et al.* Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties. *Macromolecules* **42**, 1203–1211 (2009).
117. Mendoza, C. *et al.* In Situ Synthesis and Alignment of Au Nanoparticles within Hexagonally Packed Cylindrical Domains of Diblock Copolymers in Bulk. *Langmuir* **25**, 9571–9578 (2009).
118. Förster, S. & Antonietti, M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Advanced Materials* **10**, 195–217 (1998).
119. Dai, C.-A., Wu, Y.-L., Lee, Y.-H., Chang, C.-J. & Su, W.-F. Fabrication of 2D ordered structure of self-assembled block copolymers containing gold nanoparticles. *Journal of Crystal Growth* **288**, 128–136 (2006).
120. Abyaneh, M. K., Paramanik, D., Varma, S., Gosavi, S. W. & Kulkarni, S. K. Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 3771–3779 (2007).
121. Karadas, F., Ertas, G., Ozkaraoglu, E. & Suzer, S. X-ray-Induced Production of Gold Nanoparticles on a SiO₂/Si System and in a Poly(methyl methacrylate) Matrix. *Langmuir* **21**, 437–442 (2004).
122. Smirnova, L. A. *et al.* UV-induced formation of gold nanoparticles in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Doklady Physical Chemistry* **400**, 19–21 (2005).

123. Alexandrov, A. *et al.* UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix. *Applied Surface Science* **248**, 181–184 (2005).
124. Akasaka, S., Mori, H., Osaka, T., Mareau, V. H. & Hasegawa, H. Controlled Introduction of Metal Nanoparticles into a Microdomain Structure. *Macromolecules* **42**, 1194–1202 (2009).
125. Sohn, B. H. & Seo, B. H. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* **13**, 1752–1757 (2001).
126. Yun, S.-H. *et al.* Electrically Anisotropic Thin Films Consisting of Polymeric and Metallic Nanolayers from Self-Assembled Lamellae of Diblock Copolymers. *Langmuir* **21**, 3625–3628 (2005).
127. Hur, K. *et al.* Three-Dimensionally Isotropic Negative Refractive Index Materials from Block Copolymer Self-Assembled Chiral Gyroid Networks. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 11985–11989 (2011).
128. Bockstaller, M. R. & Thomas, E. L. Optical Properties of Polymer-Based Photonic Nanocomposite Materials. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10017–10024 (2003).

CHAPITRE 2 :

INSTRUMENTATION ET

COPOLYMÈRES UTILISÉS

Chapitre 2. Instrumentation et copolymères utilisés

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 52 |
| I. Instrumentation..... | 52 |
| I.1. Microscopie électronique..... | 52 |
| I.1.1. Microscopie Électronique à Transmission..... | 52 |
| I.1.2. Ultramicrotomie | 53 |
| I.2. Microscopie à force atomique | 54 |
| I.3. Mesures de diffusion..... | 55 |
| I.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles | 55 |
| I.3.2. Réflectivité des rayons X | 58 |
| I.4. Mesures spectroscopiques..... | 60 |
| I.4.1. Spectrophotométrie | 60 |
| I.4.2. Microspectrophotométrie..... | 61 |
| I.4.3. Ellipsométrie spectroscopique | 61 |
| I.5. Fabrication de films minces par spin-coating..... | 65 |
| II. Copolymères utilisés..... | 66 |
| II.1. PS-PAA | 67 |
| II.2. PS-PMMA..... | 70 |
| II.3. PS-P ₂ VP | 71 |
| Conclusion | 75 |
| Bibliographie..... | 76 |

Introduction

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux instruments utilisés pour caractériser nos matériaux, à savoir des nanoparticules d'or en suspension dans un liquide, et des échantillons massifs ou des films minces de copolymères ou de nanomatériaux hybrides. L'objectif de la première partie est de détailler le principe de fonctionnement des différentes techniques expérimentales employées. Une description technique des appareils utilisés lors nos expériences sera également proposée. Dans la seconde partie, nous caractériserons, grâce aux techniques précédemment détaillées, les copolymères utilisés pour la formulation des nanomatériaux hybrides.

I. Instrumentation

I.1. Microscopie électronique

I.1.1. Microscopie Électronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'observation permettant de caractériser des nanoparticules et d'étudier des structures nanométriques de copolymères.

Cette technique est basée sur la transmission des électrons et permet un grossissement de centaines de milliers de fois. Un filament généralement de tungstène ou d'hexaborure de lanthane est chauffé afin de produire un faisceau d'électrons, qui est ensuite accéléré par une forte tension de l'ordre de 100 kV. Le faisceau passe à travers la colonne du microscope sous un vide poussé et est focalisé par des lentilles magnétiques. Un échantillon mince de l'ordre de quelques nanomètres est placé sous le faisceau d'électrons, et la détection des électrons transmis à travers l'échantillon produit une image. Selon l'épaisseur, la nature chimique ou la densité électronique de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés, ce qui modifie l'image observée. La limite de résolution de la MET dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, elle est de l'ordre du picomètre. Du fait de la présence de plusieurs types d'aberration des lentilles, la résolution est de l'ordre de quelques nanomètres^{1 2}.

Le microscope électronique à transmission présent au CRPP est un Hitachi H600, ayant une tension d'accélération de 75 kV, pour des grossissements allant de 700 à 300000 fois. Une caméra CCD permet de prendre des clichés numériques. Un microscope électronique à transmission haute résolution (MET-HR), situé au Bordeaux Imaging Center à l'Université Bordeaux 2, est également utilisé pour étudier plus précisément les matériaux nanométriques. Le MET-HR est un Hitachi H7650,

ayant une tension d'accélération allant de 80 à 120 kV, pour des grossissements allant de 4000 à 600000 avec une résolution d'environ 1 nm.

I.1.2. Ultramicrotomie

L'étude des structures nanométriques de composites polymères par microscopie électronique à transmission nécessite l'obtention de coupes très fines, réalisées par ultramicrotomie. L'ultramicrotomie est une technique de préparation d'échantillons couramment utilisée dans le domaine des polymères pour obtenir, à température ambiante, des sections ultraminces de films polymères d'épaisseur comprise entre 40 et 80 nm. Pour cela, les échantillons de taille macroscopique sont dans un premier temps enrobés dans une résine époxy, qui est réticulée par un passage au four à 60°C pendant 72 heures. Pour 1 échantillon, la résine utilisée contient 1 mL d'un mélange composé de 55% d'éther glycidyle (Agar 100) et 45% d'anhydride méthyle nadique (MNA) et 1 goutte de diméthylaminométhylphénol (Agar R1064). Le mélange d'éther glycidyle et d'anhydride méthyle nadique polymérise en contact du diméthylaminométhylphénol. À la sortie du four, la résine contenant l'échantillon à observer est complètement réticulée. Le système est alors taillé avec une lame de rasoir pour obtenir la forme d'un crayon (cf. Figure 2.1), puis une découpe manuelle avec un couteau en verre permet de limer grossièrement la surface de l'échantillon³.

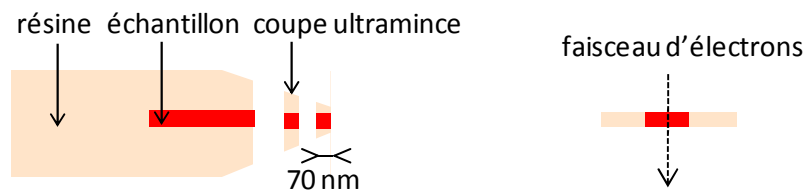


Figure 2.1. Schéma représentant les coupes minces et leur observation au MET

Une fois la surface plane, une découpe automatique est réalisée avec un couteau diamant (Diatome, 2 mm) afin d'obtenir des sections ultrafines de 70 nm d'épaisseur. Les films ultraminces sont recueillis par flottaison sur de l'eau puis transférés sur des grilles de microscopie sans film de carbone. Les manipulations d'ultramicrotomie sont réalisées au Bordeaux Imaging Center (BIC) à Bordeaux 2 avec l'ultramicrotome Reichert Ultracut E (cf. Figure 2.2).



Figure 2.2. Photographie de l'ultramicrotome

I.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est utilisée pour étudier la surface de films minces sur une échelle de longueur moléculaire, en régulant la force d'interaction entre la surface d'un échantillon et une pointe montée sur un levier (cf. Figure 2.3).

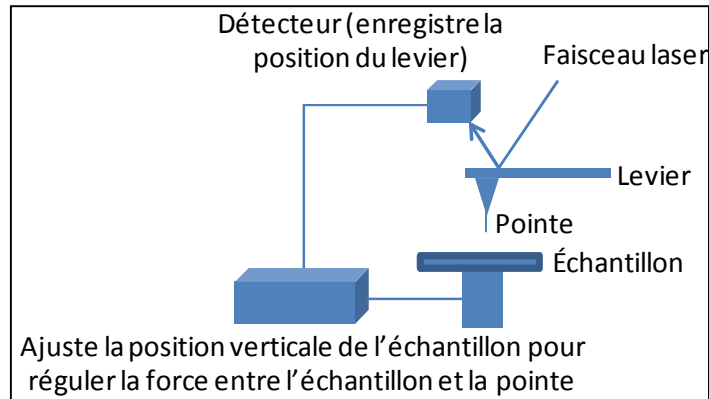


Figure 2.3. Schéma représentant le principe de fonctionnement de l'AFM

L'échantillon est monté sur un élément de balayage piézo et une pointe est mise à proximité de la surface de l'échantillon. La pointe, dont le rayon de courbure détermine la résolution des images, est intégrée dans un levier agissant comme un petit ressort. Lorsque la pointe s'approche de l'échantillon, cela provoque une déflexion du levier par contact, force de capillarité ou force attractive à distance. Cette déflexion est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du levier, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis atteint des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux.

Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode tapping et le mode non-contact. Le **mode contact** permet d'étudier la topographie de la surface, la pointe est mise au contact de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, les principales forces d'interaction entre les atomes de l'échantillon et ceux de la pointe sont stériques (forces répulsives à très courte portée, quelques nanomètres au maximum). Le **mode non-contact** est peu utilisé, il repose sur des forces attractives à longue distance, qui sont généralement faibles expérimentalement et nécessitent un environnement à faible bruit.

Le troisième mode d'utilisation de l'AFM est le mode que nous avons utilisé pour nos expériences. Il s'agit du **mode tapping**^{4 5}, qui permet d'étudier simultanément la topographie et la réponse en phase de la surface d'un film mince. Le mode tapping, basé sur les effets d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, consiste à faire vibrer au dessus de l'échantillon la pointe proche de sa fréquence de résonance avec une amplitude d'oscillation constante. Lorsque la pointe oscille au

niveau d'une déformation à la surface de l'échantillon, l'amplitude et la phase de l'oscillation sont modifiées. La tension fournie au piézo-électrique afin de revenir à l'amplitude propre de la pointe est mesurée et une image de la topographie est obtenue, c'est-à-dire de la cartographie en z de l'échantillon. En même temps, on enregistre le déphasage de l'oscillation de la pointe et on obtient une image dite « de phase », représentant les variations de dureté à la surface de l'échantillon. La présence d'objets plus ou moins durs à la surface induit en effet des différences locales d'interactions entre la pointe et la surface.

Les expériences ont été réalisées au CRPP en mode tapping sur l'AFM de marque Veeco Nanoscope, Dimension Icon. Il est équipé d'une pointe de silicium de rayon de courbure nominal de 5 nm et de fréquence de résonance de 300 kHz. Cet appareil présente l'avantage de pouvoir étudier des échantillons de grande taille.

I.3. Mesures de diffusion

Les mesures de diffusion sont faites avec des rayons X. Les rayons X correspondent à un rayonnement électromagnétique constitué de photons produits par des transitions électroniques. Ce rayonnement électromagnétique oscille dans le temps et dans l'espace, il est caractérisé par une fréquence ν et une longueur d'onde λ comprise entre 5 picomètres et 10 nanomètres.

L'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X est complexe, avec $1-\delta$ la partie réelle et β la composante imaginaire relative à l'absorption (cf. Equation 2.1).

Equation 2.1.
$$n = 1 - \delta + i\beta \text{ avec } \delta = \frac{\lambda^2 \rho_{el} r_0}{2\pi} \text{ et } \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}$$
avec ρ_{el} la densité électronique, r_0 le rayon d'un électron ($r_0=2,82 \cdot 10^{-13}$ cm). Le produit $r_0 \rho_{el}$ est appelé densité de longueur de diffusion, il caractérise le contraste qui génère la diffusion.

I.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA)^{6 7 8 9} est une technique permettant d'obtenir des informations sur la taille, la forme et l'organisation spatiale de solides, liquides ou gels. Cette technique est utilisée pour caractériser l'organisation spatiale de copolymères ou la distribution en taille de nanoparticules.

La diffusion des rayons X est un phénomène physique au cours duquel les rayons X générés par une source interagissent avec les électrons des atomes de l'échantillon et fournissent des informations sur les fluctuations de densité électronique de l'échantillon. La Figure 2.4 montre le principe de fonctionnement de la DXPA : un faisceau monochromatique illumine un échantillon et l'intensité

déviée dans toutes les directions de l'espace est collectée comme une fonction dépendante de l'angle de diffusion 2θ .

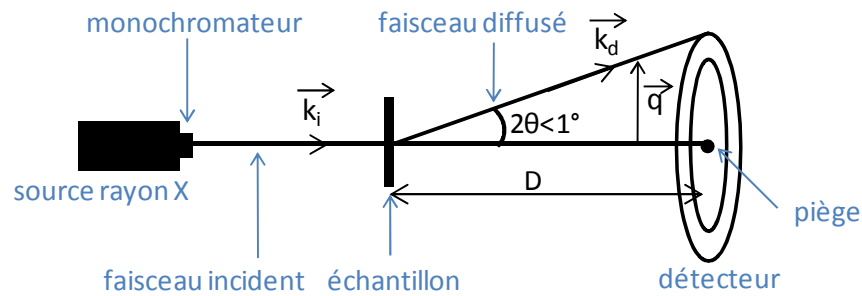


Figure 2.4. Principe de fonctionnement de la diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire que les rayons X sont diffusés en gardant la même énergie et la même longueur d'onde, de sorte que le module du vecteur d'onde diffusé k_d est égal à celui du vecteur d'onde incident k_i : $\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_d\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde des rayons X. Le vecteur de diffusion est défini dans l'espace réciproque par l'angle de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$, et son module s'écrit selon l'Equation 2.2 :

Equation 2.2.
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

Le nombre de photons diffusés par un échantillon est proportionnel à son volume total V et à son contraste électronique. La densité électronique ρ_{el} correspond au nombre d'électrons par unité de volume et s'écrit selon l'Equation 2.3 où N_A est le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique, Z_k le numéro atomique, M_k la masse molaire et n_k le nombre d'atomes k .

Equation 2.3
$$\rho_{el} = N_A \rho \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k}$$

L'amplitude diffusée A , pour N atomes de pouvoir diffusant f_i situés aux coordonnées r_i dans l'espace s'écrit $A(\vec{q}) = A_0 \sum_1^N f_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$, avec A_0 l'amplitude diffusée par un atome. Pour une distribution continue de densité électronique, l'amplitude diffusée dans un volume V s'écrit comme la transformée de Fourier de la densité électronique : $A(\vec{q}) = A_0 \int_V \rho_{el}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$

Pour un vecteur de diffusion \vec{q} , l'intensité diffusée est donnée par l'équation suivante $I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2$ et est mesurée expérimentalement comme une moyenne quadratique de l'amplitude selon l'Equation 2.4 :

Equation 2.4.
$$I(\vec{q}) = A_0^2 \iint_V \rho_{el}(\vec{r}_1) \rho_{el}(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$I(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale des fluctuations de la densité électronique. Cette fonction exprime la corrélation entre les densités mesurées en deux points de l'échantillon séparés par un vecteur \vec{r} dans le volume total V de l'échantillon irradié.

Dans les cas particuliers où les objets sont distincts et organisés, l'intensité diffusée peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux facteurs (cf. Equation 2.5), avec N le nombre d'objets diffusants et $\Delta\rho_{el}$ le contraste de densité électronique par rapport au solvant. Le facteur de forme $P(q)$ correspond à l'auto-corrélation au sein d'un des objets et contient des informations sur sa forme, et le facteur de structure $S(q)$ correspond aux corrélations entre objets distincts et contient des informations sur leur organisation.

Equation 2.5.

$$I(q) = N * \Delta\rho_{el}^2 * P(q) * S(q)$$

On reviendra sur l'analyse des signaux diffusés par des systèmes particuliers aux chapitres 3 et 4.

Le montage « Nanostar » utilisé dans nos études est conçu par l'entreprise Bruker. La source est un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Une optique constituée de deux miroirs de Göbels sélectionne la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Le faisceau incident est obtenu après collimation par trois fentes, il est circulaire avec un diamètre de 700 μm . L'échantillon réémet le faisceau de rayons X vers un détecteur de dimension 22x22 cm^2 placé à une distance D de l'échantillon. La résolution du signal est déterminée par la largeur à mi-hauteur du faisceau direct sans échantillon et est de l'ordre de 0,003 \AA^{-1} . Le domaine de vecteurs d'onde q étudiés diffère selon la configuration, petits ou grands angles et définit la gamme de dimensions sondées dans l'espace réel. D'après l'Equation 2.2, l'angle de diffusion 2θ est défini par le vecteur de diffusion q dans l'espace réciproque. Pour chaque vecteur de diffusion correspond une taille spécifique dans l'espace réel. C'est pourquoi aux grands angles ($D=26 \text{ cm}$), pour des vecteurs d'ondes compris entre 0,04 et 0,8 \AA^{-1} , les tailles caractéristiques correspondantes sont très petites, de l'ordre du nanomètre. Aux petits angles ($D=106 \text{ cm}$), les vecteurs d'onde accessibles sont plus petits, entre 0,01 et 0,2 \AA^{-1} , ce qui correspond à des tailles caractéristiques plus grandes, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les échantillons, qu'ils soient liquides ou solides, sont contenus dans des capillaires cylindriques en verre de 1 mm de diamètre scellés et placés dans un passeur d'échantillons. Le passeur est ensuite placé sous vide pour éviter la diffusion par l'air qui est importante aux petits angles. Un spectre bidimensionnel est enregistré puis intégré par un regroupement angulaire, afin d'obtenir l'intensité en fonction du vecteur de diffusion $I(q)$.

Dans le cas des copolymères diblocs¹⁰ symétriques ayant une morphologie lamellaire, la forme et l'intensité du spectre bidimensionnel dépendent de l'orientation des lamelles. En effet, les

échantillons macroscopiques de copolymères ordonnés sont multi-cristallins, avec des domaines lamellaires orientés dans différentes directions. Pour un matériau isotrope, les multi-domaines lamellaires sont orientés dans toutes les directions de l'espace et le spectre bidimensionnel est isotrope et uniforme (cf. Figure 2.5). Pour un matériau macroscopique (légèrement) anisotrope, les multi-domaines lamellaires ont une orientation privilégiée dans l'espace. Le signal de diffusion des lamelles du copolymère est alors identique en forme pour toutes les directions de l'espace mais diffère en intensité selon l'axe de l'orientation privilégiée des lamelles. Dans ce cas, le spectre bidimensionnel est circulaire, avec une amplification de l'intensité selon l'axe perpendiculaire à l'alignement préférentiel des lamelles (cf. Figure 2.6). L'amplification de l'intensité est plus ou moins prononcée selon l'anisotropie du matériau.

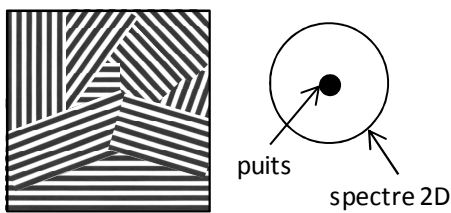


Figure 2.5. Schéma et spectre 2D d'un copolymère dibloc lamellaire isotrope

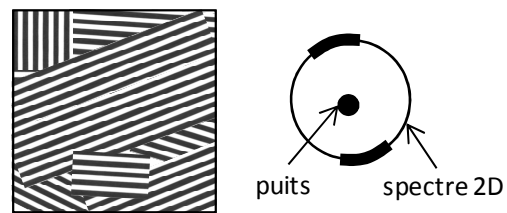


Figure 2.6. Schéma et spectre 2D d'un copolymère dibloc lamellaire avec alignement préférentiel

1.3.2. Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X est utilisée pour mesurer l'épaisseur et la rugosité de films minces d'épaisseur nanométrique. Cette technique présente l'avantage d'être non destructrice et d'une grande précision. Une mesure de réflectivité consiste à diriger un faisceau de rayons X en incidence rasante sur la surface d'un film mince et à recueillir l'intensité réfléchiée spéculairement selon l'axe z. Le principe de la réflectivité X repose sur le changement d'indice de réfraction d'un milieu à un autre, c'est-à-dire sur les variations de densité électronique entre le film, le substrat et le milieu environnant^{11 12}.

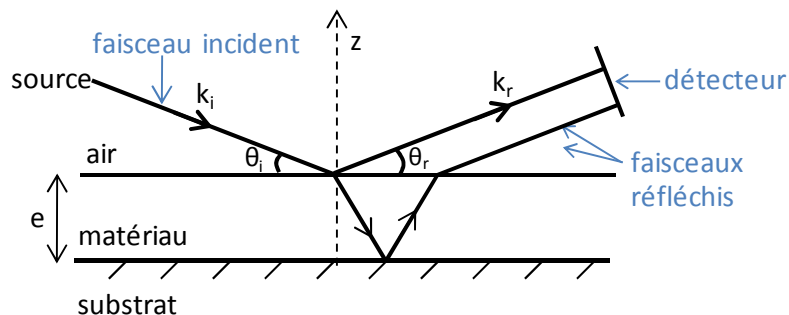


Figure 2.7. Principe de fonctionnement de la réflectivité X¹³

L'intensité réfléchie par l'échantillon est fonction du profil de densité $\rho(z)$ perpendiculaire à la surface de l'échantillon (cf. Equation 2.6) :

Equation 2.6.
$$I(q_z) \sim \frac{1}{q_z^4} \left| \int \frac{d\rho_{el}(z)}{dz} e^{-iq_z z} dz \right|^2$$
 avec q_z le vecteur d'onde

Le terme de phase $e^{-iq_z z}$ est introduit par les interférences entre les ondes réfléchies aux deux interfaces air/film et film/substrat tour à tour constructives ou destructives selon la valeur de l'angle d'incidence θ . Les oscillations créées par ces interférences sont appelées franges de Kiessig, elles permettent une mesure directe de l'épaisseur d'un film mince d'après l'Equation 2.7, où Δq est l'interfrange en q .

Equation 2.7.
$$e = \frac{2\pi}{\Delta q}$$

En combinant l'Equation 2.2 et l'Equation 2.7, il est possible de déterminer l'épaisseur d'après l'Equation 2.8, où $\Delta\theta$ est l'interfrange en θ :

Equation 2.8.
$$e = \frac{\lambda}{2 \cos(\theta) \Delta\theta}$$

Cependant, la résolution de l'appareil ne permet pas de mesurer précisément des épaisseurs inférieures à 2 nm. Pour de grandes épaisseurs supérieures à 400 nm, les franges de Kiessig se resserrent fortement et la rugosité en surface atténue leur amplitude, ce qui rend la mesure très difficile. La gamme accessible 2-400 nm correspond bien aux épaisseurs de nos échantillons (cf. Chapitre 5).

Pour des films minces présentant une organisation interne, la réflectivité des rayons X permet d'accéder à la structure du matériau selon l'axe z . Dans les cas d'un film lamellaire aligné parallèlement à la surface du substrat (cf. Figure 2.8), il est possible d'après la loi de Bragg de déterminer la période lamellaire d , c'est-à-dire la distance entre deux plans de densité électronique différente (cf. Equation 2.9) ¹⁴.

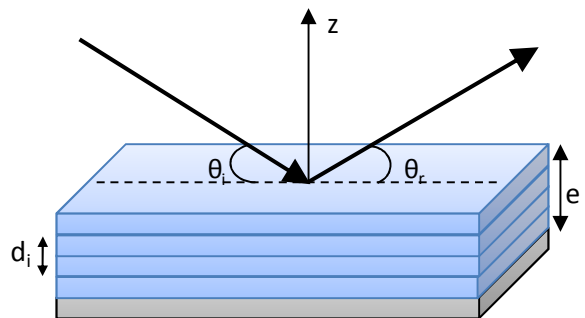


Figure 2.8. Schéma représentant un faisceau arrivant en incidence rasante sur un échantillon présentant une structure interne

Equation 2.9.
$$n\lambda = 2d \sin(\theta_i)$$

avec n un entier naturel correspondant à l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X et θ_i l'angle d'incidence.

Le montage utilisé pour nos expériences a été développé au CRPP et comprend une source de rayons X générée par une anode tournante en cuivre. À la sortie de la source, un monochromateur constitué de deux miroirs multicouches Osmic sélectionne la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). La taille du faisceau peut être contrôlée manuellement par un jeu de fentes mécaniques, on travaille avec un faisceau rectangulaire de dimension $0,25 \times 0,25 \text{ mm}^2$. L'échantillon est positionné verticalement et un goniomètre quatre cercles (deux axes de rotation verticaux et deux horizontaux) permet d'aligner l'échantillon sur le faisceau incident avec un angle d'incidence θ_i . Un détecteur est positionné dans l'alignement du faisceau réfléchi, qui fait un angle $\theta_r=\theta_i$ avec le substrat. Le détecteur recueille l'intensité réfléchie, qui peut être atténuée par des filtres en nickel. Les caractéristiques du film mince (épaisseur, rugosité, densité électronique) sont déterminées en ajustant la courbe expérimentale représentant l'intensité réfléchie spéculairement en fonction de l'angle de diffusion 2θ avec le logiciel GenX (cf. Chapitre 5). Contrairement à l'ellipsométrie (cf. Chapitre 2.1.3.3), la réflectivité des rayons X présente l'avantage de pouvoir accéder à l'épaisseur de films minces sans connaître leurs propriétés optiques.

I.4. Mesures spectroscopiques

I.4.1. Spectrophotométrie

La spectrophotométrie permet de mesurer l'extinction d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le signal d'extinction est égal à la somme des signaux d'absorption et de diffusion. Dans les cas qui nous intéressent, celui de nanoparticules d'or en suspension dans un liquide et de diamètre inférieur à 50 nm, la diffusion est négligeable devant l'absorption (cf. Chapitre 1). On mesure alors par spectrophotométrie l'absorption d'une suspension de nanoparticules d'or.

Pour une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration molaire c contenue dans une cuve d'épaisseur t , une partie du faisceau incident est absorbée par l'échantillon et l'autre est transmise vers un détecteur.

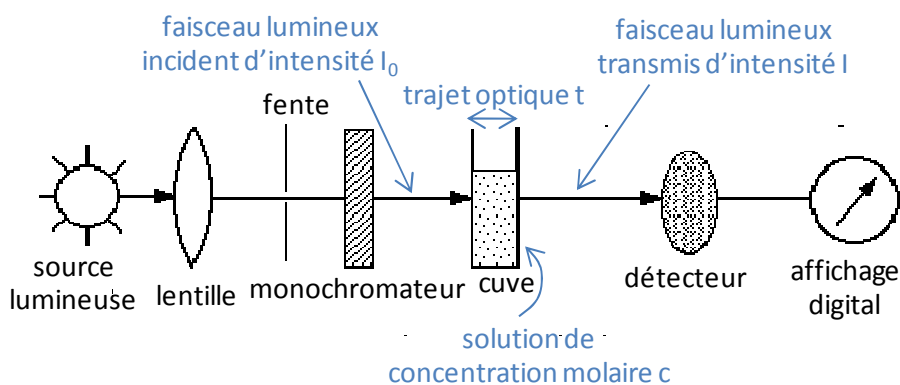


Figure 2.9. Principe de la spectrophotométrie

Bouguer, Lambert et Beer ont étudié la relation existante entre les intensités du faisceau incident I_0 et transmis I et ont montré que l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle avec le trajet optique t . L'Equation 2.10 représente la loi de Beer-Lambert, avec ϵ_λ le coefficient d'absorption molaire et c la concentration molaire de la solution.

Equation 2.10.
$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_\lambda * t * c$$

Les expériences ont été réalisées au CRPP avec le spectromètre UnicamUV4-100 pour une gamme spectrale allant de 200 à 900 nm avec une résolution de 2 nm. Les suspensions de nanoparticules d'or étudiées sont placées dans des cuves en quartz avec un trajet optique t de 2 mm. Le témoin est réalisé avec le solvant de la suspension d'or.

1.4.2. Microspectrophotométrie

Le microspectrophotomètre présent au CRPP depuis 2011 est le 20/20PV™ microspectrophotometer de la société CRAIC technologies¹⁵. Contrairement aux appareils traditionnels qui ont une fonction spécifique comme le spectrophotomètre décrit précédemment, le microspectrophotomètre permet de prendre des photographies et de mesurer des spectres de réflectance ou d'absorbance sur des zones de taille micrométrique, pour des longueurs d'onde allant de 200 nm à 2000 nm. L'un des avantages de cet appareil est de pouvoir régler la taille du faisceau et ainsi de sélectionner précisément des zones de taille micrométrique à mesurer. Pour nos expériences, la taille choisie pour le faisceau est 50x50 μm^2 .

Pour des films nanocomposites massifs ou des films minces déposés sur des substrats transparents, le mode absorption est utilisé. Le principe est exactement le même que celui décrit au paragraphe 1.3.1 (cf. Figure 2.9). Au lieu d'avoir une suspension de nanoparticules d'or placée dans une cuve en quartz, on étudie directement un film mince ou massif, composé de nanoparticules d'or dispersées dans une matrice polymère. Les témoins sont réalisés avec des films de copolymère seul, sans nanoparticule d'or. Il faut cependant noter que les substrats transparents utilisés pour mesurer l'absorption des films minces nanocomposites sont flexibles et que leur épaisseur n'est pas constante en tout point. La mesure de l'absorption est dans ce cas relative et non absolue. La mesure de densité optique sera décrite plus précisément pour les films massifs au Chapitre 4.1.2.2.

1.4.3. Ellipsométrie spectroscopique

L'**ellipsométrie**^{16 17 18 19} est une technique qui permet d'accéder très précisément aux épaisseurs et aux indices optiques de films minces de quelques angströms à plusieurs micromètres d'épaisseur. Les

mesures ellipsométriques peuvent être faites en réflexion ou en transmission. Dans ce mémoire, on s'intéresse uniquement à l'ellipsométrie en réflexion. Lorsqu'une onde plane arrive sur un dioptre plan, une partie du faisceau est transmise à travers la surface et l'autre partie est réfléchi. Le champ électrique E_i du faisceau incident peut être décomposé suivant deux axes : E_{pi} parallèle et E_{si} perpendiculaire au plan d'incidence, le plan d'incidence étant défini par le faisceau incident et la normale au dioptre plan (ici, la surface de l'échantillon).

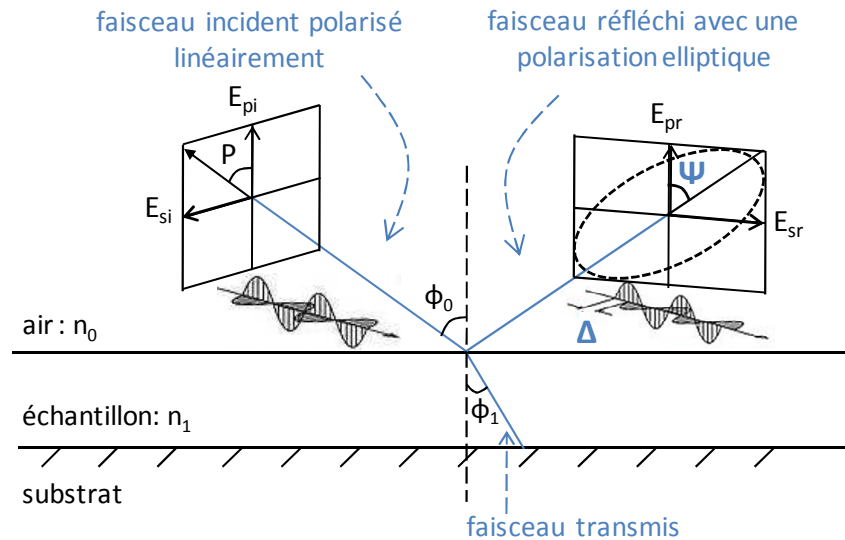


Figure 2.10. Schéma représentant le principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie mesure le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur la surface. La modification du champ E_i après réflexion sur la surface est donnée par les coefficients de réflexion r_p et r_s , aussi appelés coefficients de Fresnel (cf. Equation 2.11).

Equation 2.11.
$$r_p = \frac{n_1 \cos \Phi_0 - n_0 \cos \Phi_1}{n_1 \cos \Phi_0 + n_0 \cos \Phi_1} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{n_0 \cos \Phi_0 - n_1 \cos \Phi_1}{n_0 \cos \Phi_0 + n_1 \cos \Phi_1} = |r_s| e^{i\delta_s}$$
 avec $|r_p|$ et $|r_s|$ les amplitudes et δ_p et δ_s les phases des coefficients de Fresnel.

Le rapport des coefficients de Fresnel est appelé ρ et s'écrit selon l'Equation 2.12.

Equation 2.12.
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$$

Le rapport des modules des coefficients de réflexion est défini par $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ représente le déphasage induit par la réflexion à la surface du film. Les angles ellipsométriques Ψ et Δ sont caractéristiques de l'échantillon étudié et dépendent de la longueur d'onde λ du faisceau incident et de l'angle d'incidence ϕ_0 .

L'ellipsométrie spectroscopique permet de mesurer le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur une surface pour une gamme de longueurs d'onde. Cette

technique offre alors la possibilité de déterminer les indices optiques (n , k) de films minces en fonction de la longueur d'onde λ .

Les expériences ont été réalisées au CRPP avec un ellipsomètre spectroscopique Horiba. Un faisceau de lumière blanche non polarisée est généré par une lampe Xénon dans une gamme spectrale de longueurs d'onde allant de 260 à 2060 nm. Le faisceau est renvoyé par un miroir de focalisation dans une fibre optique qui conduit la lumière jusqu'à une lentille focalisante. Le faisceau passe alors par un polariseur qui polarise rectilignement le faisceau avant d'éclairer l'échantillon avec un angle ϕ_0 . La lumière réfléchie, dont la polarisation induite par l'échantillon est elliptique, traverse un modulateur photoélastique, qui permet de moduler le déphasage entre ses composantes p et s. Enfin, le faisceau vient traverser un analyseur avant d'atteindre un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde devant être mesurée par le détecteur (cf. Figure 2.11).

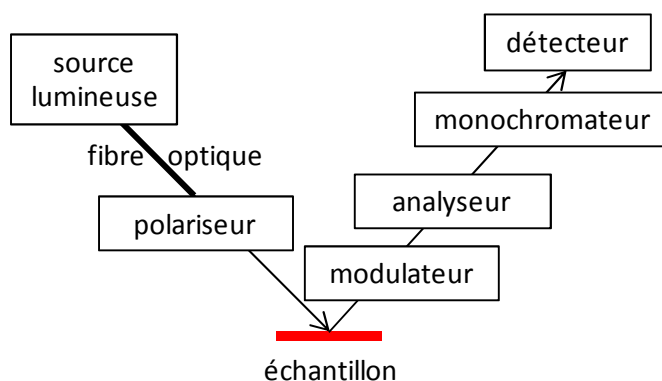


Figure 2.11. Schéma représentant le fonctionnement d'un ellipsomètre spectroscopique

L'ellipsomètre spectroscopique mesure les intensités I_s et I_c en fonction de λ , elles sont reliées aux angles ellipsométriques ψ et Δ d'après l'Equation 2.13.

Equation 2.13.
$$I_s = \sin(2\psi) \sin(\Delta) \text{ et } I_c = \sin(2\psi) \cos(\Delta)$$

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- le faisceau incident est circulaire avec un rayon de 250 μm
- pour plusieurs angles d'incidence ϕ_0 , de 50 à 70° avec un pas de 2°
- pour des λ allant de 260 à 2060 nm avec un pas de 2 nm
- le temps d'intégration est de 300 msec pour chaque point de mesure
- la configuration est : $M=45^\circ$ et $A=0^\circ$.
- tous les films minces étudiés sont obtenus par spin-coating sur des wafers de silicium Si d'indice optique (n_{Si} , k_{Si}) avec une couche de silice SiO_2 d'indice optique (n_{SiO_2} , k_{SiO_2}) et d'épaisseur e_{SiO_2} .

Afin d'extraire l'épaisseur et les indices optiques du film mince, on réalise un modèle ellipsométrique à l'aide du logiciel DeltaPsi2, noté $\Delta\Psi2$.

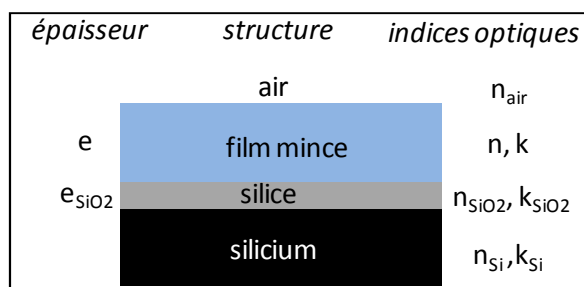


Figure 2.12. Modèle ellipsométrique pour un échantillon déposé sur un wafer de silicium

Le modèle ellipsométrique, représenté sur la Figure 2.12, tient compte de l'épaisseur et des indices optiques des différentes couches du matériau, à savoir le substrat (wafer de silicium et couche de silice), le film mince étudié et le milieu environnant (air). Pour rappel, l'indice complexe \tilde{n} d'un matériau s'écrit selon l'Equation 2.14, avec n l'indice de réfraction et k le coefficient d'absorption.

Equation 2.14

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

Les valeurs des indices optiques de la silice Si et du silicium SiO_2 sont tabulées dans le logiciel $\Delta\Psi2$ et représentées dans l'Annexe 2.1 en fonction de la longueur d'onde. Pour déterminer l'épaisseur e_{SiO_2} de la couche de silice du substrat, on réalise une mesure ellipsométrique sur un wafer de silicium nu, et on trouve $e_{\text{SiO}_2} = 2,02$ nm. Toutes ces données concernant le substrat sont nécessaires pour déterminer l'épaisseur e et les indices optiques (n, k) du film mince étudié par le modèle ellipsométrique représenté sur la Figure 2.12. Deux méthodes ont été utilisées.

La mesure fournit les points expérimentaux du couple (I_s, I_c) en fonction de la longueur d'onde λ aux différents angles d'incidence ϕ_0 . La méthode **d'ajustement** consiste à ajuster les points expérimentaux (I_s, I_c) selon un modèle ellipsométrique en jouant sur l'épaisseur, la composition et les indices optiques du film mince. On décrit les propriétés optiques des films minces étudiés par une fonction de dispersion analytique choisie parmi différentes fonctions.

- Considérons un film mince de copolymère, dont les propriétés optiques peuvent être décrites par plusieurs fonctions de dispersion classiques. On utilise une fonction de dispersion appelée « New Amorphous » dans le logiciel $\Delta\Psi2$ correspondant au modèle de Forouhi et Bloomer ²⁰. Cette fonction de dispersion sera décrite au Chapitre 5.I.1.4.
- Considérons maintenant un film mince nanocomposite constitué de copolymère et d'or. Connaissant les fonctions de dispersion de chacun des matériaux, on utilise une loi de mélange pour décrire la réponse optique du matériau composite. Il faut noter que la question de savoir

comment représenter correctement une nanostructure par une loi de mélange est une question encore très ouverte et donnant lieu actuellement à de nombreuses recherches ¹⁶. On étudiera en particulier la loi de mélange de Maxwell-Garnett (cf. Chapitre 5.II.2.2.1).

Avec la méthode d'ajustement, il y a peu de paramètres à ajuster sur un grand nombre de points expérimentaux. La qualité du modèle, désignée par χ^2 , est quantifiée sur l'ensemble de la gamme spectrale par la minimisation de l'erreur sur (I_s , I_c) avec la mesure (cf. Equation 2.15) :

Equation 2.15.
$$\chi^2 = \frac{1}{N-P-1} \sum \frac{(\text{mesure} - \text{modèle})^2}{\rho^2}$$

avec N le nombre de points de mesure, P le nombre de paramètres ajustables et ρ le poids des points. Dans notre cas, tous les points ont le même poids.

Il est également possible de réaliser ce qu'on appelle une **inversion** pour extraire les indices optiques (n , k) du film mince à partir des mesures expérimentales (I_s , I_c). On ne suppose dans ce cas aucune loi de dispersion, on ajuste n et k à chaque longueur d'onde. Il s'agit de faire l'inversion numérique du couple (I_s , I_c) à chaque valeur de λ afin de recueillir les indices optiques (n , k) du film mince. L'épaisseur du film mince étant une donnée d'entrée pour l'inversion, elle doit être précisément connue. À chaque longueur d'onde, la minimisation prend comme valeur de départ le résultat de l'ajustement à la longueur d'onde précédente, ce qui permet de garantir que les courbes $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ne présentent pas de sauts ou d'accidents. On définit comme point de départ pour l'inversion un couple (n , k) à une certaine longueur d'onde. Il y a autant de paramètres à ajuster que de points expérimentaux, ce qui fait que cette méthode d'inversion est peu robuste numériquement. On facilite l'inversion en réalisant l'inversion sur plusieurs mesures faites à différents angles d'incidence. La qualité de l'inversion est déterminée par la courbe $\chi^2(\lambda)$.

1.5. Fabrication de films minces par spin-coating

Le spin-coating (tournette en français) ²¹ est la technique que nous avons utilisée pour obtenir des films minces de polymères ou de matériaux hybrides. D'autres techniques de dépôt existent comme le dip-coating, le spray-coating ou Langmuir-Blodgett. Le principe du spin-coating consiste à déposer en excès une solution sur un substrat qui est ensuite mis en rotation, ce qui a pour effet d'étaler la solution et d'obtenir un film mince. Il existe quatre étapes, qui sont représentées sur la Figure 2.13.

La 1^{ère} étape est le dépôt de la solution : quelques gouttes de solution colloïdale en solvant aqueux ou organique volatil sont déposées sur un substrat solide le plus près possible de l'axe de rotation (représenté par la flèche sur la Figure 2.13). La 2^{ème} étape est le début de la mise en rotation d'un socle sur lequel le substrat est tenu par aspiration. Cette phase d'accélération provoque l'écoulement

du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action de la force centrifuge. La 3^{ème} étape est une rotation à vitesse constante : cette étape permet d'éjecter le liquide en excès. L'évaporation du solvant fait alors augmenter la concentration des solides, entraînant la formation d'un film solide. L'épaisseur, la rugosité et la morphologie du film dépendent de paramètres propres à la solution (viscosité, concentration, volatilité du solvant) et de paramètres propres au spin-coating (vitesse de rotation, accélération, temps de rotation, volume déposé)^{22 23 24}. Il est possible d'obtenir des films minces homogènes de polymère par spin-coating pour toute une gamme de valeurs de ces différents paramètres. Cette gamme se restreint pour des mélanges composés de copolymères et de nanoparticules d'or. En effet, il faut travailler dans des conditions expérimentales spécifiques pour chaque échantillon.

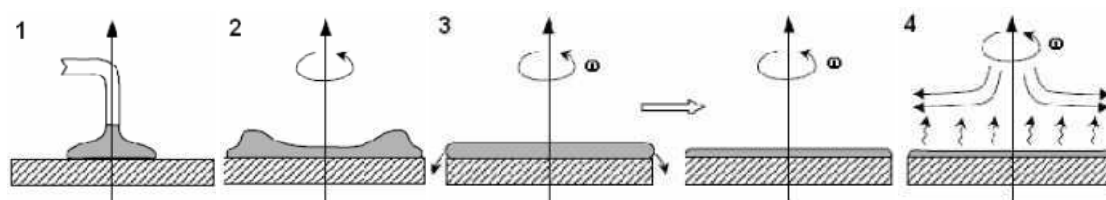


Figure 2.13. Schémas représentant les quatre étapes du spin-coating

Le spin-coating utilisé pour nos expériences est le SPIN150 wafer spinner. Les conditions expérimentales sont ajustées en fonction du solvant et de la viscosité de la solution déposée pour obtenir des films minces homogènes et reproductibles à base de copolymères diblocs et de nanocomposites. Dans le cas où une solution de copolymère est spin-coatée sur un wafer de silicium de 1,5 cm de diamètre, les conditions expérimentales typiques sont :

- temps de rotation : 30 secondes
- vitesse : 4000 rotation par minute (rpm)
- accélération : 4000 rpm/sec
- volume déposé : 50 μ L

Nous venons de détailler les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour caractériser nos matériaux. Nous présentons maintenant un des ingrédients des systèmes expérimentaux que nous avons étudiés : les copolymères diblocs dont la nanostructure peut être caractérisée par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons-X aux petits angles.

II. Copolymères utilisés

Pour formuler des matériaux composites nanostructurés, une matrice de polymère est utilisée. On dispose de copolymères commerciaux dont on a étudié les caractéristiques préalablement à l'étude des nanocomposites. Comme expliqué au chapitre 1.III, les copolymères diblocs s'auto-assemblent pour former des structures organisées avec des longueurs caractéristiques de l'ordre de la dizaine de

nanomètres. La morphologie et la taille caractéristique de ces nanostructures dépendent du paramètre d'interaction entre les blocs χ , du degré de polymérisation N et de la fraction volumique f_v des blocs. Au cours de cette thèse, trois copolymères diblocs ont été étudiés : le poly(styrène)-poly(acide acrylique) PS-PAA, le poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle) PS-PMMA et le poly(styrène)-poly(vinyle-2-pyridine) PS-P₂VP.

II.1. PS-PAA

Le copolymère dibloc PS-PAA a été synthétisé par une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée (procédé Madix) par Benoit Maxit au cours de sa thèse au CRPP en collaboration avec Rhodia²⁵. Les caractéristiques des blocs PS et PAA sont dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Caractéristiques des blocs PS et PAA

| Polymère | PS | PAA |
|--|-------------------------------|--|
| Formule brute | C ₈ H ₈ | C ₃ O ₂ H ₄ |
| T _g (°C) | 100 | 106 |
| M (g.mol ⁻¹) | 104,1 | 72 |
| ρ à 25°C (g.cm ⁻³) | 1,05 | 1,47 |
| ρ_{el} (e ⁻ .Å ⁻³) | 0,34 | 0,47 |
| Hydrophobicité | hydrophobe | hydrophile |

Le PS-PAA est un copolymère dibloc amphiphile. Les caractéristiques et le développement de la formule brute du PS-PAA sont représentés respectivement dans le Tableau 2.4 et sur la Figure 2.18. La mise en forme du copolymère PS-PAA est schématisée sur la Figure 2.14. À l'issue de la synthèse, le PS-PAA se présente sous forme de poudre. On le dissout à hauteur de 10% en masse dans un solvant neutre, organique et polaire, le THF. Après 24 heures d'agitation, la solution est versée dans un moule en Téflon, qui est emprisonné dans une petite boîte en verre, permettant ainsi l'évaporation lente du solvant. Après quelques jours, tout le solvant s'est évaporé et l'échantillon se présente sous la forme d'un film solide de dimension millimétrique. On retire alors le copolymère du moule et on le caractérise par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission.

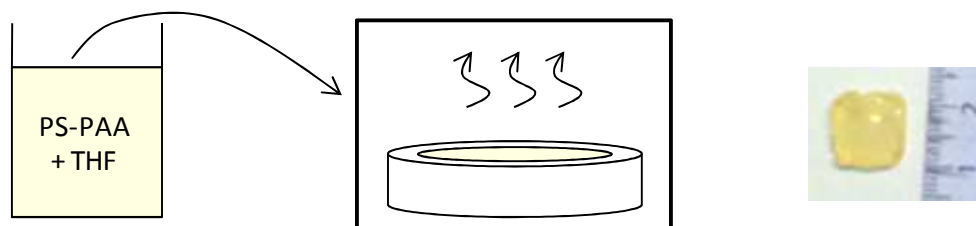


Figure 2.14. Schéma présentant la mise en forme du copolymère à bloc PS-PAA massif

L'étude en microscopie électronique à transmission a été réalisée sur des coupes ultraminces de films de copolymères à blocs, préparées par ultramicrotomie (cf. I.1.2). Lors de l'observation en MET, il est primordial que l'intensité du faisceau d'électrons ne soit pas trop élevée pour ne pas endommager le film, mais qu'elle le soit assez afin d'obtenir une bonne résolution et un bon contraste entre les différents matériaux.

Malgré leur faible différence de densité électronique, un léger contraste de gris entre les différents blocs du copolymère PS-PAA permet de les différencier (cf. Figure 2.19.a). On observe clairement des bandes grises claires et foncées, ces zones délimitées et régulières représentent la phase lamellaire du PS-PAA. D'après les valeurs de densité électronique calculées pour chaque bloc et répertoriées dans le Tableau 2.1, le PS apparaît plus clair et le PAA plus foncé. On peut déterminer très localement la période lamellaire du copolymère à blocs en faisant des transformées de Fourier

sur plusieurs clichés MET avec le logiciel ImageJ. Par exemple, pour le cliché MET de la Figure 2.19.a, on trouve une période lamellaire de 34 nm (cf. Figure 2.19.b). Notons que la préparation des coupes ultraminces par microtomie engendre des plans de coupe différents (cf. Figure 2.15). Les distances caractéristiques peuvent alors être différentes selon les coupes et par conséquent la période lamellaire peut être surestimée.

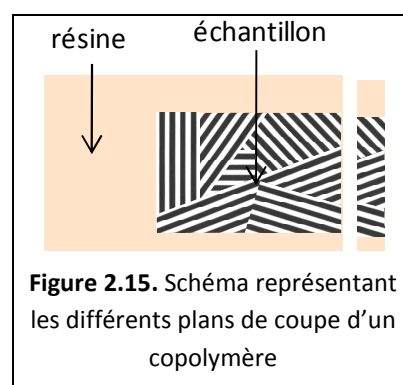


Figure 2.15. Schéma représentant les différents plans de coupe d'un copolymère

Le PS-PAA a également été caractérisé structurellement par diffusion des rayons X aux petits angles. Le spectre bidimensionnel du PS-PAA représentée sur la Figure 2.20 est circulaire et isotrope, ce qui signifie que les multi-domaines lamellaires sont orientés dans toutes les directions de l'espace, l'échantillon est dit poly-cristallin. On remarque toutefois une légère amplification de l'intensité sur le spectre 2D, ce qui signifie qu'il existe un léger alignement préférentiel des lamelles dans une direction de l'espace. Ce spectre est intégré via un regroupement angulaire pour avoir l'intensité I (en unités arbitraires) en fonction du vecteur de diffusion q (cf. Figure 2.21). On observe des pics de Bragg successifs et décroissants en intensité, dont la position relative des maxima correspond à une organisation lamellaire du système. Lors de la diffusion des rayons X aux petits angles d'un matériau de copolymère dibloc, les interactions entre objets sont tellement importantes que le facteur de forme $P(q)$ associé à la géométrie d'une lamelle seule est masqué par le facteur de structure $S(q)$ qui contribue alors majoritairement à l'intensité diffusée.

Le copolymère dibloc PS-PAA présente une morphologie lamellaire puisqu'on observe des pics de Bragg successifs aux positions : q_0 , $q_2=2xq_0$, $q_3=3xq_0$, et ce jusqu'au 6^{ème} ordre. Les pics secondaires sont d'autant plus nombreux que le système est ordonné à grande échelle. Au contraire, des

imperfections ou des défauts d'organisation peuvent se traduire par l'absence ou le décalage de certains pics secondaires.

La position du 1^{er} pic du vecteur de diffusion q_0 est inversement proportionnelle à la période lamellaire d_0 du système (cf. Equation 2.16) qui vaut ici 36,8 nm.

Equation 2.16.
$$d_0 = \frac{2\pi}{q_0}$$

Connaissant la fraction volumique du PS dans le PS-b-PAA notée $f_v(\text{PS})$, on peut déterminer les épaisseurs respectives des $\frac{1}{2}$ lamelles de PS et de PAA (cf. Figure 2.16) d'après l'Equation 2.17:

Equation 2.17.
$$2e_{PS} = f_{v(\text{PS})} * d_0$$

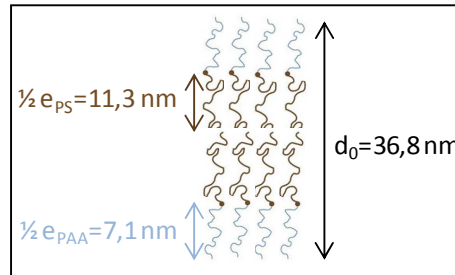


Figure 2.16. Schéma d'une lamelle du copolymère PS-PAA

Les caractéristiques de la phase lamellaire du PS-PAA sont indiquées dans le Tableau 2.5 et schématisées sur la Figure 2.16.

Le diagramme de phases expérimental du copolymère dibloc PS-PAA à l'état fondu a été réalisé par Denis Bendejacq au cours de sa thèse (cf. Figure 2.17)²⁶. On peut remarquer que le diagramme de phases est en accord avec la théorie (cf. Chapitre 1.III.3.2). Le paramètre de Flory-Huggins χ entre le styrène et l'acide acrylique a été estimé à 0,40.

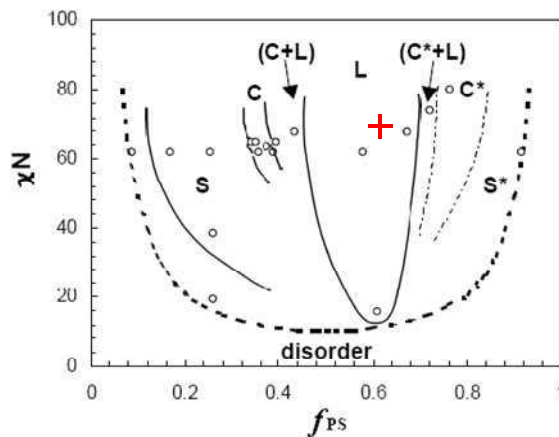


Figure 2.17. Diagramme de phases du copolymère dibloc PS-b-PAA à l'état fondu avec $\chi = 0,40$. Les traits pleins et en pointillés représentent les frontières entre les différentes morphologies. La courbe en trait pointillé gras est la frontière de transition ordre-désordre²⁶

Dans le cas du PS-PAA utilisé, on a : $f_v(\text{PS})=0,614$ et $\chi N=69$, ces conditions sont représentées par une croix rouge sur la Figure 2.17. Il s'avère que la croix est effectivement positionnée dans la phase lamellaire ; les observations faites en DXPA et MET sont donc bien en accord avec le diagramme de phase expérimental. On remarque également qu'on est confortablement loin des frontières avec les phases hexagonales.

II.2. PS-PMMA

Un deuxième copolymère symétrique dibloc, le poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle), est utilisé pour nos expériences. Les caractéristiques des blocs PS et PMMA sont répertoriées dans le Tableau 2.2, et la formule développée du PS-PMMA est représentée sur Figure 2.22. On utilise deux copolymères diblocs, le PS-PMMA(6) et le PS-PMMA(7), des produits commerciaux de l'entreprise PolymerExpert qui diffèrent par la taille de leurs chaînes. Les caractéristiques des copolymères diblocs PS-PMMA(6) et (7) sont représentées dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.2. Caractéristiques des blocs PS et PMMA

| Polymère | PS | PMMA |
|--|------------|-------------|
| formule brute | C_8H_8 | $C_5O_2H_8$ |
| T_g (°C) | 100 | 114 |
| M (g.mol⁻¹) | 104,1 | 100 |
| ρ (g.cm⁻³) à 25°C | 1,05 | 1,18 |
| ρ_{el} (e⁻.Å⁻³) | 0,34 | 0,39 |
| hydrophobicité | hydrophobe | hydrophobe |

La mise en forme du fondu du copolymère PS-PMMA est schématisée sur la Figure 2.14. Le PS-PMMA, qui se présente sous la forme d'une poudre, est dissous dans du toluène ou du THF afin d'avoir une fraction massique de 10%. Après 24 heures d'agitation, la solution est versée dans un moule en Téflon. Ce moule est ensuite emprisonné dans une petite boîte en verre, permettant l'évaporation lente du solvant. Après quelques jours, tout le solvant s'est évaporé et l'échantillon se présente sous la forme d'un film solide millimétrique. On retire le copolymère du moule et on étudie sa structure par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission.

Tout comme le PS-PAA, les copolymères diblocs PS-PMMA(6) et PS-PMMA(7) présentent une organisation lamellaire (cf. Figure 2.23). Le spectre DXPA du PS-PMMA(6) présente quatre pics de Bragg consécutifs dans des rapports 1 :2 :3 :4, caractéristiques d'une structure lamellaire. La période lamellaire d_0 du PS-PMMA(6) est déterminée par l'Equation 2.16 et reportée dans le Tableau 2.7. Quant au spectre DXPA du PS-PMMA(7), on observe deux pics relativement larges, la position du premier pic de Bragg q_0 permet de déterminer la période lamellaire du copolymère. Sur le cliché de microscopie électronique à transmission (cf. Figure 2.24), on observe des bandes grises claires et foncées, représentant la phase lamellaire du PS-PMMA(6). Bien que les densités électroniques du PS et du PMMA soient très proches (cf. Tableau 2.2), un contraste de gris est visible sans coloration du

film mince. D'après les valeurs de densités électroniques calculées pour chaque bloc, le PS doit en théorie apparaître plus clair que le PMMA.

D'après la littérature ²⁷, le paramètre de Flory-Huggins entre le styrène et le méthacrylate de méthyle est donné par $\chi_{PS-PMMA} = 0,028 + \frac{3,9}{T}$. À 20°C, $\chi_N \approx 36$ pour le PS-PMMA(6) et $\chi_N \approx 120$ pour le PS-PMMA(7). Ces valeurs correspondent à une organisation lamellaire d'après le diagramme théorique des copolymères pour un copolymère dibloc ayant une fraction volumique du bloc PS d'environ 0,6 (cf. Figure 1.31).

II.3. PS-P₂VP

Un troisième type de copolymère dibloc est utilisé pour nos expériences, le poly(styrène)-poly(vinyle-2-pyridine) provenant du fournisseur PolymerSource. Les caractéristiques du PS et P₂VP sont répertoriés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3. Caractéristiques des blocs PS et P₂VP

| Polymère | PS | P ₂ VP |
|--|-------------------------------|---------------------------------|
| formule brute | C ₈ H ₈ | C ₇ H ₇ N |
| T_g (°C) | 100 | 104 |
| M (g.mol⁻¹) | 104 | 105 |
| ρ (g.cm⁻³) à 25°C | 1,05 | 0,97 |
| ρ_{el} (e⁻.Å⁻³) | 0,34 | 0,39 |
| hydrophobicité | hydrophobe | hydrophobe |

Les caractéristiques du copolymère dibloc PS-P₂VP et sa formule développée sont représentées respectivement dans le Tableau 2.8 et sur la Figure 2.25. Le spectre DXPA de la Figure 2.27 révèle une morphologie lamellaire pour le PS-P₂VP, avec la présence des pics q₂, q₃ et q₅. Le pic q₀ se situant à une valeur inférieure à 0,01 Å⁻¹, le signal est perdu dans le puits et n'est donc pas visible sur le spectre DXPA. On remarque que le spectre bidimensionnel représenté sur la Figure 2.6 est circulaire et présente un fort renforcement de l'intensité, ce qui signifie que les multi-domaines lamellaires ont un alignement préférentiel dans une direction de l'espace.

Le cliché MET de la Figure 2.28 montre clairement des bandes grises claires et foncées. Ces zones délimitées et régulières représentent la phase lamellaire du PS-P₂VP. D'après les valeurs de densité électronique calculées pour chaque bloc, le PS apparaît plus clair que le P₂VP. En réalisant plusieurs transformées de Fourier sur les clichés MET, on peut mesurer la période lamellaire d₀ du PS-P₂VP qui vaut environ 75 nm.

Tableau 2.4. Caractéristiques du PS₇₆-PAA₉₇

| | |
|---------------------------------------|-------|
| N | 173 |
| M _n (g.mol ⁻¹) | 14895 |
| M _w (g.mol ⁻¹) | 15406 |
| f _v (PS) | 0,614 |
| f _m (PS) | 0,532 |

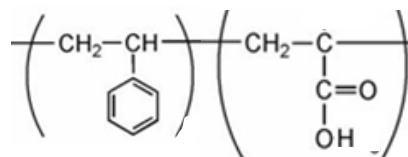


Figure 2.18. Formule développée du PS-PAA

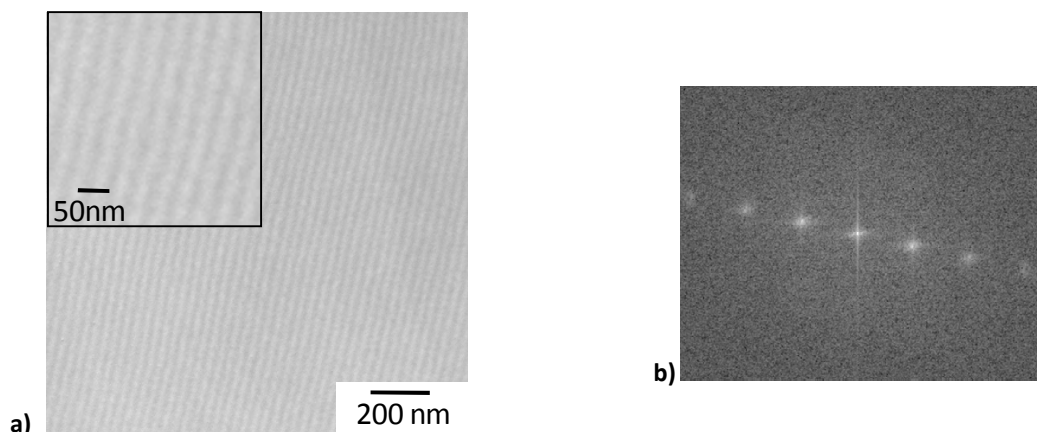


Figure 2.19. a) Cliché MET du PS-PAA et b) Transformée de Fourier de a)

Tous les spectres DXPA de ce manuscrit sont représentés en échelle logarithmique et décalés en intensité pour faciliter la lecture des graphiques.

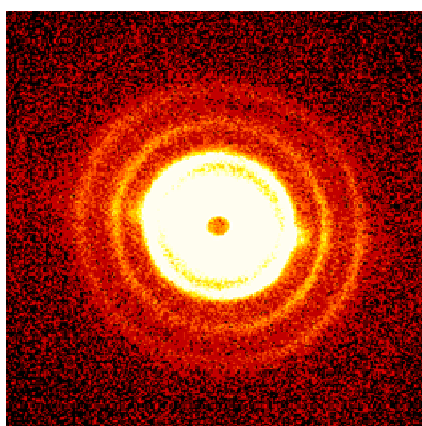


Figure 2.20. Spectre angulaire bidimensionnel du PS-PAA

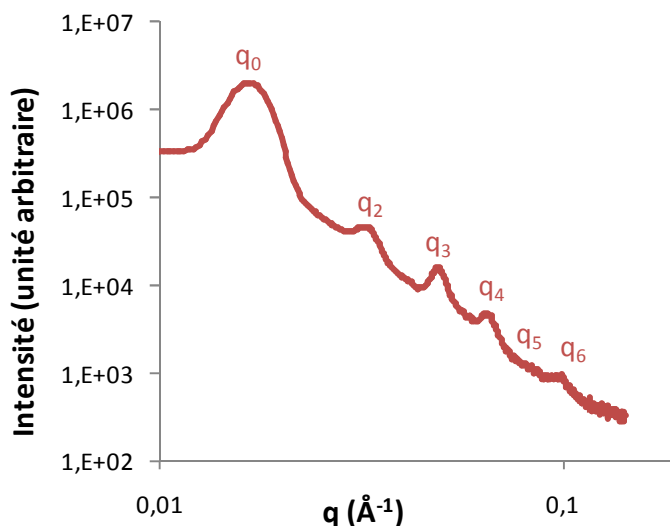


Figure 2.21. Spectre DXPA du PS-PAA représentant l'intensité en fonction du vecteur de diffusion en échelles logarithmiques

Tableau 2.5. Caractéristiques structurales du PS₇₆-PAA₉₇

| | d_{TEM} (nm) | q_0 (\AA^{-1}) | d_0 (nm) | e_{PS} (nm) | e_{PAA} (nm) |
|--------|-----------------------|-----------------------------|------------|----------------------|-----------------------|
| PS-PAA | 34 | 0,01707 | 36,8 | 22,6 | 14,2 |

Tableau 2.6. Caractéristiques du PS-PMMA

| | PS-PMMA(6) | PS-PMMA(7) |
|---|------------|------------|
| N_{PS} | 472 | 1275 |
| N_{PMMA} | 406 | 1630 |
| $M_{n(PS)} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | 49200 | 132800 |
| $M_{n(PMMA)} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | 40600 | 163000 |
| I_p | 1,08 | 1,33 |
| $f_v \text{ (PS)}$ | 0,566 | 0,468 |
| $f_m \text{ (PS)}$ | 0,537 | 0,439 |

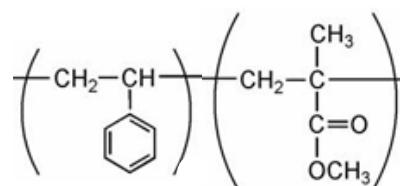
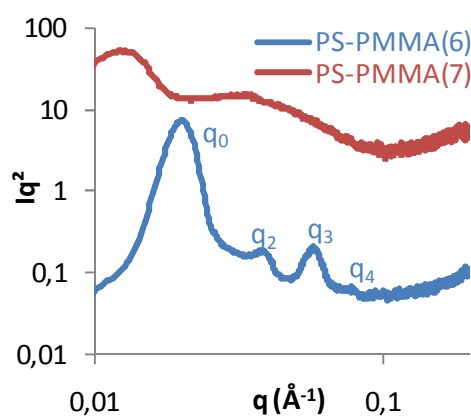
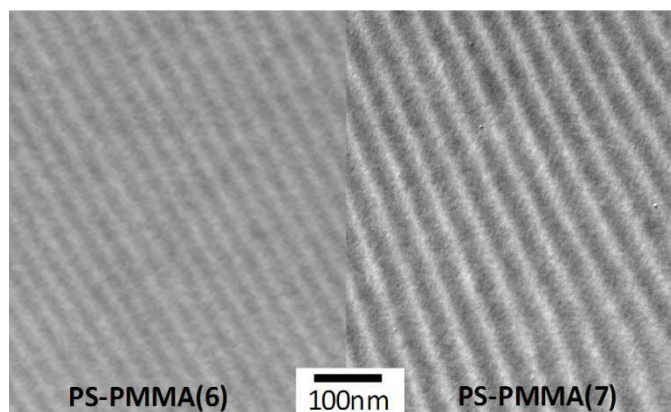

Figure 2.22. Formule développée du PS-PMMA

Figure 2.23. Spectre DXPA des PS-PMMA(6) et PS-PMMA(7)

Figure 2.24. Clichés MET des PS-PMMA(6) et PS-PMMA(7)

Tableau 2.7. Caractéristiques structurales des $PS_{472}\text{-PMMA}_{406}$ (6) et $PS_{1275}\text{-PMMA}_{1630}$ (7)

| | $d_{TEM} \text{ (nm)}$ | $q_0 \text{ (Å}^{-1}\text{)}$ | $d_0 \text{ (nm)}$ | $e_{PS} \text{ (nm)}$ | $e_{PMMA} \text{ (nm)}$ |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| PS-PMMA(6) | 35 | 0,02027 | 31,0 | 16,6 | 14,4 |
| PS-PMMA(7) | 43 | 0,013229 | 47,5 | 22,2 | 25,3 |

Tableau 2.8. Caractéristiques du PS-P₂VP

| | |
|--|-------|
| N_{PS} | 102 |
| N_{P_2VP} | 97 |
| $M_{n(PS)} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | 10620 |
| $M_{n(P_2VP)} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | 10180 |
| $f_v \text{ (PS)}$ | 0,498 |
| $f_m \text{ (PS)}$ | 0,513 |

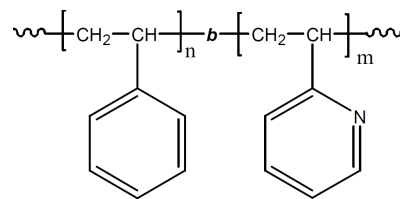


Figure 2.25. Formule développée du PS-P₂VP

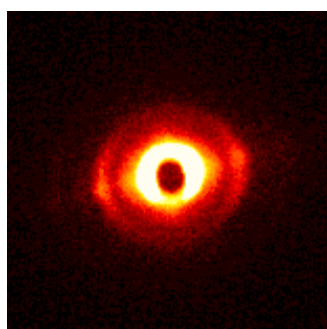


Figure 2.26. Spectre angulaire 2D du PS-P₂VP

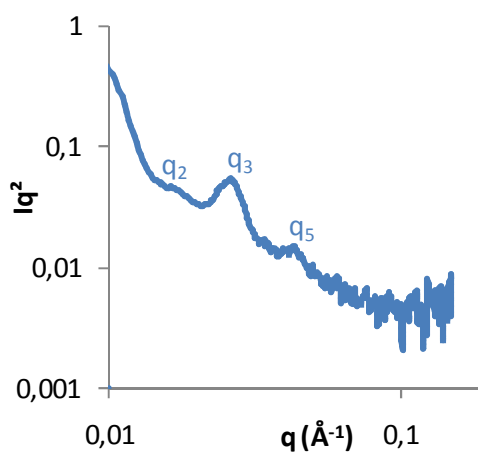


Figure 2.27. Spectre DXPA du PS-P₂VP

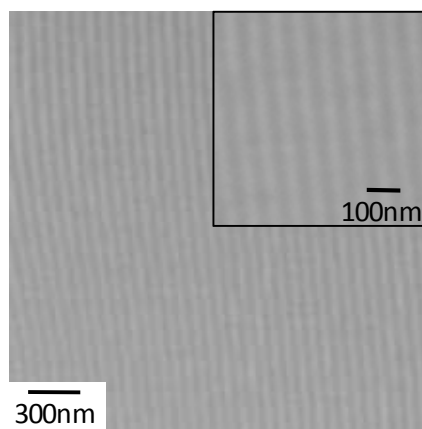


Figure 2.28. Cliché MET du PS-P₂VP

Tableau 2.9. Caractéristiques structurales du PS₁₀₂-P₂VP₉₇

| | $d_{TEM} \text{ (nm)}$ | $q_0 \text{ (Å}^{-1}\text{)}$ | $d_0 \text{ (nm)}$ | $e_{PS} \text{ (nm)}$ | $e_{P_2VP} \text{ (nm)}$ |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| PS-P₂VP | 75 | 0,00854 | 73,5 | 36,6 | 36,9 |

Conclusion

La première partie de ce chapitre nous a permis de décrire les instruments utilisés pour caractériser des nanoparticules et des copolymères. Les nanocomposites massifs ou en films minces sont caractérisés par des techniques différentes et spécifiques. Dans la seconde partie, les copolymères, constituant la matrice dans laquelle des nanoparticules d'or vont être introduites par la suite, ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. L'étude de nanomatériaux hybrides formulés avec du PS-PAA, du PS-PMMA ou du PS-P₂VP sera détaillée dans le cas de films massifs dans le chapitre 4 et dans le cas de films minces dans le chapitre 5. Le PS-PAA sera utilisé pour ses propriétés amphiphiles afin d'incorporer sélectivement des nanoparticules d'or en utilisant l'eau comme vecteur. Le PS-PMMA constituera quant à lui la matrice dans laquelle seront introduites des nanoparticules fonctionnalisées par des chaînes de polystyrène (cf. chapitre 3.1). Le PS-P₂VP sera utilisé pour synthétiser in situ des nanoparticules d'or à l'intérieur des blocs de vinyle-2-pyridine.

Bibliographie

1. Knoll, M. & Ruska, E. Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik. I. *Annalen der Physik* **404**, 607–640 (1932).
2. Roblin, G. Microscopie. *Techniques de l'ingénieur* (1998).
3. Plummer, C. J. Caractérisation des polymères par microscopie électronique. *Techniques de l'ingénieur* (2001).
4. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).
5. Winkler, R. G. *et al.* Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: A model investigation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **54**, 8908–8912 (1996).
6. Guinier, A. & Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*. (1955).
7. Porod, G., Glatter, O. & Kratky, O. *Small-Angle X-rays Scattering*. (1982).
8. Lairez, D. Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **103**, 253–290 (2003).
9. Nallet, F. Introduction à la diffusion aux petits angles. *EDP Sciences, 2010* **11**, 17–42 (2010).
10. Hamley, I. W. & Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers: in the melt, solution and crystal states. *Progress in Polymer Science* **29**, 909–948 (2004).
11. Russell, T. P. On the reflectivity of polymers: Neutrons and X-rays. *Physica B: Condensed Matter* **221**, 267–283 (1996).
12. Lovell, M. R. & Richardson, R. M. Analysis methods in neutron and X-ray reflectometry. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **4**, 197–204 (1999).
13. Walsh, D. J. & Sauer, B. B. Reflection Methods for the Study of Polymer Interfaces. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* **30**, 1085–1089 (1990).
14. Mansky, P. & Russell, T. P. Free Structure Confinement of Diblock Copolymer Multilayers. *Macromolecules* **28**, 8092–8095 (1995).
15. Site internet de CRAIC: <http://www.microspectra.com/>.
16. Losurdo, M. *et al.* Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: State-of-the-art, potential, and perspectives. *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 1521–1554 (2009).
17. Fujiwara, H. *Spectroscopic ellipsometry: Principles and Applications*. (2007).
18. Bernoux, F. Ellipsométrie. *Techniques de l'ingénieur* (2003).
19. Azzam, R. M. A. & Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*. (North-Holland Pub. Co.: 1977).
20. Forouhi, A. R. & Bloomer, I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B* **34**, 7018–7026 (1986).
21. Hall, D. B., Underhill, P. & Torkelson, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science* **38**, 2039–2045 (1998).
22. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics* **49**, 3993–3997 (1978).
23. Emslie, A. G., Bonner, F. T. & Peck, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics* **29**, 858–862 (1958).
24. Oswald, P. *Rhéophysique: Ou comment coule la matière*. (Belin p.142-144: 2005).
25. Maxit, B. Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Bordeaux 1. (2007).
26. Bendejacq, D. Structure de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Paris 6. (2002).
27. Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K. & Majkrzak, C. F. The morphology of symmetric diblock copolymers as revealed by neutron reflectivity. *The Journal of Chemical Physics* **92**, 5677–5691 (1990).

CHAPITRE 3 :

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE

NANOPARTICULES D'OR

Chapitre 3. Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'or

Sommaire

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 80 |
| I. Nanoparticules d'or en milieu aqueux | 80 |
| I.1. Nanoparticules d'or citratées..... | 80 |
| I.1.1. Synthèse | 80 |
| I.1.2. Optimisation | 81 |
| I.1.3. Caractérisation | 84 |
| I.2. Nanoparticules d'or aminées | 90 |
| I.2.1. Synthèse | 90 |
| I.2.2. Caractérisation | 91 |
| II. Nanoparticules d'or stabilisées par du polystyrène | 93 |
| II.1. Nanoparticules d'or « AuPS-1 »..... | 93 |
| II.1.1. Synthèse | 93 |
| II.1.2. Caractérisation | 93 |
| II.1.3. Influence des conditions expérimentales..... | 98 |
| II.2. Nanoparticules d'or « AuPS-2 »..... | 99 |
| II.2.1. Synthèse | 99 |
| II.2.2. Caractérisation | 100 |
| III. Discussion | 102 |
| III.1. Bilan des différentes particules | 102 |
| III.2. Discussion des propriétés optiques..... | 103 |
| III.3. Conclusion | 103 |
| Bibliographie..... | 104 |

Introduction

Dans le Chapitre 1.IV, plusieurs stratégies ont été détaillées permettant d'incorporer sélectivement des nanoparticules d'or dans des copolymères diblocs et pour deux d'entre elles, les nanoparticules utilisées sont présynthétisées. C'est pourquoi nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse par réaction chimique de nanoparticules d'or et à leur caractérisation. Afin d'optimiser l'introduction de ces nanoparticules dans les matrices structurées de taille nanométrique, les nanoparticules d'or doivent répondre à un cahier des charges spécifique. Leur diamètre doit être supérieur à 5 nm pour qu'elles présentent une résonance plasmonique bien définie, et inférieur à une dizaine de nanomètres pour être compatible avec la taille des blocs des copolymères, déterminée au Chapitre 2.II. Les nanoparticules doivent également être stables dans le solvant désiré et avoir une surface qui présente une affinité chimique avec l'un des blocs des copolymères diblocs. Ce chapitre comprend deux parties, la première décrit le protocole expérimental et la caractérisation de nanoparticules d'or synthétisées en milieu aqueux, qui seront dans la suite introduites dans le PS-PAA. Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à des nanoparticules d'or synthétisées en milieu organique et stabilisées par des chaînes polymères, qui seront dans la suite introduites dans le PS-PMMA.

I. Nanoparticules d'or en milieu aqueux

Nous nous intéressons dans cette partie à la synthèse en milieu aqueux et la caractérisation de nanoparticules stabilisées par du citrate ou des amines.

I.1. Nanoparticules d'or citratées

I.1.1. Synthèse

Pour obtenir des nanoparticules d'or sphériques de diamètre inférieur à 10 nm et stables en milieu aqueux, nous nous sommes basés sur les travaux de G. Tsutsui et al. ¹, qui ont étudié la réduction de l'acide chloraurique tétrahydraté ($\text{HAuCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$) par du citrate de trisodium dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide digallique ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$). Pour des raisons pratiques, nous avons modifié cette synthèse en utilisant comme sel d'or de l'acide chloraurique ($\text{HAuCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$), comme réducteur de l'acide gallique et comme agent stabilisant du citrate de trisodium (cf. Figure 3.1).

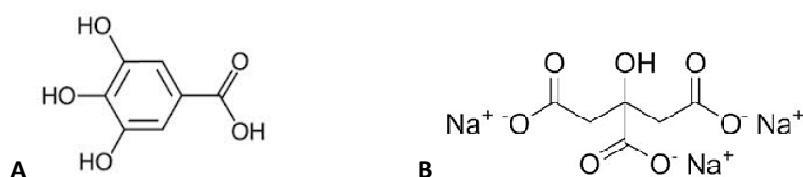


Figure 3.1. Formules développées de l'acide gallique (A) et du citrate de trisodium (B)

Le protocole expérimental de cette synthèse en milieu aqueux est détaillé dans l'annexe 3.1, il s'agit de l'addition d'une solution contenant du sel d'or avec une solution contenant du citrate et de l'acide gallique. On peut définir la quantité de nanoparticules synthétisées par la fraction volumique en or $f_v(\text{Au})$ (cf. Equation 3.1), la concentration molaire C_{Au} (cf. Equation 3.2) ou le nombre de nanoparticules par unité de volume N_v (cf. Equation 3.3).

Equation 3.1.

$$f_v(\text{Au}) = \frac{V_{\text{Au}}}{V_{\text{total}}} = \frac{m_{\text{sel d'or}} \times \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{sel d'or}}} \times \frac{1}{d_{\text{Au}}}}{V_{\text{tot}}}$$

Equation 3.2

$$C_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{sel d'or}} \times \frac{1}{M_{\text{sel d'or}}}}{V_{\text{tot}}}$$

Equation 3.3

$$N_v = \frac{f_v(\text{Au})}{V_{1\text{particule}}}$$

avec $M_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}}=394$ g/mol, $M_{\text{Au}}=197$ g/mol et $d_{\text{Au}}=19,3$.

D'après la littérature ¹, il est également possible de concentrer la suspension par centrifugation (accélération de 33000 g pendant 30 minutes à température ambiante).

I.1.2. Optimisation

Nous cherchons dans cette partie à optimiser la synthèse précédemment étudiée en jouant sur le rapport molaire entre le sel d'or et l'agent réducteur, dans le but d'obtenir des nanoparticules d'or monodisperses et de diamètre inférieur à 10 nm.

Comme expliqué précédemment (cf. Chapitre 3.1.1), la synthèse des nanoparticules d'or citratées est réalisée avec de l'acide gallique qui réduit le sel d'or, et du citrate qui stabilise les nanoparticules. D'après la littérature ¹, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules en variant le rapport molaire entre le réducteur et le sel d'or (cf. Equation 3.4).

Equation 3.4.

$$\text{rapport molaire} = \frac{n_{\text{acide gallique}}}{n_{\text{sel d'or}}} = \frac{m_{\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_6} / M_{\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_6}}{m_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}}}$$

Expérimentalement, on varie la masse d'acide gallique en gardant constante la masse de sel d'or. Six synthèses ont été réalisées pour les rapports molaires suivants : 0,06 / 0,12 / 0,23 / 0,60 / 2,31 et 5,19. Les clichés MET et les spectres DXPA sont présentés sur l'annexe 3.2 pour les six rapports molaires étudiés. Quelles que soient les conditions expérimentales, les nanoparticules d'or semblent sphériques ; cependant la polydispersité dépend fortement du rapport molaire acide gallique/sel d'or.

La taille des nanoparticules est mesurée par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. La détermination du diamètre moyen D et de l'écart-type σ des nanoparticules sera détaillée au chapitre 3.1.1.3.1.

La Figure 3.2 représente le diamètre moyen D des nanoparticules d'or citratées en fonction du rapport molaire acide gallique/sel d'or. On remarque que pour un rapport molaire donné, les valeurs du diamètre moyen D déterminées par DXPA et MET sont proches.

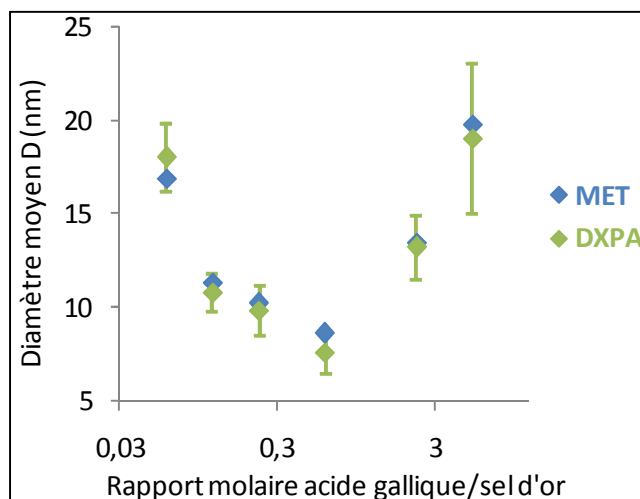


Figure 3.2. Diamètre des nanoparticules citratées déterminé par MET (en bleu) et par DXPA (en vert) en fonction du rapport molaire entre le réducteur et le sel d'or

L'allure de la courbe a une forme en U. Pour de faibles valeurs de rapport molaire, le diamètre des nanoparticules diminue lorsque le rapport molaire augmente. En effet, dans le mécanisme de nucléation – croissance, la vitesse du nucléation des nanoparticules d'or augmente quand la concentration en agent réducteur augmente ; et dans ce cas, le nombre de noyaux augmente avec la concentration en acide gallique. Par conséquent, la taille finale des nanoparticules diminue quand la concentration en acide gallique augmente ². Pour des valeurs plus élevées du rapport molaire, le diamètre des particules augmente fortement lorsque le rapport molaire augmente. Cette observation contredit la prédiction du mécanisme de nucléation-croissance, pour lequel la taille des objets diminue ou reste constante avec l'augmentation de la concentration en agent réducteur.

Des observations similaires de variations en taille non monotones ont déjà été faites pour des nanoparticules d'or réduites et stabilisées par du citrate ³ et pour des nanocristaux d'argent stabilisés par du citrate et réduits par des radiations gamma ². Dans notre cas, on peut faire l'hypothèse que le pH de la solution influe sur la taille finale des nanoparticules, mais ce paramètre n'a pas été étudié dans notre travail.

La densité optique des nanoparticules d'or a été mesurée par spectrophotométrie pour les six rapports molaires étudiés et est représentée sur la Figure 3.3.

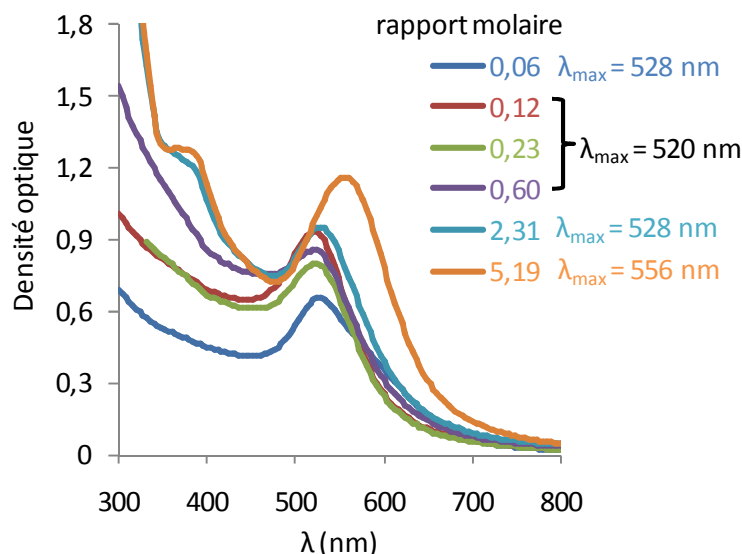


Figure 3.3. Densité optique des nanoparticules d'or citratées pour différents rapports molaires

Pour les six synthèses, on constate la présence d'un pic plasmonique, dont la position varie selon le rapport molaire. Le fort décalage observé pour le rapport molaire 5,19 est lié d'une part à l'augmentation significative de la taille des nanoparticules et d'autre part à leur forte polydispersité en taille. En effet, l'absorption des grandes nanoparticules ($D \approx 25-30$ nm) prédomine le signal de la suspension. De plus, on constate un pic vers 380 nm pour les rapports molaires 2,31 et 5,19, caractéristique du sel d'or $\text{HAuCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. La réduction n'a donc pas été totale pour les synthèses ayant une plus grande concentration en acide gallique. On choisit de travailler avec les nanoparticules synthétisées avec un rapport molaire de 0,12, car elles sont relativement sphériques et monodisperses (cf. Annexe 3.2) et présentent une résonance plasmonique bien définie (cf. Figure 3.3). Pour ce rapport molaire, les nanoparticules d'or citratées sont obtenues suite à l'addition d'une solution contenant $3 \cdot 10^{-4}$ M de sel d'or avec une solution contenant $7,7 \cdot 10^{-3}$ M de citrate et $2,9 \cdot 10^{-4}$ M d'acide gallique. La quantité théorique de nanoparticules citratées synthétisées est indiquée sur le Tableau 3.1 et une étude plus approfondie de ces nanoparticules d'or est faite ci-dessous.

Tableau 3.1. Quantité théorique de nanoparticules citratées synthétisées

| $f_v(\text{Au})$ | C_{Au} | N_v (pour $R=5,5$ nm) |
|---------------------|--|--------------------------------------|
| $2,6 \cdot 10^{-6}$ | $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ | $6 \cdot 10^{15} \text{ NPs.L}^{-1}$ |

I.1.3. Caractérisation

Les nanoparticules d'or citratées, synthétisées avec un rapport molaire acide gallique/sel d'or égal à 0,12, sont caractérisées par microscopie électronique à transmission, diffusion des rayons X aux petits angles et spectrophotométrie.

I.1.3.1. Forme et taille

La forme, le diamètre moyen D et l'écart-type σ des nanoparticules d'or sont déterminés par microscopie électronique à transmission (MET) et diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA).

Pour observer les nanoparticules d'or au microscope électronique à transmission, une goutte de la suspension est déposée sur une grille amorphe de cuivre de 200 mesh recouverte d'un film de carbone. On laisse la suspension s'évaporer à température ambiante pendant une heure, puis on procède à l'observation locale des particules par microscopie électronique à transmission (cf. Chapitre 2.1.1).

Sur le cliché MET de la Figure 3.4, les nanoparticules d'or apparaissent comme des points noirs, du fait de leur grande densité électronique. Les nanoparticules d'or citratées semblent sphériques, monodisperses et non agrégées. La suspension de particules a été séchée sans précaution, l'état de dispersion n'est donc pas représentatif.

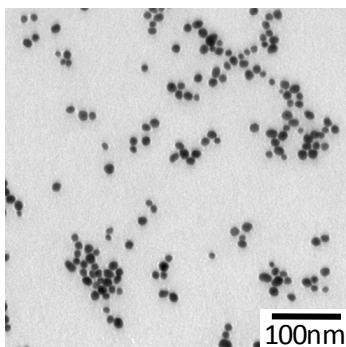


Figure 3.4. Cliché MET de nanoparticules d'or citratées

Pour rappel, on observe en microscopie électronique à transmission la projection de la particule dans le plan d'observation. On mesure le diamètre de plusieurs centaines de particules grâce au logiciel d'analyse d'images ImageJ. On peut alors réaliser un histogramme en taille des particules (cf. Figure 3.6) : il représente le nombre de particules en fonction de leur diamètre. On peut remarquer qu'il est étroit et symétrique et qu'il peut être ajusté par une forme gaussienne. On détermine le diamètre moyen D des nanoparticules en faisant la moyenne arithmétique des diamètres mesurés avec ImageJ. L'écart-type σ de cette population de particules est calculé d'après l'Equation 3.5 avec D le

diamètre d'une particule, D le diamètre moyen et n le nombre de particules de la population étudiée. L'écart-type σ est une mesure de la dispersion des valeurs par rapport à la moyenne. On trouve pour la population de nanoparticules d'or citratées étudiées ici, $D=11,3\text{nm}$ et $\sigma=2,2\text{nm}$.

Equation 3.5

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(D_i - D)^2}{n-1}}$$

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique de caractérisation qui permet également de déterminer la distribution en taille des nanoparticules d'or. Cette technique fournit une mesure statistique, représentative d'un grand ensemble de nanoparticules. Quelques microlitres de la suspension de nanoparticules d'or citratées sont placés dans un capillaire cylindrique en verre de 2 mm de diamètre, et le signal de diffusion de la suspension de nanoparticules d'or est collecté pendant deux heures. Le signal de diffusion provient du contraste électronique entre l'or et le solvant (cf. Equation 3.6).

Equation 3.6.

$$I(q) = N_v \Delta\rho_{el}^2 P(q) S(q)$$

N_v est le nombre de nanoparticules par unité de volume, $\Delta\rho_{el}$ le contraste de densité électronique entre les particules d'or et le milieu environnant, $S(q)$ et $P(q)$ respectivement les facteurs de structure et de forme des particules, fonctions du vecteur de diffusion q .

L'intensité de diffusion $I(q)$ (en unités arbitraires, U.A) de la suspension de nanoparticules d'or citratées est représentée en fonction du vecteur de diffusion q (cf. courbe bleue de la Figure 3.5). Il s'agit du facteur de forme $P(q)$ des nanoparticules d'or, qui correspond à l'auto-corrélation au sein d'une nanoparticule. En effet, comme la suspension d'or est très diluée (fraction volumique en or de l'ordre de 10^{-6}), le signal de diffusion détecte un ensemble de nanoparticules individuelles et sans interaction entre elles ; le facteur de structure $S(q)$ vaut alors 1 sur toute la gamme de q étudiée.

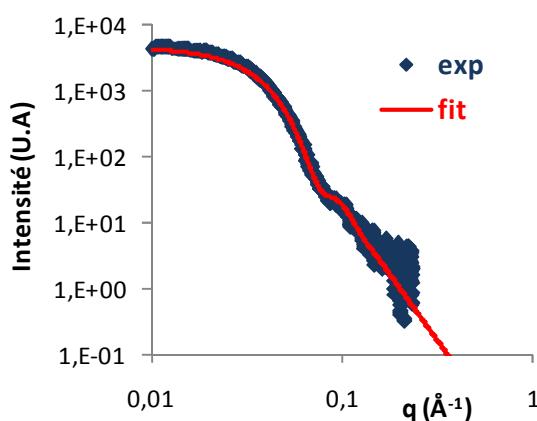


Figure 3.5. Spectre DXPA de nanoparticules d'or citratées (courbe bleue) et son ajustement pour des particules sphériques polydisperses (courbe rouge)

Le diamètre moyen D et l'écart-type σ des nanoparticules d'or sont déterminés en ajustant les données expérimentales avec un modèle de facteur de forme.

Dans le cas de nanoparticules sphériques monodisperses de rayon moyen R , le facteur de forme $P_{\text{mono}}(q, R)$ s'écrit selon l'Equation 3.7 :

Equation 3.7.
$$P_{\text{mono}}(q, R) = \left[\frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

Pour une population de particules sphériques polydisperses, on réalise un modèle qui tient compte du facteur de forme $P_{\text{mono}}(q, R')$ de nanoparticules d'or sphériques monodisperses de rayon R' et d'une distribution en taille de particules, distribution que l'on considère gaussienne. Le facteur de forme $P_{\text{poly}}(q, R, \sigma)$ de nanoparticules sphériques polydisperses s'écrit alors selon l'Equation 3.8, où la distribution en taille $D(R, R', \sigma)$ décrit le nombre de particules ayant un rayon R' , de rayon moyen R et d'écart-type σ (cf. Equation 3.9).

Equation 3.8.
$$P_{\text{poly}}(q, R, R', \sigma) = \int_0^{\infty} P_{\text{mono}}(q, R') D(R, R', \sigma) dR'$$

Equation 3.9.
$$D(R, R', \sigma) = \frac{e^{-\frac{(R'-R)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

En réalisant une intégration par parties de l'Equation 3.8, on obtient l'Equation 3.10 (résultats non publiés).

Equation 3.10.
$$P_{\text{poly}}(q, R, \sigma) = \frac{A}{2q^6} (\alpha - \beta \cos(2qR) + \gamma \sin(2qR)) e^{-2q^2\sigma^2}$$

$$\text{avec } \alpha = 1 + q^2(\sigma^2 + R^2)$$

$$\beta = 1 - q^2(\sigma^2 + R^2) + 4q^2\sigma^2(1 + q^2\sigma^2)$$

$$\gamma = 2qR(1 + 2q^2\sigma^2)$$

En modifiant le rayon moyen R et l'écart-type σ , le facteur de forme $P_{\text{poly}}(q, R, \sigma)$ est ajusté sur les données expérimentales (cf. courbe rouge de la Figure 3.5). On trouve alors un diamètre moyen $D=10,8$ nm et un écart-type $\sigma=2,0$ nm. On peut également définir la largeur à mi-hauteur de la distribution, égale à $2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ soit ici 4,7 nm.

L'histogramme des nanoparticules d'or citratées obtenu par l'analyse des images de microscopie électronique à transmission et la distribution en taille gaussienne obtenue par l'ajustement du facteur de forme par diffusion des rayons X aux petits angles sont représentés sur la Figure 3.6. Les résultats obtenus par ces deux techniques statistiques et indépendantes sont en très bon accord.

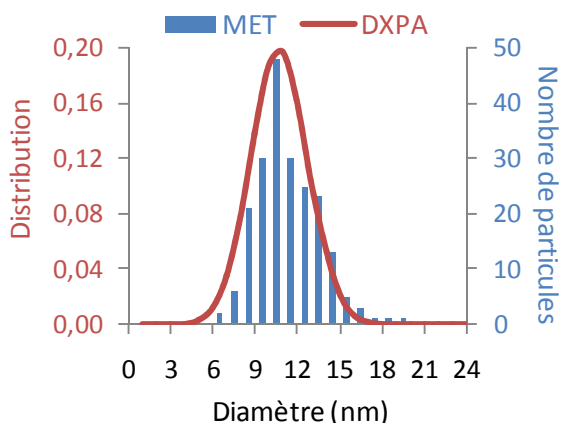


Figure 3.6. Distribution et histogramme en taille des nanoparticules d'or citratées

I.1.3.2. Réponses optiques

Intéressons nous maintenant aux réponses optiques de ces nanoparticules. Pour rappel, la réponse optique individuelle d'une suspension de nanoparticules d'or dépend de sa taille, de sa forme, de son environnement et de sa concentration (cf. Chapitre 1.II.3.3). La réponse optique individuelle des nanoparticules d'or peut être étudiée grâce à la mesure de la densité optique d'une suspension de particules par spectrophotométrie. Un échantillon témoin est réalisé avec la cuve contenant le solvant de la suspension, à savoir de l'eau dans le cas des nanoparticules citratées.

La densité optique (D.O.) de la suspension des nanoparticules d'or citratées est représentée en rouge sur la Figure 3.7 en fonction de la longueur d'onde, entre 350 nm et 750 nm. On s'intéresse en particulier au pic plasmonique situé à 520 nm, caractéristique de particules d'or sphériques de taille nanométrique. Pour rappel, le pic plasmonique est dû à une oscillation collective des électrons du nuage électronique sous l'effet d'un champ électromagnétique, dont la résonance provoque une amplification de l'absorption de la lumière.

On n'observe aucun épaulement à droite du pic plasmonique, ce qui indique que les particules ne sont pas agrégées. La densité optique permet également d'identifier s'il reste du sel d'or dans la suspension d'or. En effet, le sel d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui est de couleur jaune présente une bande d'absorption vers 380 nm. L'absence de pic à 380 nm indique donc que tout le sel d'or a été réduit et que la réaction a été totale.

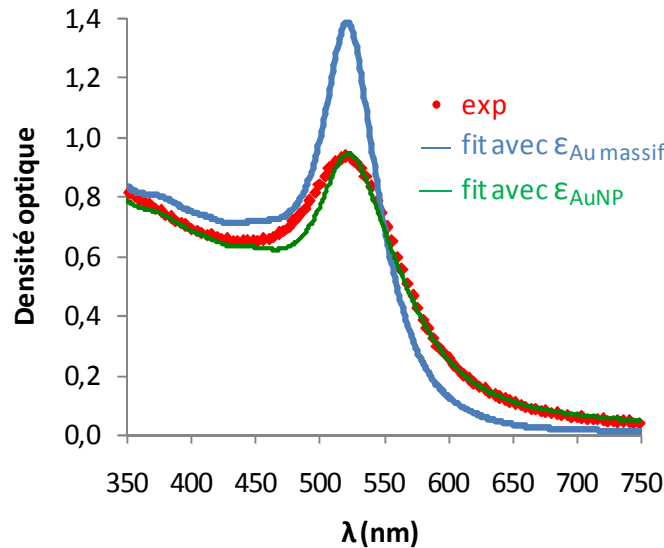


Figure 3.7. Densité optique expérimentale des nanoparticules d'or citratées (courbe rouge) et ajustements théoriques avec les valeurs de permittivité de l'or massif (bleue) et de l'or dans une nanoparticule (verte). L'écart entre les deux ajustements est dû aux effets de taille finie des particules d'or.

Il est possible de quantifier les réponses optiques individuelles des nanoparticules en ajustant la densité optique avec un modèle théorique. Pour rappel (cf. Chapitre 1.II.3.3), la densité optique théorique d'une suspension de nanoparticules d'or s'écrit selon l'Equation 3.11.

Equation 3.11.

$$D. O. (\lambda) = N_v t \frac{24\pi^2}{\lambda} R^3 n \epsilon_m \frac{\epsilon_{i,Au}}{(\epsilon_{r,Au} + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_{i,Au}^2}$$

avec N_v le nombre de nanoparticules par unité de volume, $t = 2$ mm le trajet optique traversé par le rayonnement lumineux, λ la longueur d'onde du rayonnement lumineux, $R \approx 5,5$ nm le rayon moyen des nanoparticules sphériques déterminé précédemment, $n = 1,33$ l'indice de réfraction et $\epsilon_m = 1,77$ la permittivité électrique de l'eau (qui constitue le milieu environnant). Les parties réelle et imaginaire de la permittivité électrique de l'or $\epsilon_{r,Au}$ et $\epsilon_{i,Au}$ sont basées sur les valeurs tabulées issues des expériences de Johnson et Christy ⁴, mais différent selon que l'on considère l'or dans son état massif et sous forme de nanoparticules (cf. Chapitre 1.II.3).

Intéressons nous à l'ajustement de la mesure de la densité optique des nanoparticules d'or citratées, en distinguant deux cas différents.

→ Considérons la permittivité électrique complexe de l'or massif ϵ_{Au}^{massif} qui s'écrit selon l'Equation 3.12 et qui a été présentée au Chapitre 1.II.3.1. La contribution intrabande de la permittivité électrique de l'or massif peut être décrite selon le modèle de Drude

Equation 3.12

$$\epsilon_{Au}^{massif} = \epsilon_{interbande}^{massif} + \epsilon_{intrabande}^{massif} \text{ avec } \epsilon_{intrabande}^{massif} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}$$

D'après l'ajustement du modèle de Drude sur les données de Johnson et Christy (cf. Figure 1.10), la fréquence plasma des électrons de conduction ω_p vaut 8,92 eV et l'amortissement $\gamma_0=0,073$ correspond à un libre parcours moyen dans le cas de l'or massif ℓ de 12,5 nm. On utilise les valeurs de la permittivité électrique réelle $\epsilon_{r,Au}$ et imaginaire $\epsilon_{i,Au}$ issues de cet ajustement dans l'Equation 3.11. Le nombre de particules par unité de volume N_v est alors le seul paramètre ajustable. On obtient la courbe bleue sur la Figure 3.7 pour $N_v = 5,00.10^{15} \text{ L}^{-1}$. On constate que la théorie et la mesure ne concordent pas : le pic plasmonique théorique est plus intense et plus fin, mais sa position est identique. En effet, on a vu au Chapitre 1.II.3.3.2 que l'effet de taille finie des nanoparticules d'or est à prendre en compte dans la permittivité électrique de l'or ϵ_{Au} .

→ Considérons maintenant la permittivité électrique de l'or sous forme de nanoparticules $\epsilon_{Au}^{particule}$. Dans ce cas, il faut ajouter au terme d'amortissement γ_0 un terme de collision avec la surface γ_c correspondant à l'amortissement supplémentaire subi par les électrons du fait de leurs interactions avec la surface des nanoparticules. La contribution intrabande de l'or dans une nanoparticule fait intervenir le terme d'amortissement γ_0 et également le terme de collision avec la surface γ_c . La permittivité électrique de l'or sous forme de nanoparticules s'écrit alors selon l'Equation 3.13, avec $\gamma_{tot}=\gamma_0+\gamma_c$.

$$\text{Equation 3.13} \quad \epsilon_{Au}^{particule} = \epsilon_{interbande}^{particule} + \epsilon_{intra bande}^{particule} \text{ avec } \epsilon_{intra bande}^{particule} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{tot}\omega}$$

Pour les calculs réalisés au cours de cette thèse, l'Equation 3.14 ci-dessous est utilisée. Pour rappel, la contribution interbande de l'or est considérée comme indépendante de la taille des objets, elle est donc la même pour l'or sous forme massive ou de nanoparticule.

$$\text{Equation 3.14} \quad \epsilon_{Au}^{particule} = \epsilon^{JC} - \epsilon_{intra bande}^{massif} + \epsilon_{intra bande}^{particule} = \epsilon^{JC} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma_0 + \gamma_c)\omega}$$

La correction du libre parcours moyen des électrons ℓ_c est liée au confinement des électrons dans les nanoparticules, et est inversement proportionnelle au terme de collision γ_c d'après la formule suivante $\gamma_c = A \times v_F / \ell_c$. La vitesse de Fermi v_F vaut $1,4.10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ et la constante A vaut 1.

En considérant l'or sous forme de nanoparticules, les paramètres ajustables de la densité optique théorique sont alors le nombre de particules par unité de volume N_v et la correction du libre parcours moyen des électrons dans la particule ℓ_c (cf. Equation 3.14). La courbe verte de la Figure 3.7 représente la densité optique théorique en considérant la permittivité de l'or sous forme de nanoparticule et s'ajuste très bien aux données expérimentales sur toute la gamme de longueur

d'onde pour $N_v=5,00.10^{15} \text{ L}^{-1}$ et $\ell_c = 4,06 \text{ nm}$. La valeur expérimentale du nombre de nanoparticules par unité de volume est en bon accord avec la valeur théorique (cf. Tableau 3.1). De plus, la valeur trouvée pour la correction du libre parcours moyen ℓ_c est raisonnable compte tenu de la taille des particules et sera discutée à la fin du chapitre. L'effet de confinement des électrons dans les nanoparticules d'or a pour effet d'amortir et d'élargir la résonance plasmonique (cf. Figure 3.7). On voit ici, grâce à cette étude, qu'il est primordial de prendre en compte la taille finie des nanoparticules d'or pour modéliser correctement leurs réponses optiques individuelles. Nous avons ainsi déterminé la fonction complexe des nanoparticules d'or $\epsilon_{Au}^{particule}$, qui sera utilisée dans l'analyse des données ellipsométriques au chapitre 5.

Conclusion sur les nanoparticules d'or citratées : Nous avons synthétisé dans cette partie des nanoparticules d'or dans l'eau en utilisant de l'acide gallique comme agent réducteur et du citrate comme stabilisant. Les nanoparticules d'or obtenues sont sphériques, monodisperses, de diamètre inférieur à 10 nm et présentent une résonance plasmonique bien définie dans le visible. Nous avons modifié cette synthèse en jouant sur le rapport molaire entre l'agent réducteur et le sel d'or, et avons trouvé des conditions expérimentales pour synthétiser des nanoparticules d'or de diamètre moyen contrôlé entre 5 et 10 nm. Pour la mise en forme des nanocomposites massifs, on travaille avec les nanoparticules d'or citratées, synthétisées avec un rapport molaire de 0,12. Nous étudierons dans le Chapitre 4.1.2 l'incorporation sélective de ces nanoparticules dans le copolymère dibloc symétrique PS-PAA via la stratégie de post-incorporation par un solvant sélectif. Intéressons-nous dans la suite de ce chapitre à des nanoparticules stabilisées en milieu aqueux par des groupements amines.

I.2. Nanoparticules d'or aminées

I.2.1. Synthèse

Les nanoparticules dites aminées ont été synthétisées selon la méthode de Turkevich par Stéphane Mornet, chargé de recherches à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). À 100°C, la réduction d'une solution aqueuse de sels d'or (KAuCl_4) par l'addition d'une solution de citrate forme des nanoparticules d'or assimilées à des sphères de 10 nm de diamètre^{5 6}. Pour qu'elles ne s'agrègent pas, la surface des nanoparticules doit être modifiée chimiquement. La surface de chaque nanoparticule est saturée par des macromolécules dérivées de poly(oxyde d'éthylène) hétéro-bifonctionnelles dont la formule est $[(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{34}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NHCHNH}^+(\text{CH}_2)_3\text{SH}],\text{Cl}^-$ de masse molaire $1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette macromolécule est greffée à la surface des nanoparticules via le groupement thiol d'après la Figure 3.8.

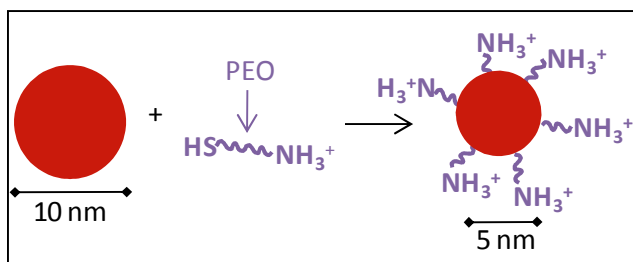


Figure 3.8. Schéma représentant la fonctionnalisation des nanoparticules aminées. Les échelles du schéma sont distordues pour l'illustration, la macromolécule greffée à la surface de la particule est en faite petite devant le diamètre de la particule

Le bras espaceur de poly(oxyde d'éthylène) permet de conférer une stabilité colloïdale stérique. Quant au groupement amine terminal, il apporte une charge positive en milieu aqueux neutre ou acide et induit des répulsions supplémentaires envers les autres particules d'or, de type électrostatique.

1.2.2. Caractérisation

1.2.2.1. Forme et taille

La forme et la taille des nanoparticules aminées sont déterminées par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Comme le montre le cliché MET de la Figure 3.9, les nanoparticules d'or aminées semblent sphériques et monodisperses. En DXPA, on constate la présence d'une oscillation du facteur de forme de particules, qui montre que leur polydispersité n'est pas très importante (cf. courbe bleue de la Figure 3.10).

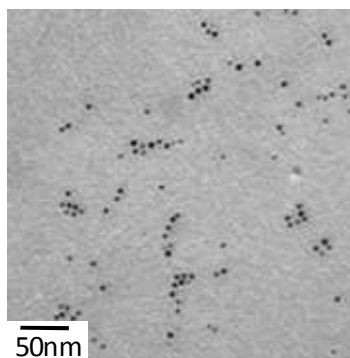


Figure 3.9. Cliché MET des particules d'or aminées

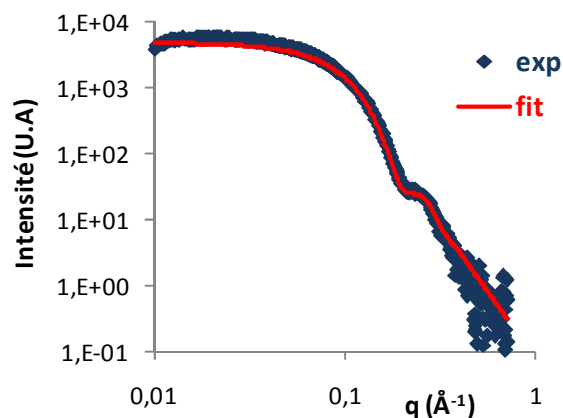


Figure 3.10. Spectre DXPA des nanoparticules d'or aminées

L'ajustement obtenu en utilisant l'Equation 3.10 est représenté par la courbe rouge sur la Figure 3.10, et concorde bien avec les données expérimentales. L'histogramme des particules aminées déterminé par MET et la distribution obtenue par l'ajustement du facteur de forme en DXPA sont représentés sur la Figure 3.11. Leurs diamètre déterminés par MET ($D=4,7$ nm et $\sigma=0,8$ nm) et DXPA ($R=4,6$ nm et $\sigma=0,7$ nm) sont très proches.

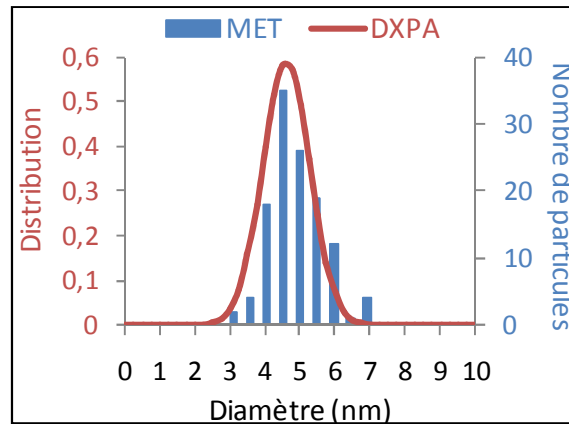


Figure 3.11. Distribution et histogramme en taille des nanoparticules aminées

1.2.2.2. Réponses optiques

La suspension de nanoparticules d'or aminées a été étudiée par spectrophotométrie. On constate sur la Figure 3.12 la présence d'un pic plasmonique à 520 nm, ce pic est vraiment très amorti, ce qui est dû aux dimensions très petites des nanoparticules d'or. De plus, l'absence de pic à 380 nm confirme qu'il ne reste pas de sel d'or dans la suspension.

Comme précédemment (cf. Chapitre 3.1.1.1.2), on détermine les propriétés optiques des nanoparticules d'or en ajustant les données expérimentales (courbe rouge) en appliquant l'Equation 3.11 et l'Equation 3.14, avec comme seuls paramètres ajustables le nombre de particules par unité de volume et la correction du libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule. On obtient la courbe verte de la Figure 3.12 pour $N_v=1,63 \cdot 10^{17} \text{ L}^{-1}$ et $\ell_c=1,42 \text{ nm}$.

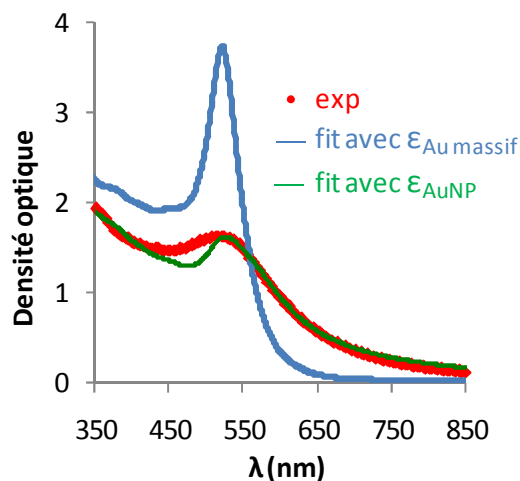


Figure 3.12. Densité optique expérimentale des nanoparticules d'or aminées (en rouge) et ajustements théoriques avec les valeurs de permittivité de l'or massif (en bleu : voir explications au Chapitre 3.1.1.2.2) et de l'or dans une nanoparticule (en vert)

Conclusion sur les nanoparticules d'or aminées : Les nanoparticules aminées sont sphériques, monodisperses avec un diamètre moyen proche de 4,6 nm. Leur petite taille fait que la résonance plasmonique est vraiment amortie. Pour la fabrication de films nanocomposites étudiés dans le Chapitre 4.1.3, on tentera d'introduire sélectivement ces nanoparticules aminées dans les phases ordonnées du copolymère dibloc symétrique PS-PAA via la stratégie de post-incorporation.

II. Nanoparticules d'or stabilisées par du polystyrène

Pour introduire sélectivement des nanoparticules d'or dans les blocs PS du poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle) PS-PMMA par la méthode d'incorporation directe, on choisit de travailler avec des nanoparticules stabilisées par de courtes chaînes de polystyrène, comme représenté sur la Figure 3.13.

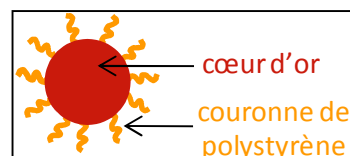


Figure 3.13. Schéma d'une nanoparticule d'or stabilisée par des chaînes de polystyrène

Nous nous intéressons dans cette partie à la synthèse et à la caractérisation de ces nanoparticules, que nous appellerons AuPS. Deux synthèses différentes sont réalisées, l'une en une étape notée « AuPS-1 » et l'autre en deux étapes notée « AuPS-2 ».

II.1. Nanoparticules d'or « AuPS-1 »

II.1.1. Synthèse

Nous nous sommes basés sur les travaux de Yee et al.^{7 8} pour synthétiser en une seule étape des nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes de polystyrène. La synthèse a été optimisée par deux étudiants post-doctorants Anitha Kumar (2010-2011) et Prathap Chandran Sivasankaran (2011-2012). Ce dernier a notamment mis au point un protocole de purification efficace permettant d'éliminer les chaînes polystyrène libres en solution. Les synthèses ont été également réalisées par Mbolotiana Rajaoarivelo de la Cellule Chimie du CRPP. Le protocole expérimental de la synthèse des « AuPS-1 » est détaillé sur l'annexe 3.3. Chaque synthèse permet d'obtenir généralement entre 20 et 30 mg de nanoparticules d'or « AuPS-1 », ce qui est faible pour formuler des nanocomposites de type PS-PMMA/AuPS de fraction volumique en or supérieure à 1 ou 2 %.

II.1.2. Caractérisation

Pour caractériser les nanoparticules synthétisées, la poudre compacte obtenue à la fin de la synthèse est mélangée avec du toluène et la suspension est caractérisée par MET, DXPA et spectrophotométrie.

II.1.2.1. Forme et taille

La forme et la taille des nanoparticules AuPS-1 synthétisées sont déterminées par MET et DXPA.

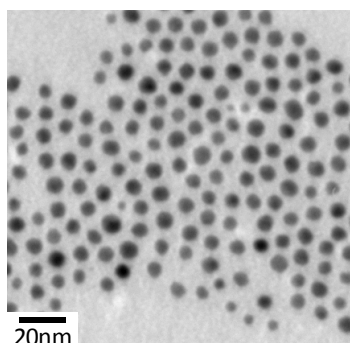


Figure 3.14. Cliché MET des « AuPS-1 »

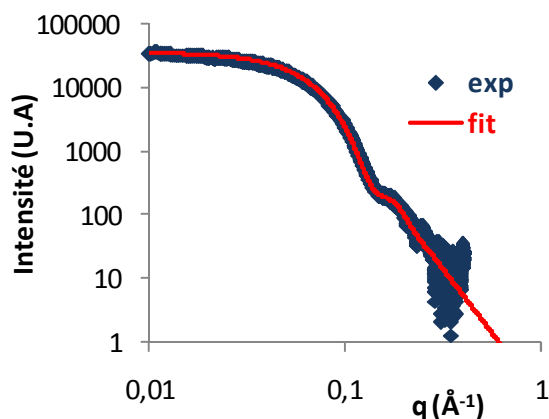


Figure 3.15. Spectre DXPA des particules d'or « AuPS-1 »

D'après le cliché MET de la Figure 3.14, les particules d'or sont sphériques et monodisperses. On remarque sur le spectre DXPA de la Figure 3.15 que l'ajustement théorique concorde bien avec la mesure. L'histogramme déterminé par MET et la distribution obtenue par l'ajustement du facteur de forme des nanoparticules AuPS-1 sont représentés sur la Figure 3.16. Les résultats obtenus par MET ($D=6,0$ nm et $\sigma=1,1$ nm) et DXPA ($D=5,9$ nm et $\sigma=1,1$ nm) sont en très bon accord.

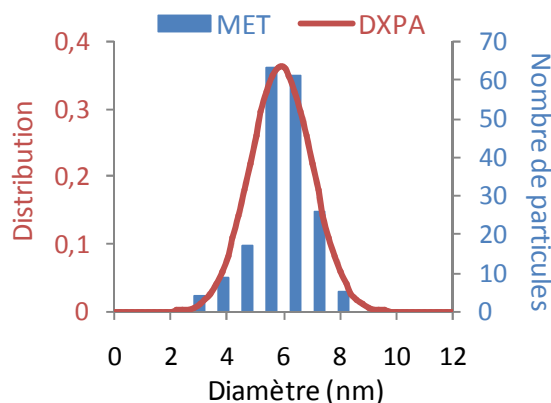


Figure 3.16. Distribution et histogramme en taille des nanoparticules « AuPS-1 »

Il est à noter que la diffusion des rayons X et la microscopie électronique à transmission permettent de déterminer le diamètre moyen D des nanoparticules d'or et non pas le diamètre comprenant le cœur d'or et la couronne de polystyrène. En effet, la couronne de polystyrène a une densité électronique trop proche de celle du solvant pour être distinguée.

II.1.2.2. Distance interparticulaire

D'après le cliché MET de la Figure 3.14, les nanoparticules ne semblent pas être en contact, contrairement à ce qu'on observait avec les synthèses précédentes. On observe une certaine distance entre les nanoparticules, due à la présence des chaînes polystyrène autour d'elles, dont la densité électronique est beaucoup plus faible que celle de cœurs d'or. Cette distance centre à centre

des nanoparticules d'or notée d_{c-c} est étudiée par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission.

La distance interparticulaire d_{c-c} des nanoparticules d'or AuPS-1 a été étudiée par microscopie électronique à transmission.

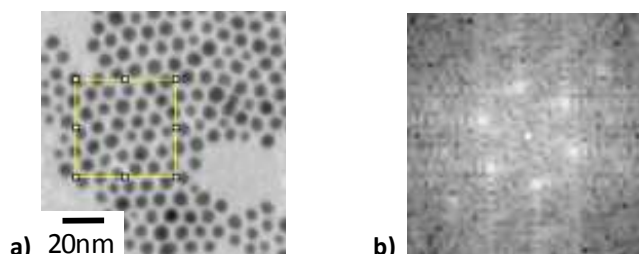


Figure 3.17. a) Cliché MET de nanoparticules d'or « AuPS-1 » en contact
b) Transformée de Fourier de la zone jaune sélectionnée sur le cliché MET du a)

En utilisant le logiciel d'analyse ImageJ, il est possible de réaliser des transformées de Fourier sur des ensembles de nanoparticules (un exemple est montré sur la Figure 3.17) afin d'obtenir une valeur moyenne de la distance entre nanoparticules, que l'on trouve égale à 7,4 nm.

Pour la mesure en DXPA, quelques microlitres de la suspension d'or AuPS-1 sont versés dans un capillaire puis la suspension est laissée sécher. Une fois le solvant évaporé, l'échantillon est placé sous vide et le solvant résiduel est totalement enlevé. Le signal de diffusion obtenu est tracé sur la Figure 3.18.

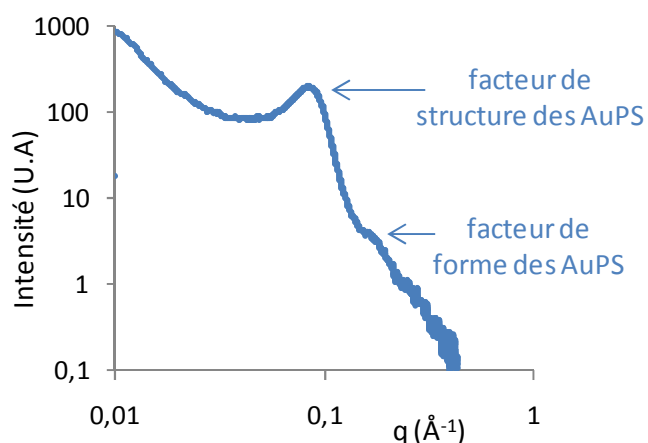


Figure 3.18. Spectre DXPA de nanoparticules d'or « AuPS-1 » séchées

Plusieurs observations peuvent être faites :

- La remontée de l'intensité du signal pour de faibles valeurs de vecteur de diffusion indique la présence de domaines de grande taille, qu'on peut supposer être des paquets de particules, qui ont probablement été formés lors du séchage.

- Une oscillation est visible vers $0,018 \text{ \AA}^{-1}$, identique à celle du facteur de forme des nanoparticules d'or en suspension (cf. Figure 3.15)
- Un pic situé à $q=0,088 \text{ \AA}^{-1}$ plutôt bien défini peut être attribué à une corrélation entre particules

À partir de la position de ce pic probablement lié à l'organisation des particules, il est possible de déterminer la distance moyenne centre à centre entre deux nanoparticules notée d_{c-c} d'après l'Equation 3.15 :

Equation 3.15.
$$d_{c-c} = \frac{2\pi}{q}$$

On trouve alors une distance moyenne centre à centre d_{c-c} entre deux nanoparticules de 7,1 nm. Compte tenu du rayon moyen $R=2,95\text{nm}$ des cœurs d'or des nanoparticules d'AuPS-1, ces dernières sont espacées d'une distance de 1,2 nm. On peut alors en déduire que la couronne à sec des chaînes polystyrène autour des nanoparticules a une épaisseur e_{PS} de 0,6 nm environ d'après l'Equation 3.16 :

Equation 3.16.
$$e_{PS} = \frac{d_{c-c}}{2} - R$$

Ces résultats, obtenus par MET et DXPA, permettent d'affirmer qu'une couronne de polystyrène est bien présente autour des cœurs d'or, ce qui empêche les nanoparticules d'être directement en contact. La distance centre à centre moyenne entre deux nanoparticules a été déterminée par MET et DXPA et les résultats obtenus sont cohérents, à savoir une couronne de polystyrène dont l'épaisseur à sec est de 0,6 nm. On fait ci-dessous l'hypothèse que cette dimension est bien l'épaisseur d'une couronne sphérique et on en déduit une valeur de la densité de greffage des chaînes. Cette hypothèse peut conduire à une légère sous-estimation du nombre de chaînes greffées, si la couronne est un peu déformée.

D'après les observations faites par DXPA et MET, on peut déterminer les volumes occupés par un cœur d'or ($V_{Au}=107,5\text{nm}^3$) et par une nanoparticule AuPS-1 à l'état sec ($V_{AuPS-1}=187,5\text{nm}^3$), ce qui correspond à un pourcentage volumique en or de 57% et en PS de 43% pour une nanoparticule hybride AuPS. On peut en déduire le volume occupé par les chaînes de polystyrène autour d'une nanoparticule d'or, soit $V_{PS}=80\text{nm}^3$. On définit ce volume occupé par les chaînes de polystyrène V_{PS} d'après l'Equation 3.17, avec n le nombre de chaînes de polystyrène par nanoparticule et $M_{PS11}=1100\text{g/mol}$.

Equation 3.17
$$V_{PS} = n \times v_{1cha\grave{e}ne\ de\ PS} \text{ avec } v_{1cha\grave{e}ne\ de\ PS} = \frac{M_{PS11}}{d_{PS}} \times \frac{1}{Na}$$

On trouve alors qu'il y a 46 chaînes de polystyrène/nanoparticule. On peut donc calculer la densité de greffage notée d_g , qui correspond au nombre de molécules de polystyrène par nm^2 à la surface d'une nanoparticule (cf. Equation 3.18). Dans ce cas, on trouve qu'il y a 0,41 chaînes/ nm^2 , ce qui est comparable avec les résultats obtenus par Yockell-Lelièvre et al ⁹.

Equation 3.18
$$d_g = \frac{V_{PS} \times d_{PS} / M_{PS11} \times Na}{S_{1particule}}$$

II.1.2.3. Réponses optiques

Tout comme pour les nanoparticules d'or citratées et aminées, on souhaite étudier les réponses optiques individuelles des nanoparticules AuPS-1 en suspension par spectrophotométrie. La mesure de la densité optique d'une suspension de nanoparticules AuPS-1 permet également ici d'estimer le rapport entre les cœurs d'or Au et les couronnes de polystyrène PS des nanoparticules AuPS. Pour cela, un volume de 0,7mL de solution de nanoparticules AuPS-1 d'or à 0,025% massique dans du toluène est étudié par spectrophotométrie. Cette valeur massique ($m_{AuPS}=0,153\text{mg}$) est peu précise ; en effet, on travaille avec des petites quantités, ce qui explique la difficulté à déterminer précisément la quantité de nanoparticules étudiée. La densité optique expérimentale est représentée en rouge sur la Figure 3.19 et révèle un pic plasmonique à 528 nm. Tout comme les nanoparticules d'or aminées, la résonance plasmonique des AuPS-1 est très amortie, du fait de la petite taille des particules.

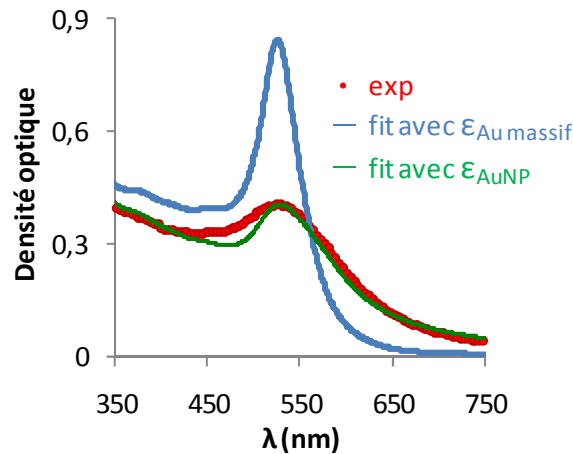


Figure 3.19. Densité optique expérimentale des nanoparticules d'or « AuPS-1 » (en rouge) et ajustements théoriques avec les valeurs de permittivité de l'or massif (en bleu) et de l'or dans une nanoparticule (en vert)

La densité optique théorique concorde avec les données expérimentales pour une correction du libre parcours moyen l_c égale à 1,92 nm et un nombre de nanoparticules par unité de volume $N_V=7,53 \cdot 10^{16} \text{L}^{-1}$, ce qui correspond $f_V(\text{Au})=8,1 \cdot 10^{-6}$. À partir de cette valeur, on peut déterminer la masse d'or m_{Au} correspondant à la masse des cœurs d'or d'après l'Equation 3.19.

Equation 3.19

$$m_{Au} = f_v(Au) \times d_{Au} \times V_{tot}$$

On trouve dans ce cas $m_{Au}=0,109\text{mg}$ et par conséquent $m_{PS}=0,044\text{mg}$, ce qui correspond à un pourcentage massique en or de 71% dans les nanoparticules hybrides sèches. Notons que cette valeur diffère notablement de ce qui a été déduit des analyses MET au paragraphe précédent (96% massique en or dans les nanoparticules hybrides sèches) Il est également possible de déterminer le pourcentage massique d'or par analyse thermogravimétrique (ATG). Prathap Chandran Sivasankaran a réalisé cette expérience et a trouvé pour ce même échantillon un pourcentage d'or de 58%, ce qui n'est pas très éloignée de la valeur de 71% trouvée ici.

À partir de cette valeur de 71% massique d'or dans les nanoparticules hybrides sèches, on peut calculer la densité de greffage d_g d'après l'Equation 3.20, avec N_a le nombre d'Avogadro.

Equation 3.20

$$d_g = \frac{m_{PS}/M_{PS11} \times N_a}{S_{1particule} \times \text{nombre}_{particules}}$$

On trouve une densité de greffage égale d'environ 4,2 chaînes/nm². Cette valeur est très supérieure à celle déterminée précédemment par microscopie électronique à transmission (cf. Equation 3.18). Cette différence est probablement liée à des chaînes libres en excès dans la suspension et qui ont été séchées avec les particules. On est alors amené à faire l'hypothèse qu'il reste une quantité non négligeable de polystyrène thiolé qui n'est pas accroché aux particules d'or. Les chaînes libres ont une solubilité très proche de celle des nanoparticules, et tous ces objets sont très petits. Pour de tels systèmes, il existe peu de méthodes de séparation efficaces.

II.1.3. Influence des conditions expérimentales

Cette synthèse en une étape de nanoparticules d'or entourées de chaînes polystyrène AuPS-1 a été réalisée pour différents rapports molaires entre le polystyrène thiolé et le sel d'or, et ce, pour différentes masses molaires de polystyrène thiolé (cf. Figure 3.20).

Les caractérisations des différentes synthèses sont présentées sur l'annexe 3.5. On constate que pour une même masse molaire de polystyrène thiolé, le diamètre moyen des nanoparticules d'or « AuPS-1 » diminue quand le rapport molaire PS-SH/sel d'or augmente. On remarque également qu'à un rapport molaire donné, le diamètre des particules augmente avec la masse molaire du polystyrène thiolé.

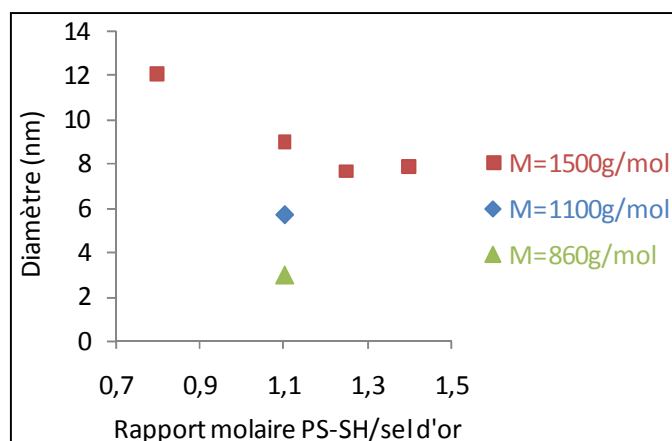


Figure 3.20. Diamètre des nanoparticules « AuPS-1 » en fonction du rapport molaire entre le stabilisant et le sel d'or pour différentes masses molaires de stabilisant

Cependant, pour plusieurs synthèses de nanoparticules d'or « AuPS-1 » réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, on observe des différences notables de polydispersité. Ces disparités peuvent être liées à la pureté des produits et la propreté du matériel utilisé, mais sont difficiles à contrôler complètement.

Conclusion sur les nanoparticules d'or « AuPS-1 » en une seule étape : Des nanoparticules stabilisées par de courtes chaînes de polystyrène ont été synthétisées en une seule étape. Elles sont sphériques, monodisperses et de diamètre moyen D d'environ 6 nm. Ces particules sont utilisées aux chapitres 4 et 5 pour fabriquer des nanocomposites. Cependant, un des inconvénients de cette synthèse est lié à la quantité finale de nanoparticules, qui est trop faible pour réaliser des échantillons nanocomposites denses en nanoparticules. C'est pourquoi un deuxième protocole a été étudié pour synthétiser des suspensions plus concentrées en nanoparticules d'or stabilisées par du polystyrène, il s'agit d'une synthèse en deux étapes.

II.2. Nanoparticules d'or « AuPS-2 »

II.2.1. Synthèse

La synthèse étudiée dans cette partie est une modification à plus large échelle du protocole multi-étapes de Klabunde et al.¹⁰. La première étape permet d'obtenir des nanoparticules d'or sphériques recouvertes de dodécylamine notées « Au-DDA » de diamètre d'environ 6 nm avec une distribution en taille étroite. La seconde étape consiste à remplacer la couverture de DDA par des chaînes de polystyrène thiolées de masse molaire de 1500 g/mol. D'autres thiols hydrophobes peuvent aussi remplacer efficacement la couverture amine pour des conditions de préparation appropriées. Pendant l'étape d'échange de ligand, la taille des nanoparticules change mais le diamètre moyen reste toutefois inférieur à 10 nm. Néanmoins, la distribution en taille des « AuPS-2 » est plus large

que celle des « Au-DDA ». La masse de nanoparticules d'or AuPS-2 obtenue à la fin de cette synthèse en deux étapes est d'environ 100-200 mg, ce qui rend cette synthèse plus appropriée pour la formulation de nanocomposites denses en nanoparticules d'or. Le protocole expérimental de cette synthèse, mis au point par Prathap Chandran Sivasankaran et Mbolotiana Rajaoarivelo, est détaillé sur l'annexe 3.4.

II.2.2. Caractérisation

II.2.2.1. Forme et taille

Comme précédemment, la forme et la taille des nanoparticules d'or « AuPS-2 » sont caractérisées en MET et DXPA. D'après le cliché MET de la Figure 3.21, on constate que les nanoparticules d'or « AuPS-2 » sont sphériques mais peu monodisperses. L'histogramme en taille révèle que la distribution en taille des nanoparticules d'or AuPS-2 est non gaussienne, avec quelques nanoparticules plus grosses. D'après l'histogramme représenté sur la Figure 3.22, le diamètre moyen D des particules est de 6,5 nm et l'écart-type σ de 1,4 nm.

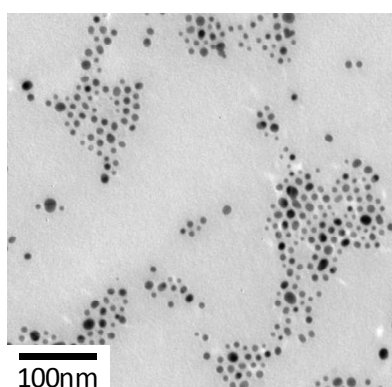


Figure 3.21. Cliché MET d'une suspension de nanoparticules d'or « AuPS-2 »

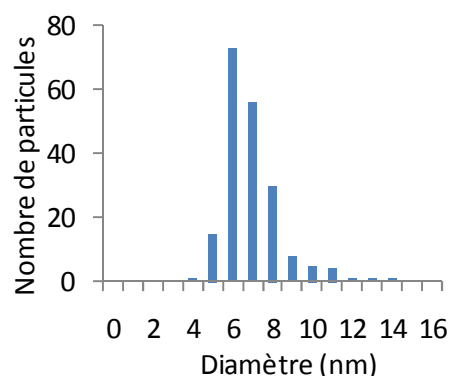


Figure 3.22. Distribution et histogramme en taille des nanoparticules « AuPS-2 »

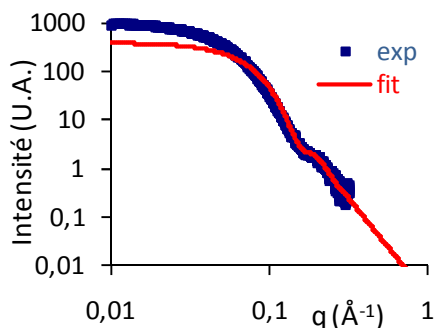


Figure 3.23. Spectre DXPA d'une suspension de nanoparticules d'or « AuPS-2 »

La Figure 3.23 représente le signal de diffusion d'une suspension d'AuPS-2. La distribution en taille des nanoparticules n'étant pas gaussienne, on ne peut ajuster correctement les données de DXPA avec le modèle de facteur de forme utilisé précédemment. Toutefois, on trouve comme valeurs approchées $D=5,2$ nm et $\sigma=1,0$ nm. On peut noter que ces valeurs sont proches de celles trouvées par MET. La synthèse en deux étapes génère des nanoparticules polydisperses en taille.

II.2.2.2. Réponses optiques

Un volume de 0,72mL de solution de nanoparticules AuPS-1 d'or à $1,2 \cdot 10^{-4}\%$ massique dans le toluène est étudié par spectrophotométrie. On observe sur la Figure 3.24 un pic d'absorption à 528 nm, correspondant à la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'or AuPS-2. Malgré un diamètre moyen relativement petit ($D=6,5\text{nm}$), la résonance plasmonique n'est pas beaucoup amortie en comparaison des AuPS-1, du fait que les nanoparticules d'or AuPS-2 sont polydisperses et qu'il existe des objets plus gros d'après la Figure 3.21.

La densité optique théorique représentée par la courbe verte s'ajuste correctement avec les données expérimentales pour une correction du libre parcours moyen l_e égale à 3,69 nm et un nombre de nanoparticules par unité de volume N_V de $7,30 \cdot 10^{16} \text{ L}^{-1}$. La fraction volumique en or vaut donc $1,05 \cdot 10^{-5}$. On en déduit que le pourcentage massique de cœurs d'or Au des particules AuPS-2 est égal à 20%, et celui des chaînes de polystyrène à 80%. D'après ces valeurs, la densité de greffage d_g vaut 72 chaînes/nm², ce qui est très élevée.

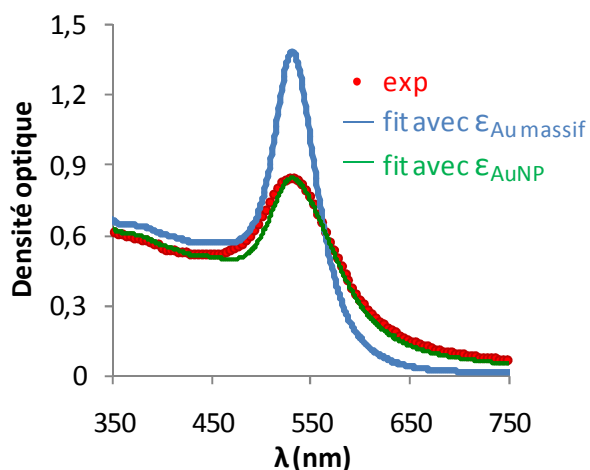


Figure 3.24. Densité optique des nanoparticules d'or « AuPS-2 » (rouge) et ajustements théoriques avec les valeurs de permittivité de l'or massif (bleue) et de l'or dans une nanoparticule (verte)

On peut alors faire l'hypothèse qu'il reste une grande quantité de polystyrène thiolé qui n'est pas accroché aux particules d'or.

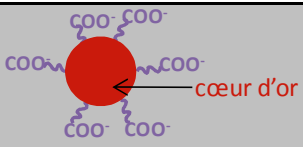
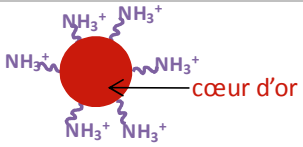
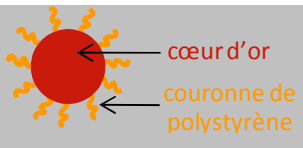
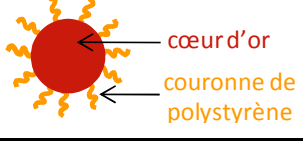
Conclusion sur les nanoparticules d'or « AuPS-2 » : Des nanoparticules stabilisées par de courtes chaînes de polystyrène ont été synthétisées selon un protocole en deux étapes. Les nanoparticules obtenues sont sphériques mais présentent une distribution en taille plus large que les nanoparticules « AuPS-1 ». Le principal avantage de ce protocole est d'avoir accès à une grande quantité de nanoparticules, ce qui est primordial pour notre étude sur les nanocomposites denses en nanoparticules d'or. Nous étudierons dans le Chapitre 4. II l'incorporation sélective des nanoparticules AuPS-1 et AuPS-2 dans le copolymère dibloc symétrique PS-PMMA via la stratégie d'incorporation directe.

III. Discussion

III.1. Bilan des différentes particules

Plusieurs types de nanoparticules d'or ont été synthétisés par voie chimique selon des différents protocoles expérimentaux. Des nanoparticules stabilisées par du citrate et du poly(oxyde d'éthylène) aminée ont été synthétisées en milieu aqueux et caractérisées dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie a porté sur la synthèse de nanoparticules stabilisées par de courtes chaînes de polystyrène. Deux synthèses différentes ont été réalisées, générant une quantité plus ou moins grande de particules. Le Tableau 3.2 regroupe des caractéristiques structurales et optiques des différentes nanoparticules d'or étudiées dans ce chapitre. La connaissance précise de ces paramètres sera utile pour l'analyse quantitative des propriétés optiques des nanocomposites fabriqués.

Tableau 3.2. Tableau récapitulatif des particules synthétisées

| Nanoparticules d'or | Représentation | Diamètre moyen | Propriétés optiques |
|-----------------------------|---|---|--|
| citratées milieu aqueux |  | $D_{DXPA} = 10,8 \pm 2,0$ nm $D_{MET} = 11,3 \pm 2,2$ nm | $\lambda_{max} = 520$ nm $\Gamma_c = 4,06$ nm |
| aminées milieu aqueux |  | $D_{DXPA} = 4,7 \pm 0,8$ nm $D_{MET} = 4,6 \pm 0,7$ nm | $\lambda_{max} = 520$ nm $\Gamma_c = 1,42$ nm |
| AuPS-1 solvant organique |  | $D_{DXPA} = 5,9 \pm 1,1$ nm $D_{MET} = 6,0 \pm 1,1$ nm | $\lambda_{max} = 528$ nm $\Gamma_c = 1,92$ nm |
| AuPS-2 solvant organique |  | $D_{DXPA} = 5,2 \pm 1,0$ nm $D_{MET} = 6,5 \pm 1,4$ nm | $\lambda_{max} = 528$ nm $\Gamma_c = 3,69$ nm |

Le pic plasmonique des nanoparticules d'or citratées et aminées se situe à 520 nm, tandis que celui des nanoparticules AuPS-1 et AuPS-2 se situe à 528 nm. Cette différence de position de la résonance plasmonique est liée au milieu environnant des particules (cf. Equation 3.11), à savoir le solvant dans le cas de nanoparticules en suspension. En effet, les particules citratées et aminées sont en suspension dans de l'eau contrairement aux particules stabilisées par du polystyrène qui sont dispersées dans du toluène. À partir des valeurs d'indice optique de l'eau et du toluène, on retrouve bien un décalage de 8 nm pour la position de la résonance plasmonique.

III.2. Discussion des propriétés optiques

Une relation théorique a été proposée entre le rayon moyen R de nanoparticules d'or sphériques et le libre parcours moyen effectif l' des électrons de conduction dans ces nanoparticules (cf. Equation 3.21) ^{11 12}. Dans ce modèle, la correction du libre parcours moyen des électrons dans une nanoparticule l_c a été proposée égale au rayon moyen R de la nanoparticule.

Equation 3.21.
$$\frac{1}{l'} = \frac{1}{R} + \frac{1}{l}$$

On compare sur la Figure 3.25 les valeurs théoriques de l_c avec les valeurs expérimentales trouvées pour les différentes nanoparticules d'or décrites dans ce chapitre. On constate que nos mesures expérimentales sont en bon accord avec la proposition théorique : la correction du libre parcours moyen l_c augmente avec le rayon des particules. Les écarts observés pourraient être dus à des effets de polydispersité.

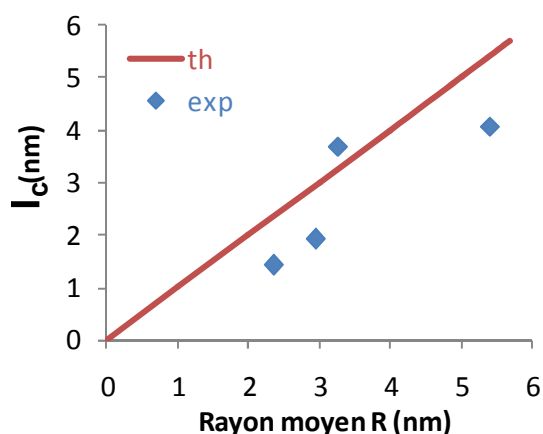


Figure 3.25. Correction théorique (en rouge) et expérimentale (en bleu) du libre parcours moyen l_c des nanoparticules en fonction du rayon moyen R

III.3. Conclusion

Toutes les nanoparticules synthétisées et présentées dans ce chapitre répondent dans une large mesure au cahier des charges initial, et ce, pour différentes tailles et natures chimiques en surface. Elles vont être par la suite introduites sélectivement dans un bloc d'un copolymère dibloc symétrique, dans le but de formuler des systèmes lamellaires denses en nanoparticules. De tels nanocomposites seront formulés sous forme de films massifs (cf. Chapitre 4) et de films minces (cf. Chapitre 5), et leurs propriétés structurales et optiques seront particulièrement étudiées.

Bibliographie

1. Tsutsui, G., Huang, S., Sakaue, H., Shingubara, S. & Takahagi, T. Well-size-controlled colloidal gold nanoparticles dispersed in organic solvents. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* **40**, 346–349 (2001).
2. Henglein, A. & Giersig, M. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate Anion. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 9533–9539 (1999).
3. Ji, X. *et al.* Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939–13948 (2007).
4. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
5. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55 (1951).
6. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. The Formation of Colloidal Gold. *J. Phys. Chem.* **57**, 670–673 (1953).
7. Yee, C. K. *et al.* Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride. *Langmuir* **15**, 3486–3491 (1999).
8. Corbierre, M. K., Cameron, N. S. & Lennox, R. B. Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with High Grafting Densities. *Langmuir* **20**, 2867–2873 (2004).
9. Yockell-Lelièvre, H., Desbiens, J. & Ritcey, A. M. Two-Dimensional Self-Organization of Polystyrene-Capped Gold Nanoparticles. *Langmuir* **23**, 2843–2850 (2007).
10. Prasad, B. L. V., Stoeva, S. I., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Digestive ripening of thiolated gold nanoparticles: The effect of alkyl chain length. *Langmuir* **18**, 7515–7520 (2002).
11. Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **12**, 788–800 (1996).
12. Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J. & Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Anal. Chem.* **79**, 4215–4221 (2007).

CHAPITRE 4 :

NANOCOMPOSITES MASSIFS

Chapitre 4. Nanocomposites massifs

Sommaire

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 108 |
| I. Post-incorporation de nanoparticules d'or via un solvant sélectif | 108 |
| I.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 108 |
| I.1.1. Mise en forme du copolymère dibloc PS-PAA..... | 108 |
| I.1.2. Gonflement du copolymère en milieu aqueux..... | 109 |
| I.1.3. Copolymère dibloc PS-PAA en présence de nanoparticules d'or..... | 111 |
| I.2. Nanocomposites massifs avec nanoparticules citratées..... | 112 |
| I.2.1. Étude structurale..... | 112 |
| I.2.2. Étude optique..... | 116 |
| I.3. Nanocomposites massifs avec nanoparticules aminées | 117 |
| I.3.1. Étude structurale..... | 118 |
| II. Incorporation directe de nanoparticules d'or via un solvant neutre | 120 |
| II.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 120 |
| II.2. Caractérisation | 121 |
| II.3. Influence de la fraction volumique en or | 122 |
| III. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or dans des copolymères à blocs | 127 |
| III.1. Mise en forme des nanocomposites massifs | 127 |
| III.2. Étude des nanocomposites massifs | 128 |
| III.2.1. Cas du PS-PMMA..... | 128 |
| III.2.2. Cas du PS-PVP..... | 129 |
| Conclusion | 135 |
| Bibliographie..... | 136 |

Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à la mise en forme et à la caractérisation de films macroscopiques de nanocomposites constitués de copolymère dibloc symétrique et de nanoparticules d'or. Les copolymères utilisés sont décrits au chapitre 2.II. Quant aux nanoparticules d'or, elles font l'objet du Chapitre 3. Nous étudions trois différentes stratégies permettant d'incorporer périodiquement des nanoparticules dans un des deux blocs d'un copolymère dibloc. Chacune des stratégies fait l'objet d'une partie de ce chapitre. La première est une méthode de post-incorporation qui utilise les propriétés spécifiques de gonflement d'un copolymère dibloc amphiphile, pour introduire sélectivement des nanoparticules présynthétisées en milieu aqueux. La seconde stratégie est la plus répandue, elle consiste à incorporer directement des nanoparticules présynthétisées dans un copolymère dibloc. Pour optimiser l'incorporation des nanoparticules d'or, elles sont stabilisées par des chaînes polymère. La troisième méthode consiste à réduire in situ des précurseurs d'or en nanoparticules au sein d'un des deux blocs d'un copolymère dibloc. Chaque nanocomposite massif est caractérisé structurellement par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission. Les réponses optiques des matériaux sont étudiées par microspectrophotométrie. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les avantages et les limites des différentes stratégies d'incorporation. On cherche à organiser des nanoparticules dans des systèmes auto-assemblés pour obtenir des nanocomposites lamellaires denses en or et pouvant être obtenus en films minces.

I. Post-incorporation de nanoparticules d'or via un solvant sélectif

L'originalité de la méthodologie de post-incorporation est d'introduire des nanoparticules d'or présynthétisées une fois la matrice de copolymère nanostructurée (cf. Chapitre 1.IV.1).

I.1. Mise en forme des nanocomposites massifs

I.1.1. Mise en forme du copolymère dibloc PS-PAA

Le copolymère utilisé pour la post-incorporation via un solvant sélectif est le PS-PAA du fait de son amphiphilicité (cf. Chapitre 2.II.1). La mise en forme du PS-PAA est illustrée sur la Figure 4.1.

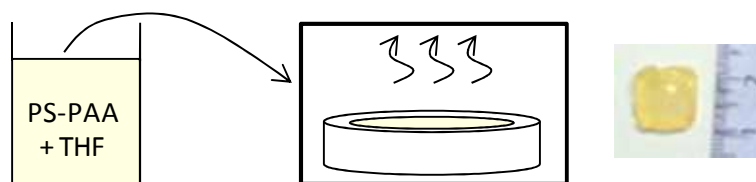


Figure 4.1. Schéma représentant la mise en forme d'un nanocomposite massif de PS-PAA

Le PS-PAA, qui se présente sous forme de poudre, est dissous à hauteur de 10% en masse dans du tétrahydrofurane (THF), solvant organique et polaire. Après 24 heures d'agitation, la solution est versée dans un moule en téflon. L'ensemble est contenu une boîte fermée, permettant ainsi l'évaporation lente du solvant. Après quelques jours, tout le solvant s'est évaporé et l'échantillon se présente sous la forme d'un film solide millimétrique. On retire alors l'échantillon du moule (cf. Figure 4.1) et on l'étudie structurellement par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission.

1.1.2. Gonflement du copolymère en milieu aqueux

Une fois le copolymère dibloc PS-PAA sous forme de film massif nanostructuré, il est possible de gonfler sélectivement les domaines d'acide acrylique en présence d'eau ^{1,2} (cf. Chapitre 1.III.4). Expérimentalement, on prend un morceau macroscopique pré-ordonné de PS-PAA de dimension $1\text{cm}\times 1\text{mm}\times 1\text{mm}$ et on le laisse s'équilibrer dans un excès d'eau. Denis Bendejacq ^{3,4} et Benoît Maxit ^{1,2} ont montré que le système absorbe une quantité d'eau définie, qui dépend du pH. Pour rappel, le polyacide acrylique est un polymère très hydrosoluble, il se gonfle en présence d'eau, et d'autant plus que le pH est basique. Le polystyrène est lui hydrophobe et vitreux, sa structure reste inchangée au contact de l'eau. En présence d'eau, le copolymère PS-PAA conserve alors sa morphologie lamellaire, et la période lamellaire augmente, conséquence du gonflement sélectif des domaines de PAA. Le système peut être ensuite séché sous vide pour retirer l'eau (cf. Figure 4.2).

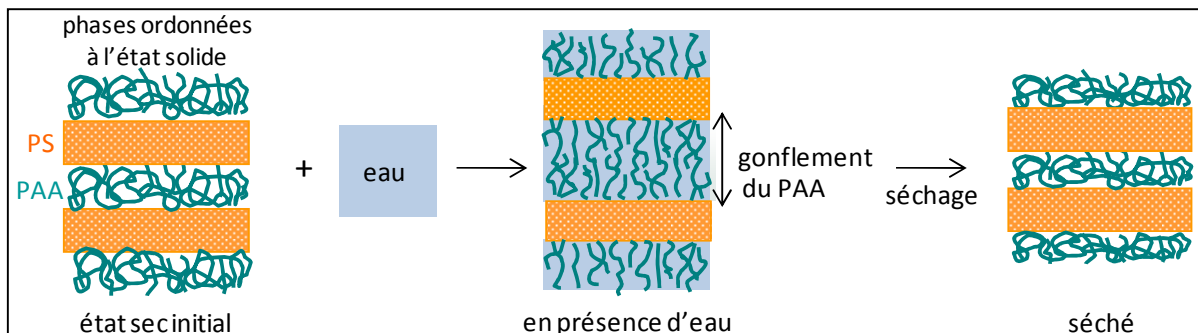


Figure 4.2. Schéma du gonflement sélectif des brosses de PAA du copolymère PS-PAA en présence d'eau

L'évolution de la structure ordonnée du PS-PAA peut être suivie par diffusion des rayons X aux petits angles. Pour rappel, tous les spectres DXPA de ce manuscrit sont représentés en échelle logarithmique et décalés en intensité pour faciliter la lecture des graphiques. La Figure 4.3 représente les spectres DXPA du copolymère dibloc PS-PAA au cours des différentes étapes : à l'état sec initial (courbe bleue), en présence d'eau (courbe bleue claire) et séché (courbe verte). À chacune de ces étapes, on constate la présence de pics de Bragg successifs aux positions : q_0 , $q_2=2\times q_0$, $q_3=3\times q_0$,... ce qui correspond à une structure lamellaire (cf. Chapitre 1.III.2.2.). Le PS-PAA conserve en

effet sa structure lamellaire lors de son immersion en milieu aqueux et après séchage. On remarque toutefois que les pics de structure sont moins bien définis lorsque le PS-PAA est en présence d'eau : la différence de contraste électronique entre les domaines de PS et PAA est moins importante et la qualité de l'ordre de la structure est moindre.

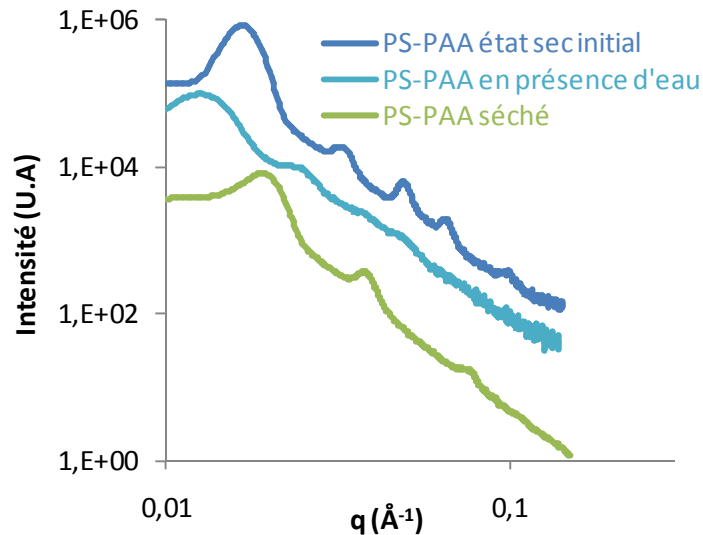


Figure 4.3. Spectres DXPA du copolymère dibloc PS-PAA à l'état sec initial (bleu), en présence d'eau (bleu clair) et séché (vert)

On constate également une évolution de la position des pics de Bragg selon les différentes étapes. Pour rappel, la période lamellaire d_0 du PS-PAA est inversement proportionnelle à la position du premier pic de Bragg q_0 d'après l'Equation 4.1 (cf. Chapitre 2.1.3.1). Les valeurs de la période lamellaire pour les différentes étapes sont reportées sur le Tableau 4.1.

Equation 4.1
$$d_0 = \frac{2\pi}{q_0}$$

Tableau 4.1. Période lamellaire du PS-PAA au cours des différentes étapes

| | PS-PAA état sec initial | PS-PAA en présence d'eau | PS-PAA séché |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|
| q_0 (\AA^{-1}) | 0,01707 | 0,01280 | 0,01963 |
| d_0 (nm) | 36,8 | 49,1 | 32,0 |

- La période lamellaire du PS-PAA en présence d'eau est nettement supérieure à celle du PS-PAA à l'état sec initial. L'eau a fortement gonflé les domaines de PAA dont l'épaisseur a quasiment doublée.
- La période du PS-PAA séché est inférieure à celle du PS-PAA en présence d'eau, ce qui montre que l'eau a bien été ôtée de la structure.

- On note également que la période lamellaire du PS-PAA séché est inférieure à celle du PS-PAA à l'état sec initial. En effet, les conditions de séchage sont différentes entre la mise en forme du système sec initial et du système séché. Apparemment, ces différences induisent une différence de conformation des chaînes de PAA. On peut supposer que le séchage du THF laisse le système figé dans un état qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique et dans lequel il contient encore du solvant (ou du vide). Après séchage de l'eau, ce volume vide a probablement été réduit.

1.1.3. Copolymère dibloc PS-PAA en présence de nanoparticules d'or

On a montré précédemment qu'il est possible de gonfler les domaines ordonnés de PAA du copolymère amphiphile PS-PAA en présence d'eau, tout en préservant sa structure lamellaire. On utilise ces propriétés spécifiques de gonflement du PS-PAA pour utiliser une méthodologie originale d'introduction de nanoparticules dans un bloc d'un copolymère dibloc⁵. Lorsque les phases ordonnées du copolymère sont gonflées par une suspension aqueuse de nanoparticules, ces dernières peuvent alors pénétrer à l'intérieur des domaines PAA du copolymère. Les nanoparticules sont ensuite piégées dans les domaines de PAA de la structure lamellaire lors du séchage (cf. Figure 4.4).

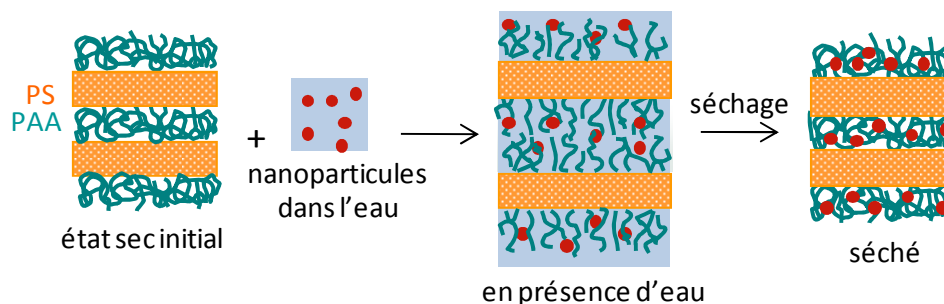


Figure 4.4. Schéma représentant l'incorporation sélective de nanoparticules d'or dans les microdomaines de PAA du PS-PAA en utilisant l'eau comme solvant sélectif

Dans cette méthodologie de post-incorporation, on utilise l'eau pour permettre aux nanoparticules d'or d'accéder aux blocs PAA du PS-PAA. L'intérêt de cette méthode est de donner accès à une forte densité de particules au sein de la matrice polymère, tout en conservant la structure lamellaire. Cependant, pour parvenir à incorporer les nanoparticules d'or, il faut que leur diamètre soit inférieur à la période lamellaire du copolymère. Elles doivent également avoir une affinité chimique préférentielle avec les ions carboxylates. En effet, en présence d'eau, l'acide acrylique du PS-PAA se dissocie en ion carboxylate selon l'équation-bilan développée dans l'Equation 4.2.

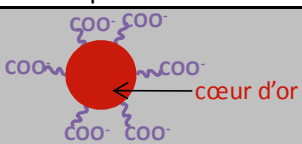
Equation 4.2



I.2. Nanocomposites massifs avec nanoparticules citratées

Après avoir décrit le principe de la méthodologie de post-incorporation, nous nous intéressons aux nanocomposites massifs formulés avec différents types de nanoparticules (cf. Figure 4.4). Expérimentalement, on plonge un morceau de film macroscopique pré-ordonné de PS-PAA dans un capillaire contenant une suspension aqueuse de nanoparticules d'or à concentration donnée. Ensuite, on sort l'échantillon, qui est laissé sécher à température ambiante. Un premier type de nanocomposite massif est réalisé avec les nanoparticules d'or citratées dont la synthèse et la caractérisation ont été détaillées au chapitre 3.1.1 (cf. Tableau 4.2). On peut s'attendre à ce que les interactions entre les particules et le PAA dépendent du pH. En effet, à bas pH, des liaisons hydrogènes peuvent se créer entre les groupements d'acide carboxylique COOH-HOOC, tandis qu'à haut pH, il y a des répulsions électrostatiques COO⁻ OOC entre les particules et le polymère.

Tableau 4.2. Caractéristiques des nanoparticules d'or citratées

| Nanoparticules d'or | Représentation | Diamètre | Propriétés optiques |
|---------------------------------------|--|---|--|
| <i>citratées en milieu aqueux</i> |  | $D_{\text{DXPA}} = 10,8 \pm 2,0 \text{ nm}$ $D_{\text{MET}} = 11,3 \pm 2,2 \text{ nm}$ | $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ $l_c = 4,06 \text{ nm}$ |

I.2.1. Étude structurale

La structure du nanocomposite massif est étudiée par diffusion des rayons X aux petits angles au cours des différentes étapes (cf. Figure 4.5).

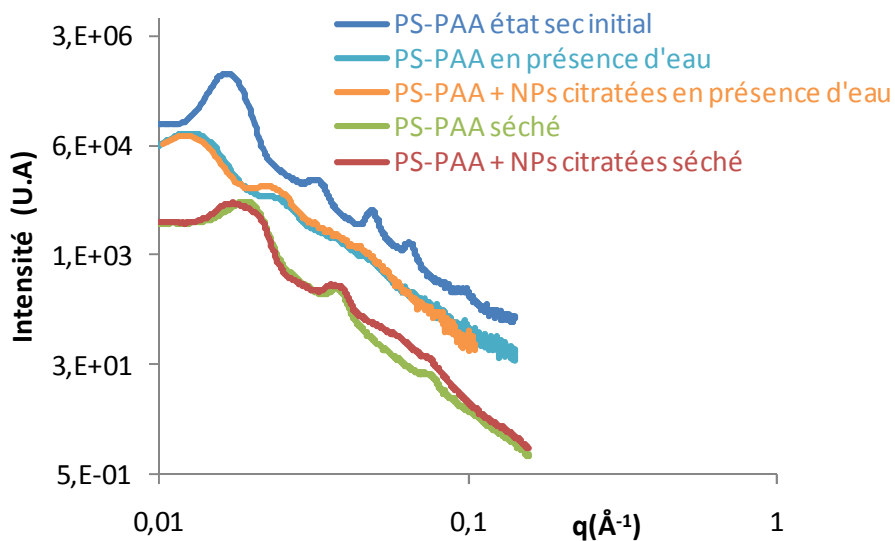


Figure 4.5. Spectres DXPA du PS-PAA état sec initial (bleu foncé), en présence d'eau (bleu clair) et séché (vert), du nanocomposite PS-PAA + NPs citratées en présence d'eau (orange) et séché (rouge) pour $m(\text{or}/\text{copo}) = 2,6 \cdot 10^{-3}$

Tous les nanocomposites étudiés présentent une morphologie lamellaire avec la présence au minimum des deux premiers pics de Bragg q_0 et q_2 . On constate que les spectres du copolymère dibloc PS-PAA en présence d'eau avec ou sans particules citratées (courbe orange et bleue claire respectivement) sont équivalents. La structure lamellaire du PS-PAA a bien été conservée en présence des nanoparticules d'or en milieu aqueux. Le nanocomposite séché (courbe rouge de la Figure 4.5) est étudié plus précisément ci-dessous.

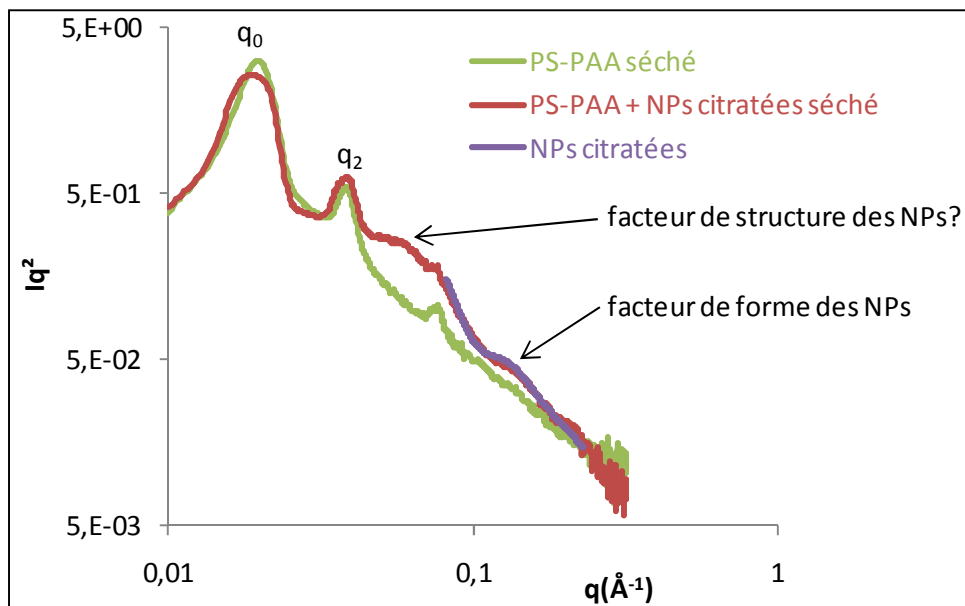


Figure 4.6. Spectres DXPA du PS-PAA séché (vert), des NPs citratées (violet) et du nanocomposite PS-PAA + NPs séché pour $m(\text{or}/\text{copo})=2,6 \cdot 10^{-3}$ (rouge)

- La présence des deux premiers pics de Bragg q_0 et q_2 sur le spectre DXPA du film massif nanocomposite (cf. courbe rouge de la Figure 4.6) confirme le fait que l'échantillon a gardé une morphologie lamellaire à la fin du processus. En comparaison avec le PS-PAA séché (courbe verte), les pics lamellaires du nanocomposite séché (courbe rouge) sont très légèrement décalés vers les petits vecteurs d'onde, c'est-à-dire vers des tailles caractéristiques plus grandes. Ce léger décalage est en accord avec le fait d'avoir incorporé des nanoparticules d'or dans les blocs PAA. En effet, la présence d'un grand nombre de nanoparticules peut induire le gonflement des domaines de PAA et augmenter par conséquent la période lamellaire.

- On observe également sur la courbe rouge de la Figure 4.6 une bosse qu'on peut attribuer au facteur de forme des nanoparticules citratées. Elle est identique au signal obtenu avec la suspension aqueuse de nanoparticules d'or citratées (cf. Chapitre 3.1.1.3.1). La présence du facteur de forme des particules signifie que les particules d'or citratées ont bien été incorporées dans le nanocomposite séché, par la méthode post-incorporation.

- Une petite bosse est également visible vers $0,057 \text{ \AA}^{-1}$. La position de ce pic ne coïncide pas avec le troisième pic q_3 de la structure lamellaire du copolymère dibloc. Il pourrait alors peut-être correspondre au pic de structure des nanoparticules d'or citratées, indiquant dans ce cas que les nanoparticules présentent une certaine organisation. D'après l'Equation 4.3, la position du pic de structure q est inversement proportionnelle à la distance moyenne centre à centre d_{c-c} entre deux nanoparticules.

Equation 4.3.
$$d_{c-c} = \frac{2\pi}{q}$$

On trouve dans ce cas une distance moyenne centre à centre d_{c-c} entre particules proche de 11nm. Sachant que le diamètre moyen D des nanoparticules citratées vaut environ 10,8 nm, cela signifie que les nanoparticules sont en contact.

Bien que la diffusion des rayons X aux petits angles nous informe sur le fait que des nanoparticules d'or citratées ont bien été incorporées dans le nanocomposite final séché, cette technique expérimentale ne permet pas de quantifier le nombre de nanoparticules incorporées. Afin d'étudier la distribution des nanoparticules d'or citratées dans le volume du nanocomposite, l'échantillon est étudié par microscopie électronique à transmission. Pour cela, il faut réaliser des coupes ultraminces du nanocomposite massif PS-PAA + NPs citratées séché (cf. Chapitre 2.1.1.2) qu'on observe ensuite par microscopie électronique à transmission. Il faut noter qu'il n'a été possible d'obtenir que quelques coupes ultrafines de ce type d'échantillons nanocomposites PS-PAA/NPs d'or. En effet, lorsque les coupes ultraminces sont réalisées par ultramicrotomie, elles glissent sur l'eau et sont ensuite récupérées sur des grilles de microscopie (cf. Figure 4.7). Cette manipulation est facilement réalisable si le matériau à couper est hydrophobe. Au contraire, lorsque le matériau est hydrophile, cette opération devient plus difficile car les coupes se dissolvent au contact de l'eau. C'est le cas du PS-PAA car l'acide acrylique est très hydrophile. Nous avons aussi observé que les coupes ultraminces se dissolvent encore plus vite quand le copolymère a été imprégné de nanoparticules d'or.



Figure 4.7. Photographie de coupes ultraminces glissant sur l'eau

D'après les quelques clichés MET (cf. Figure 4.8), l'échantillon présente des zones hétérogènes. Dans certaines zones, très peu de particules d'or ont été incorporées contrairement à d'autres zones où des particules en grand nombre ont été introduites dans les lamelles du copolymère.

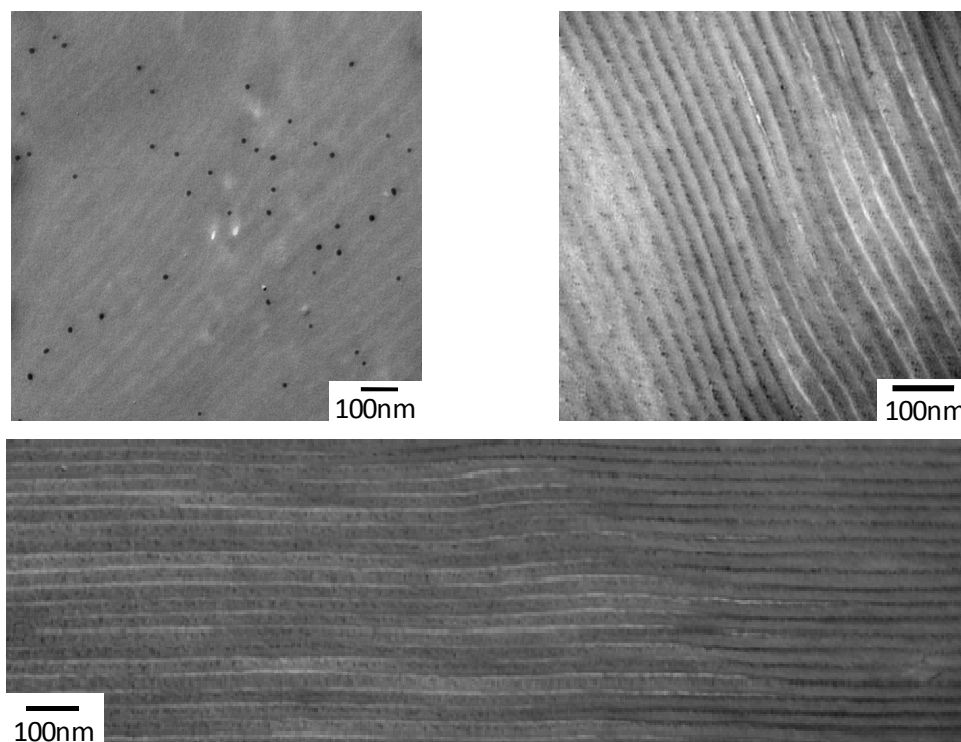


Figure 4.8. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée du nanocomposite PS-PAA + NPs citratées séché

Les nanoparticules d'or citratées se situent dans les domaines PAA du PS-PAA, d'après les valeurs de densité électronique des deux blocs (cf. Tableau 2.1). Quelles que soient les zones observées, il n'y a pas d'agrégation entre les nanoparticules. Dans les zones peu denses en particules, le diamètre des particules est égal à celui des particules en suspension, à savoir $D=8$ nm. Cependant, dans les zones denses en particules, le diamètre des nanoparticules d'or incorporées dans les lamelles de PAA du copolymère semble inférieur à celui des nanoparticules en suspension. On peut supposer qu'il y a une sélection par la taille des nanoparticules introduites dans les domaines PAA, et que les nanoparticules plus grosses ne pénètrent pas dans la structure lamellaire.

La microscopie électronique à transmission et la diffusion des rayons X aux petits angles permettent d'avoir des informations complémentaires, respectivement locales et globales. Les différentes observations faites d'après les clichés MET de la Figure 4.8 révèlent que le nanocomposite massif présente des zones inhomogènes à l'échelle nanométrique. Pour étudier l'homogénéité du nanocomposite PS-PAA + NPs citratées séché à plus grande échelle, des mesures de DXPA sont réalisées à différents endroits de l'échantillon. Les spectres obtenus sont tous identiques, ce qui signifie que l'échantillon est homogène à l'échelle de la taille du faisceau de la source des rayons X,

c'est-à-dire sur plusieurs centaines de micromètres. On peut en conclure que le nanocomposite est homogène à grande échelle mais présente des zones hétérogènes à petite échelle.

D'autres nanocomposites massifs PS-PAA + NPs d'or citratées sont formulés pour différentes concentrations en or. La Figure 4.9 illustre l'évolution des spectres DXPA de ces nanocomposites séchés, pour différentes fractions volumiques en or de la suspension aqueuse dans laquelle est plongé le film macroscopique pré-ordonné de PS-PAA. Le décalage du premier pic lamellaire va dans le sens d'une légère augmentation de la période lamellaire, qu'on peut attribuer au volume occupé par les particules d'or introduites au sein des lamelles PAA. L'augmentation de l'amplitude du facteur de forme des nanoparticules d'or citratées indique une augmentation de la quantité introduite dans l'échantillon, que les particules soient au sein des lamelles ou dans des zones de défauts. On peut donc supposer qu'on a un certain contrôle sur la quantité de particules incorporées dans le nanocomposite. L'évolution du facteur de structure des particules suggère une évolution de l'organisation des particules, mais la position de la bosse de corrélation est difficile à déterminer clairement et son évolution n'a pas pu être analysée quantitativement.

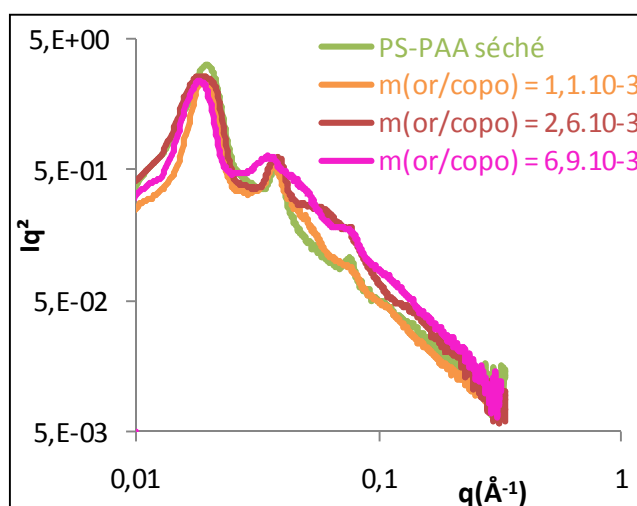


Figure 4.9. Spectres DXPA de nanocomposites PS-PAA + NPs séchés de différentes concentrations en or

1.2.2. Étude optique

Le nanocomposite massif étudié précédemment est caractérisé optiquement par microspectrophotométrie. Il faut souligner que cette technique expérimentale est généralement utilisée pour des films minces, plans et homogènes (cf. Chapitre 2.1.4.2). Ici, nous étudions un film massif millimétrique, mis en forme comme décrit sur la Figure 4.4, et qui n'a pas la même épaisseur en tout point. Les mesures optiques réalisées sur les nanocomposites massifs sont donc relatives. De plus, le témoin est réalisé avec un film massif de copolymère dibloc PS-PAA séché, dont l'épaisseur est différente de celle du nanocomposite étudié. Toutefois, nous cherchons à mettre en évidence

avec cette technique expérimentale si le nanocomposite massif présente une résonance plasmonique.

Le nanocomposite massif PS-PAA + NPs citratées séché est analysé en transmission avec un faisceau carré de dimension $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et présente une résonance plasmonique dû à la présence des nanoparticules citratées (cf. courbe rouge de la Figure 4.10). Le pic plasmonique du nanocomposite massif est large et se situe vers 548nm, contrairement aux particules d'or citratées en suspension dans l'eau dont la résonance se situe autour de 520 nm (cf. courbe violette de la Figure 4.10).

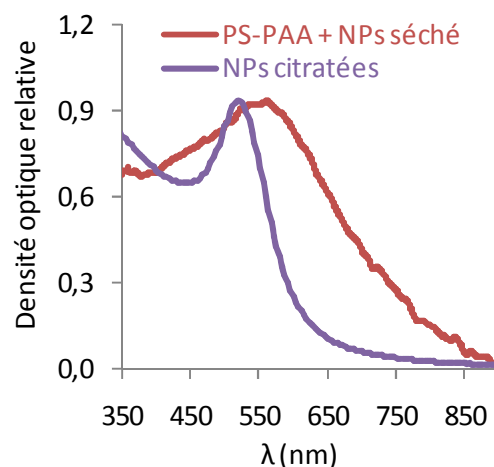


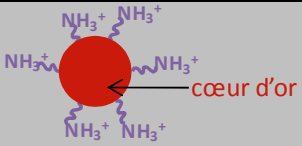
Figure 4.10. Densité optique relative d'une suspension de NPs citratées (violet) et du film PS-PAA/NPs citratées séché (rouge)

Pour rappel, la forme, l'intensité et la position du pic plasmonique dépendent du milieu environnant, du nombre, forme et taille des nanoparticules d'or (cf. Chapitre 1.II.3.3). Le décalage de la position du pic plasmonique peut s'expliquer en partie par le changement de milieu environnant des nanoparticules. L'indice du milieu environnant est égal à 1,33 ou 1,5 lorsque les particules d'or citratées sont dispersées respectivement dans l'eau ou de l'acide acrylique. D'après l'Equation 3.11 (cf. Chapitre 3.I.1.3.2), ce changement de milieu environnant décale le pic plasmonique de 520 à 531 nm. Or, le décalage observé est plus important. On peut l'attribuer à des couplages entre les nanoparticules. En effet, la proximité entre les objets métalliques génère des couplages entre les nanoparticules, ce qui a pour conséquence de déplacer le pic plasmonique vers les grandes longueurs d'onde et de l'élargir. On cherche à formuler des composites nanostructurés denses en particules d'or. Il existe dans de tels systèmes des effets de couplage entre les nanoparticules. On étudiera et analysera plus précisément dans le chapitre 5 les réponses optiques et les effets de couplage par ellipsométrie spectroscopique.

I.3. Nanocomposites massifs avec nanoparticules aminées

Une seconde étude est réalisée avec des nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) aminées, dont la synthèse et la caractérisation sont détaillées dans le chapitre 3.I.2 (cf. Tableau 4.3).

Tableau 4.3. Caractéristiques des nanoparticules d'or aminées

| Nanoparticules d'or | Représentation | Diamètre | Propriétés optiques |
|-----------------------------|---|---|---|
| aminées en milieu aqueux |  | $D_{DXPA}=4,7\pm 0,8\text{nm}$ $D_{MET}=4,6\pm 0,7\text{nm}$ | $\lambda_{\text{max}}=520\text{nm}$ $\Gamma_c=1,42\text{nm}$ |

Ces nanoparticules d'or aminées ont des interactions inverses de celles des particules citratées vis-à-vis de l'acide acrylique. À bas pH, il n'y a pas d'interaction forte entre les groupements amine (des particules d'or) et les groupements acide carboxylique (du copolymère dibloc PS-PAA), contrairement à haut pH où il y a des interactions électrostatiques fortes entre les particules et les ions carboxylates des blocs PAA, qui sont alors porteurs de charges opposées (cf. Figure 4.11).

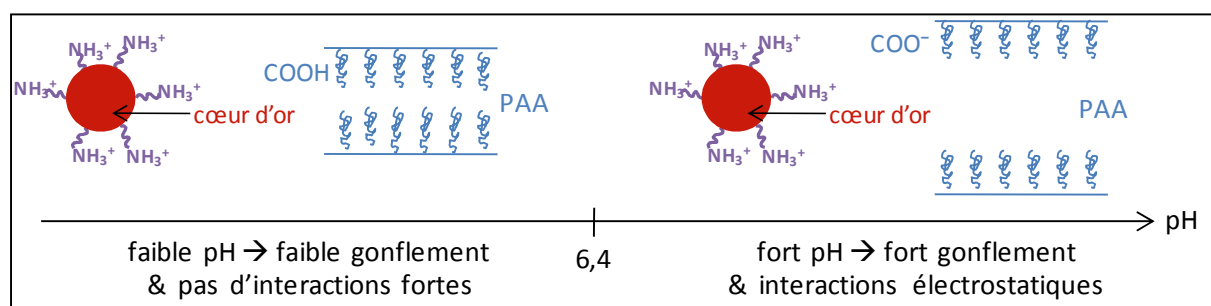


Figure 4.11. Schéma représentant les interactions entre le PAA et les NPs d'or aminées en fonction du pH

Deux nanocomposites massifs PS-PAA + NPs d'or aminées sont formulés selon le schéma de la Figure 4.4 pour des pH de 7,3 et 12,2. Cependant, les études structurales et optiques ne montrent aucune différence entre les deux pH. Dans la suite, nous détaillons uniquement les résultats obtenus pour le nanocomposite massif de pH 7,3.

1.3.1. Étude structurale

Le nanocomposite massif séché PS-PAA + NPs d'or aminées est étudié par DXPA. D'après la Figure 4.12, on observe la présence des deux premiers pics de Bragg q_0 et q_2 , le nanocomposite final a conservé sa structure lamellaire. Le spectre DXPA présente également un pic de facteur de structure et une bosse correspondant au facteur de forme des nanoparticules, ce qui confirme la présence des particules dans le nanocomposite. La bosse du facteur de forme des nanoparticules du nanocomposite massif se superpose à celle observée pour les nanoparticules d'or en suspension dans l'eau (cf. Figure 3.10). Les nanoparticules d'or aminées ont bien été incorporées dans le nanocomposite séché final, via la méthode de post-incorporation.

Le pic de structure des nanoparticules est fortement marqué sur la courbe rouge de la Figure 4.12. Il se situe à $0,09 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance moyenne centre à centre d_{c-c} entre les nanoparticules de 7,0 nm d'après l'Equation 4.3. Le diamètre moyen D des nanoparticules aminées étant de 4,6 nm (cf. Chapitre 3.1.2.2.1 et Tableau 4.3), on constate alors que la distance centre à centre d_{c-c} entre deux nanoparticules est inférieure à deux fois le rayon moyen R des particules, ce qui signifie que les nanoparticules sont agrégées dans le film massif. Ces agrégats de nanoparticules sont probablement dus au fait que les nanoparticules ont une attraction trop forte avec le polymère.

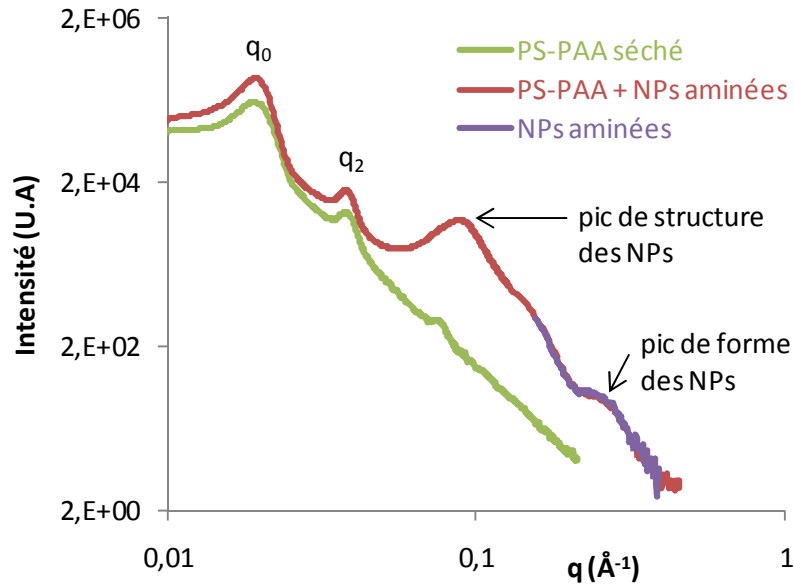


Figure 4.12. Spectres DXPA du PS-PAA séché (vert), des NPs aminées (violet) et du nanocomposite PS-PAA + NPs aminées séché (rouge)

Conclusion sur la stratégie de post-incorporation : Grâce à la méthodologie de post-incorporation basée sur les propriétés d'amphiphilicité du PS-PAA, des nanocomposites de morphologie lamellaire ont été obtenus avec des nanoparticules introduites sélectivement dans les phases ordonnées de PAA. Pour les nanoparticules d'or citratées, le nanocomposite de structure lamellaire présente des zones denses en or. Il serait intéressant de jouer sur le pH de la suspension en nanoparticules d'or pour augmenter le gonflement des domaines de PAA et optimiser les interactions entre les blocs de PAA et les nanoparticules d'or. C'est ce qui a été tenté en choisissant des nanoparticules dont la surface comporte des groupements amine. Cependant, dans ce cas, les nanoparticules s'agrègent, probablement parce qu'elles ont une attraction trop forte avec le polymère. La stratégie de post-incorporation présente l'avantage d'obtenir des films nanocomposites massifs anisotropes et plasmoniques. Cependant, il est difficile de quantifier et de contrôler complètement la quantité de nanoparticules d'or introduites dans la matrice copolymère. Par ailleurs, la réalisation de coupes ultraminces est délicate pour ces systèmes, et ils ne peuvent par conséquent être étudiés systématiquement par microscopie électronique à transmission. Un autre inconvénient vient de la

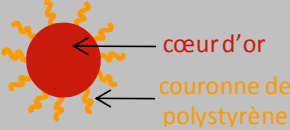
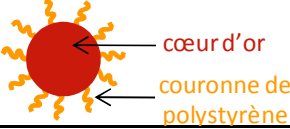
difficulté à générer des films minces alignés de PS-PAA : il se trouve que ces systèmes sont dégradés à haute température, ce qui empêche l'utilisation de recuit thermique. D'autres stratégies d'incorporation sont alors étudiées, comme l'incorporation directe ou la synthèse in situ de nanoparticules d'or.

II. Incorporation directe de nanoparticules d'or via un solvant neutre

II.1. Mise en forme des nanocomposites massifs

Dans notre étude, on utilise le copolymère dibloc symétrique poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle) PS-PMMA et des nanoparticules d'or AuPS stabilisées par des chaînes de polystyrène. Les particules notées AuPS-1 et AuPS-2 sont issues de synthèse différente et ont été caractérisées dans le Chapitre 3.II (cf. Tableau 4.4).

Tableau 4.4. Caractéristiques des nanoparticules d'or AuPS-1 et AuPS-2

| Nanoparticules d'or | Représentation | Diamètre | Propriétés optiques |
|-----------------------------|---|---|---|
| AuPS-1 solvant organique |  | $D_{DXPA}=5,9\pm 1,1\text{nm}$ $D_{MET}=6,0\pm 1,1\text{nm}$ | $\lambda_{\max}=528\text{nm}$ $\Gamma_c=1,92\text{nm}$ |
| AuPS-2 solvant organique |  | $D_{DXPA}=5,2\pm 1,0\text{nm}$ $D_{MET}=6,5\pm 1,4\text{nm}$ | $\lambda_{\max}=528\text{nm}$ $\Gamma_c=3,69\text{nm}$ |

Le principe de l'incorporation directe consiste à mélanger dans un solvant commun et neutre le copolymère dibloc symétrique poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle) PS-PMMA et les nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes de polystyrène (cf. Figure 4.13).

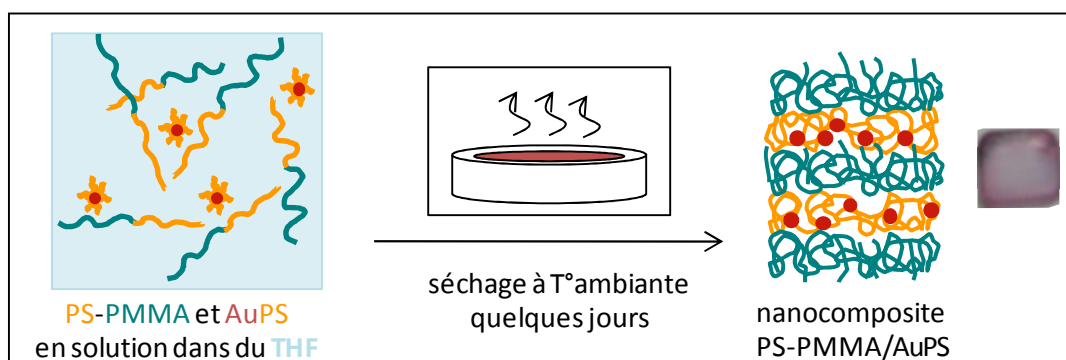


Figure 4.13. Schéma représentant la mise en forme d'un nanocomposite PS-PMMA/AuPS

Lors du séchage lent à température ambiante de la solution contenant le copolymère et les particules, les nanoparticules d'or vont par affinité chimique se localiser préférentiellement dans les blocs PS du PS-PMMA. La mise en forme d'un nanocomposites massif PS-PMMA/AuPS par incorporation directe de nanoparticules d'or via un solvant neutre est schématisée sur la Figure 4.13.

Des nanocomposites PS-PMMA/AuPS sont formulés dans du tétrahydrofurane (THF) avec une fraction massique de copolymère de 10 % en solution (cf. Equation 4.4). La fraction volumique en or dans le matériau final sec $f_v(\text{Au})$ est déterminée selon l'Equation 4.5, en tenant compte du volume occupé par les chaînes de polystyrène, qui stabilisent les nanoparticules d'or. Ce volume a été déterminé par spectrophotométrie au chapitre 3.II.1.2.2.

Equation 4.4
$$f_m(\text{PS} - \text{PMMA}) = \frac{m_{\text{PS-PMMA}}}{m_{\text{PS-PMMA}} + m_{\text{AuPS}} + m_{\text{THF}}}$$

Equation 4.5.
$$f_v(\text{Au}) = \frac{v_{\text{Au}}}{v_{\text{Au}} + v_{\text{PS}} + v_{\text{PS-PMMA}}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{d_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{d_{\text{Au}}} + \frac{m_{\text{PS}}}{d_{\text{PS}}} + \frac{m_{\text{PS-PMMA}}}{d_{\text{PS-PMMA}}}}$$

II.2. Caractérisation

Ces nanocomposites massifs PS-PMMA/AuPS sont caractérisés par diffusion des rayons X aux petits et grands angles et microscopie électronique à transmission. La courbe rouge de la Figure 4.14 représente le spectre DXPA d'un film nanocomposite massif PS-PMMA(6)/AuPS-1 avec $f_m(\text{PS-PMMA})=10\%$ et $f_v(\text{Au})=0,11\%$.

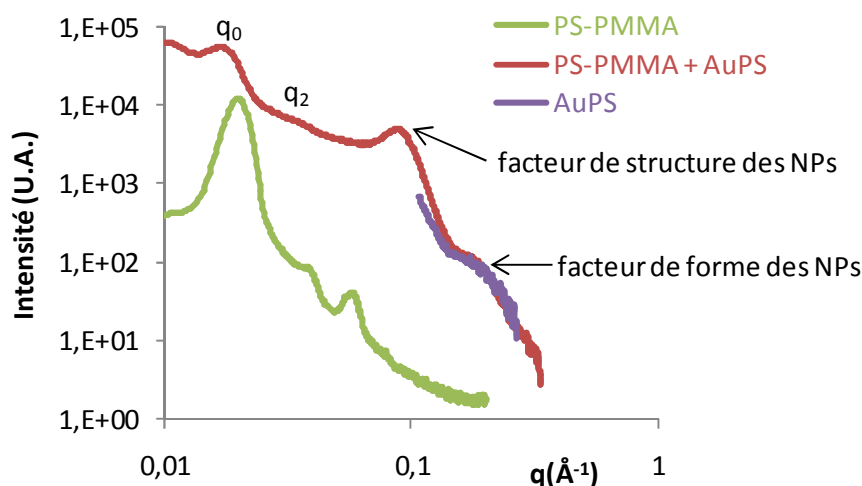


Figure 4.14. Spectres DXPA du PS-PMMA(6) (vert), du nanocomposite séché PS-PMMA(6)/AuPS-1 avec $f_v(\text{Au})=0,11\%$ (rouge) et des nanoparticules d'or AuPS (violet)

On observe les deux premiers pics de Bragg q_0 et q_2 , ce qui signifie que le nanocomposite a une morphologie lamellaire. Quant aux facteurs de forme et de structure des nanoparticules, ils

témoignent de la présence et d'une certaine organisation des nanoparticules dans le nanocomposite. La bosse du facteur de forme des nanoparticules dans le nanocomposite massif correspond au signal obtenu pour la suspension des nanoparticules d'or AuPS-1 dans du THF (courbe violette). Le signal de facteur de structure des nanoparticules est situé à $0,093 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance moyenne d_{c-c} entre deux nanoparticules AuPS de 6,7 nm d'après l'Equation 4.3. Les particules hybrides AuPS-1 ont un diamètre moyen de 7,1 nm d'après l'étude réalisée au chapitre 3.II.1.2.2, ce qui signifie que les nanoparticules d'or sont en contact. Cela est probablement dû à la présence de quelques agrégats dans le film, qui dominent le signal mais sont minoritaires d'après les observations locales faites d'après les clichés de MET (cf. Chapitre 4.II.3).

On note également que les pics de Bragg de la structure lamellaire du nanocomposite sont nettement décalés vers les petits vecteurs d'onde par rapport au copolymère PS-PMMA seul ; la période lamellaire du nanocomposite ($d_0=34,6 \text{ nm}$) est supérieure à celle du copolymère seul ($d_0=31,0 \text{ nm}$). Une explication plausible de l'augmentation de la période lamellaire consiste à considérer que les nanoparticules d'or ont été incorporées dans les domaines PS du PS-PMMA, ce qui a fait gonfler les domaines de PS. En faisant l'hypothèse que ce décalage est entièrement attribuable au volume occupé par les nanoparticules introduites dans les lamelles de PS (cf. Equation 4.6 et Equation 4.7), et que l'augmentation de l'épaisseur des domaines PS résultante est homogène dans l'échantillon, on trouve une fraction volumique en or dans l'échantillon de $f_v(\text{Au})=0,075$. La quantité de nanoparticules introduites lors de la préparation de l'échantillon correspond à une fraction $f_v(\text{Au})=0,0011$, ce qui est nettement inférieur. On en conclut alors que la répartition des nanoparticules dans le nanocomposite n'est pas homogène.

Equation 4.6.
$$V_{\text{copolymère}} = d_0 \cdot S \text{ et } V_{\text{nanocomposite}} = V_{\text{copolymère}} + V_{\text{or}} = d_1 \cdot S$$

Equation 4.7.
$$\frac{V_{\text{copo}}}{V_{\text{copo}}+V_{\text{or}}} = \frac{d_0}{d_1} = f_v(\text{copo}) = 1 - f_v(\text{or}) \text{ et } f_v(\text{or}) = \frac{d_1-d_0}{d_1}$$

II.3. Influence de la fraction volumique en or

On s'intéresse dans cette partie à l'influence de la fraction volumique en or sur les propriétés structurales et optiques des nanocomposites PS-PMMA/AuPS.

La Figure 4.15 représentent les spectres DXPA des nanocomposites séchés PS-PMMA(6)/AuPS pour trois concentrations en or différentes. Pour $f_v(\text{Au})=0,05\%$, les particules utilisées sont les AuPS-1 et pour les fractions volumiques en or de 0,11% et 0,58%, il s'agit des AuPS-2 (cf. Chapitre 2.II.2). La caractérisation de chaque synthèse de nanoparticules d'or AuPS utilisées ci-dessous est représentée sur l'annexe 3.5.

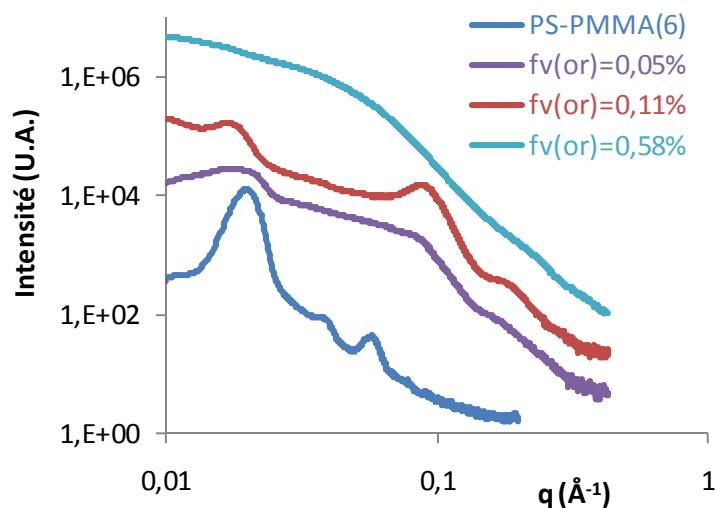


Figure 4.15. Spectres DXPA du nanocomposite séché PS-PMMA(6)/AuPS pour différentes concentrations en or

On constate sur la Figure 4.15 que le signal de diffusion des nanocomposites PS-PMMA(6)/AuPS évolue fortement avec la concentration en or. À faible concentration, on observe la présence du premier pic de Bragg q_0 de la structure lamellaire du nanocomposite ainsi que les facteurs de forme et de structure des particules d'or. Lorsque le système devient trop dense en particules, plus aucun pic n'est visible, le signal semble dominé par la diffusion des particules d'or.

Les nanocomposites PS-PMMA(6)/AuPS sont caractérisés par microscopie électronique à transmission. D'après les clichés MET de la Figure 4.16, les nanoparticules d'or sont introduites majoritairement dans les bandes foncées du copolymère, correspondant aux domaines de PS du PS-PMMA. On constate que le nombre de nanoparticules incorporées dans les domaines de PS du PS-PMMA augmente avec la fraction volumique en or. La morphologie des nanocomposites massifs est lamellaire pour les trois fractions volumiques en or mais on observe cependant que les systèmes denses en particules présentent des zones non lamellaires.

On constate également que les films massifs de nanocomposites présentent des zones inhomogènes (cf. Figure 4.16 B, C et D), ce qui confirme les observations faites en DXPA.

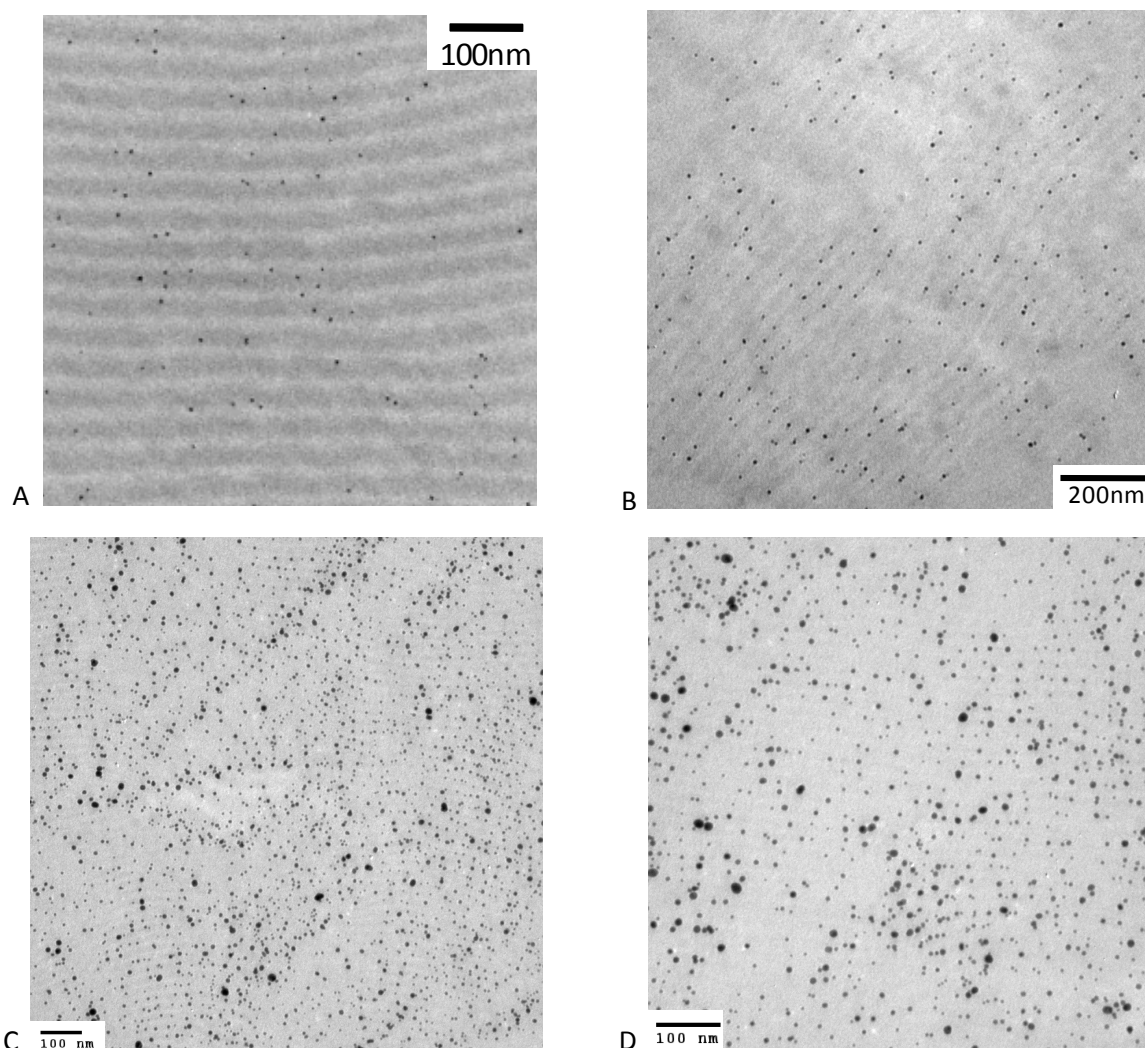


Figure 4.16. Clichés MET des nanocomposites PS-PMMA(6)/AuPS pour A : $f_v(\text{or})=0,05\%$, B,C,D : $f_v(\text{or})= 0,58\%$

Une étude similaire est réalisée avec un copolymère dibloc de plus grande masse molaire, le PS-PMMA(7) (cf. Chapitre 2.II.2). Pour le nanocomposite de fraction volumique en or de 0,05%, les particules utilisées sont les AuPS-1 et pour les fractions volumiques en or de 0,78% et 1,69%, il s'agit des particules d'or AuPS-2.

Les nanocomposites PS-PMMA(7)/AuPS sont caractérisés par MET. Tout comme pour les échantillons PS-PMMA(6)/AuPS, le nombre de nanoparticules AuPS incorporées préférentiellement dans les domaines de PS du PS-PMMA(7) augmente avec la fraction volumique en or. À faible fraction volumique en or, les nanoparticules ne forment pas d'agrégats (cf. Figure 4.18). À plus forte concentration en nanoparticules d'or (cf. Figure 4.19.A), on observe de petits agrégats de nanoparticules d'or AuPS-2. Ces agrégats peuvent être générés lors de la mise en forme du nanocomposite, du recuit thermique à 60°C lors de la préparation à l'ultramicrotomie ou bien ils se forment dès le mélange des nanoparticules d'or et du copolymère dibloc.

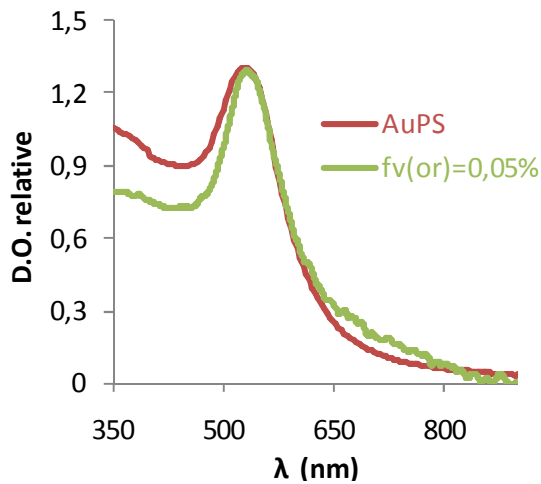


Figure 4.17. Densité optique relative du nanocomposite séché PS-PMMA(7)/AuPS-1 avec $f_v(\text{or})=0,05\%$. Les courbes ont été normalisées à 528 nm.

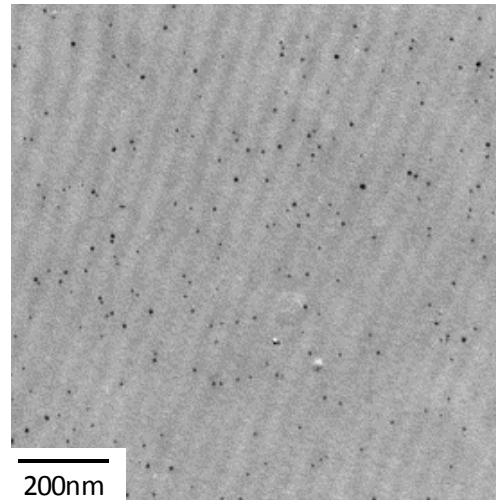


Figure 4.18. Cliché MET du nanocomposite séché PS-PMMA(7)/AuPS-1 avec $f_v(\text{or})=0,05\%$

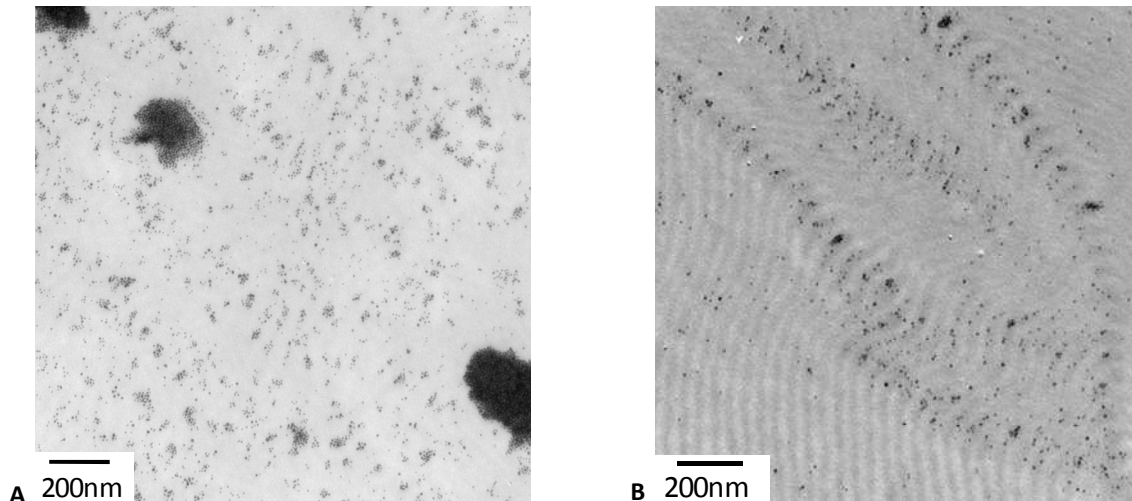


Figure 4.19. Clichés MET du nanocomposite séché PS-PMMA(7)/AuPS-2 avec $f_v(\text{or})=1,69\%$

Sur le cliché MET de la Figure 4.19.B, on remarque que les nanoparticules d'or ont tendance à se localiser dans les zones de courbure des lamelles du copolymère dibloc, pour que le système soit dans un état énergétiquement favorable. Des observations similaires ont été faites avec d'autres nanocomposites ^{6 7 8}. De plus, les nanoparticules d'or AuPS-2 ont tendance à s'agréger plus fortement que les AuPS-1, du fait de leur moins bonne stabilité.

La Figure 4.20 représente les spectres DXPA des nanocomposites massifs PS-PMMA(7)/AuPS pour différentes fractions volumiques en or. On constate la présence d'un facteur de structure des nanoparticules dont l'intensité augmente avec la fraction volumique en or, et signalée par une flèche noire. Les interactions entre les nanoparticules AuPS sont plus nombreuses lorsque la concentration en or augmente. À partir de 0,78% en or, plus aucun pic de structure lamellaire du copolymère PS-

PMMA(7) n'est visible. Pour le nanocomposite le plus dense en nanoparticules AuPS, à savoir $f_v(\text{or})=1,69\%$, des petites bosses sont présentes à partir du facteur de structure situé à $q=0,1\text{\AA}^{-1}$. La présence de ces pics secondaires du facteur de structure des nanoparticules nous informe sur le fait que les nanoparticules d'or sont organisées, bien que nous n'ayons pas identifié cette organisation. Le premier pic correspondant à la corrélation des particules donne une distance centre-à-centre de 8,6 nm, ce qui signifie que les nanoparticules d'or AuPS-2 sont en contact. Les pics successifs sont approximativement positionnés en 2, 3, 4, 5 par rapport à ce premier pic, suggérant une structure lamellaire de période égale au diamètre des particules. Une telle structure n'a pas pu être mise en évidence par ailleurs, mais on peut voir sur certains clichés MET de très gros agrégats de particules (cf. Figure 4.19.A) dont la structure ne peut être observée car ils sont trop denses, mais dans lesquels une organisation des nanoparticules est possible.

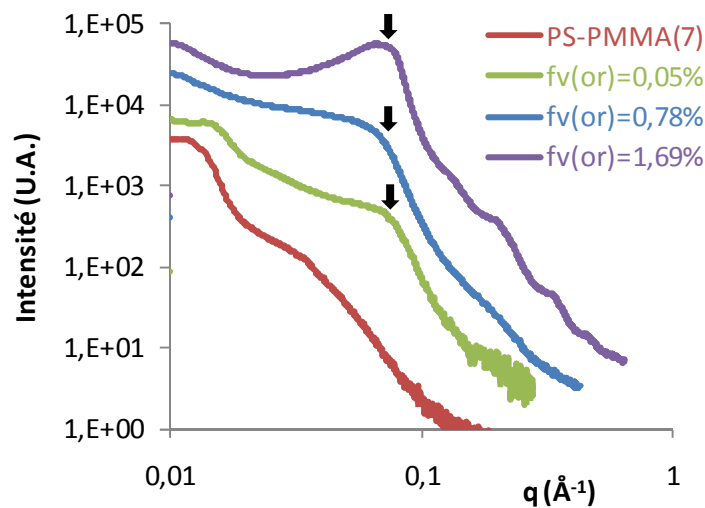


Figure 4.20. Spectres DXPA du nanocomposite séché PS-PMMA(7)/AuPS pour différentes concentrations en or

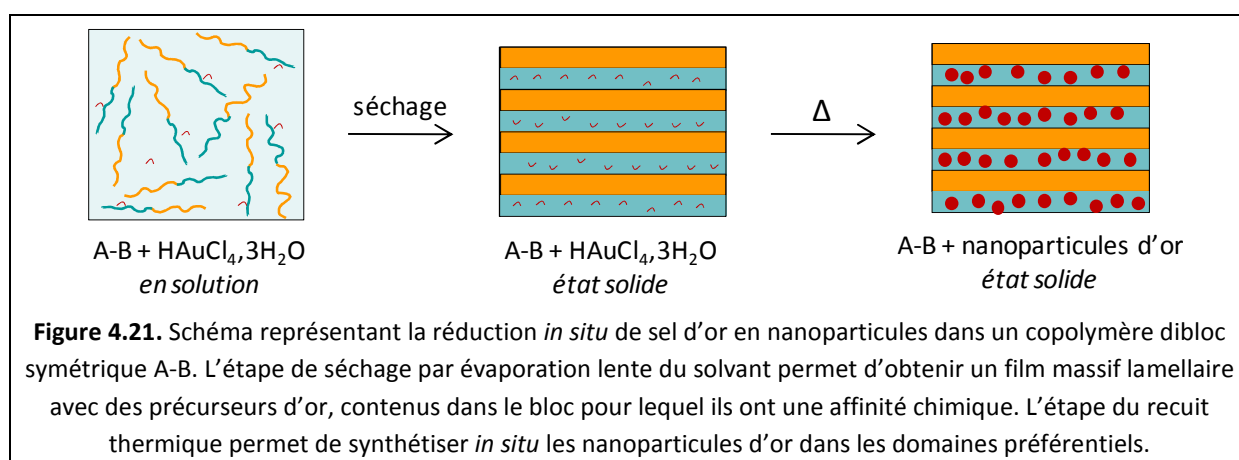
Sur la Figure 4.17, la densité optique relative du nanocomposite PS-PMMA(7)/AuPS pour la fraction volumique en or de 0,05% est représentée en vert et la courbe rouge représente les nanoparticules d'or AuPS-1 en suspension dans du THF (cf. Chapitre 3.II.1.2.3). On observe pour le nanocomposite massif un pic d'absorption à 535nm, semblable à celui des nanoparticules d'or en suspension. Puisque la densité optique relative ne présente pas d'épaule à droite du pic plasmonique, cela indique qu'il n'y a pas d'agrégats de nanoparticules dans le nanocomposite. Pour les deux autres nanocomposites massifs dont la concentration en nanoparticules est plus élevée, le matériau est tellement dense en or que la mesure de la densité optique est impossible par microspectrophotométrie : le signal est saturé car le matériau est trop absorbant et l'échantillon est épais.

Conclusion sur l'incorporation directe : Grâce à l'incorporation directe, nous avons réussi à organiser des nanoparticules d'or AuPS dans des structures lamellaires de PS-PMMA, dont nous contrôlons dans une large mesure la quantité introduite. Cependant, il est difficile d'obtenir des nanocomposites macroscopiques homogènes. Les quantités nécessaires pour obtenir des systèmes denses macroscopiques sont rédhibitoires, c'est pourquoi nous n'avons pas poussé plus loin leur étude. Cette méthodologie est finalement très prometteuse pour des échantillons en films minces (cf. Chapitre 5.II). Dans la suite du chapitre 4, nous nous consacrons à la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans une matrice de copolymère.

III. Synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans des copolymères à blocs

III.1. Mise en forme des nanocomposites massifs

La synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc symétrique A-B (cf. Figure 4.21) nécessite que l'un des blocs du copolymère puisse jouer le rôle de stabilisant, et éventuellement d'agent réducteur vis à vis de l'or.



Le sel d'or ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) est mis en solution avec le copolymère A-B dans un solvant commun. Selon l'affinité chimique du sel d'or, ce dernier peut se coordonner en solution avec l'un des blocs, le bloc B par exemple. Le sel d'or étant confiné dans les blocs B, une étape de réduction permet de synthétiser *in situ* les nanoparticules d'or au sein de ces mêmes blocs. La réduction du sel d'or en nanoparticules peut se faire en chauffant le système, en l'exposant à des irradiations (UV, gamma) ou en le mettant au contact d'un réducteur chimique.

On étudie la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or avec deux copolymères diblocs symétriques, le PS-PMMA(6) et le PS-P₂VP, dont les caractéristiques sont détaillées respectivement au Chapitre 2.II.2 et II.3. Dans notre étude, on choisit de réduire les précurseurs d'or en nanoparticules par voie thermique. Pour cela, on place les échantillons dans un four à 180°C pendant plusieurs heures sous vide.

III.2. Étude des nanocomposites massifs

III.2.1. Cas du PS-PMMA

Une première étude est réalisée avec le copolymère PS-PMMA(6). D'après la littérature^{9 10 11 12}, des nanoparticules d'or peuvent être synthétisées *in situ* dans des blocs de méthacrylate de méthyle (cf. Chapitre 1.IV.3). Expérimentalement, on fabrique des échantillons massifs en partant d'une solution du copolymère PS-PMMA de fraction massique f_m de 10 % (cf. Equation 4.8) dans 0,5mL de THF. La fraction volumique en or dans le matériau final sec $f_v(\text{Au})$ est calculée d'après l'Equation 4.9, en faisant l'hypothèse que tout le sel d'or a été réduit en nanoparticules d'or.

$$\text{Equation 4.8} \quad f_m(\text{PS} - \text{PMMA}) = \frac{m_{\text{PS-PMMA}}}{m_{\text{PS-PMMA}} + m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{THF}}}$$

$$\text{Equation 4.9} \quad f_v(\text{Au}) = \frac{v_{\text{Au}}}{v_{\text{Au}} + v_{\text{PS-PMMA}}} = \frac{m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{d_{\text{Au}}}}{m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{d_{\text{Au}}} + m_{\text{PS-PMMA}} \times \frac{1}{d_{\text{PS-PMMA}}}}$$

On définit également le nombre d'équivalents entre le sel d'or et les groupements méthacrylate selon l'Equation 4.10. Par exemple, si le nombre d'équivalents est égal à 0,1, cela signifie qu'il y a un atome d'or pour dix groupements méthacrylate.

$$\text{Equation 4.10} \quad \text{nombre d'équivalents} = \frac{n_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{MA}}}$$

Deux nanocomposites massifs PS-PMMA(6)/NPs d'or synthétisées *in situ* sont réalisés pour différentes valeurs de fraction volumique en or (cf. Tableau 4.5). Les deux nanocomposites massifs sont étudiés après recuit thermique par microscopie électronique à transmission.

Tableau 4.5. Conditions expérimentales des films massifs PS-PMMA(6)/NPs d'or synthétisées *in situ*

| | | |
|-----------------------|-------|------|
| $f_m(\text{PS-PMMA})$ | 10,5% | 9,7% |
| $f_v(\text{Au})$ | 0,1% | 0,5% |
| nombre d'équivalents | 0,02 | 0,09 |

D'après le cliché MET de la Figure 4.22, le nanocomposite massif à 0,1% en or présente une structure lamellaire. Les nanoparticules d'or synthétisées *in situ* sont sphériques, monodisperses et se situent

majoritairement dans les blocs de PMMA. D'après l'histogramme en taille représenté sur la Figure 4.23, le diamètre moyen D des nanoparticules synthétisées *in situ* vaut 18,6 nm avec un écart-type σ de 3,2 nm.

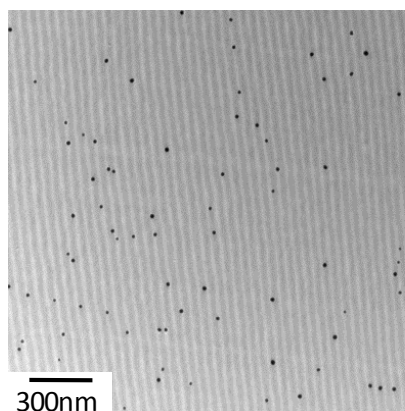


Figure 4.22. Cliché MET du nanocomposite PS-PMMA(6)/NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,1% en or après recuit thermique

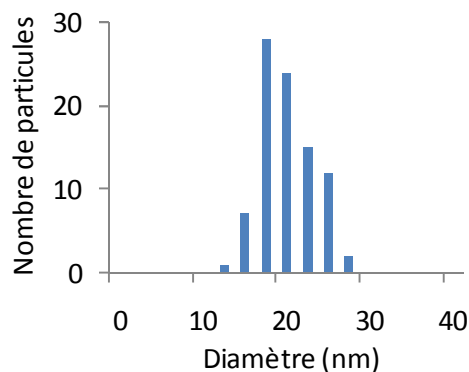


Figure 4.23. Histogramme en taille du nanocomposite PS-PMMA(6)/NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,1% en or après recuit thermique

Un film massif contenant 0,5% d'or est aussi étudié. D'après le cliché MET de la Figure 4.24, le nanocomposite macroscopique obtenu présente une morphologie autre que lamellaire. Plusieurs explications sont possibles. La synthèse *in situ* d'un grand nombre de nanoparticules d'or dans les lamelles de PMMA a pu conduire au gonflement de ces lamelles et a eu pour effet d'augmenter la courbure entre les blocs PS et PMMA. Il est également possible que la modification du PMMA liée à sa participation à la réduction de l'or, induise un changement de morphologie. Chacun de ces phénomènes conduit à des transitions de phase.

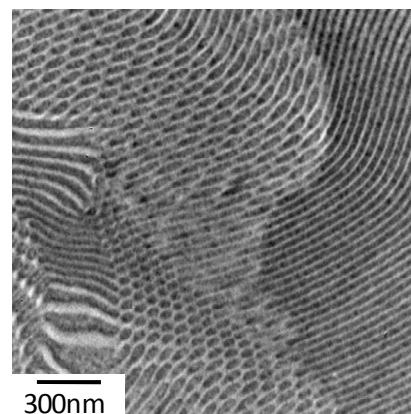


Figure 4.24. Clichés MET du nanocomposite PS-PMMA(6) et NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,5% en or après recuit thermique

III.2.2. Cas du PS-PVP

Une seconde étude est réalisée avec un meilleur complexant pour l'or que le groupement méthacrylate, le groupement amine. Ce travail a été réalisé avec Cyril Chomette, stagiaire Master 1 (2011).

La synthèse *in situ* des nanoparticules d'or est réalisée avec le copolymère dibloc poly(styrène)-poly(vinyle pyridine) PS-P₂VP, de période lamellaire du PS-P₂VP de 75 nm (cf. Chapitre 2.II.3). D'après

la littérature¹³, l'amine, qui est un groupement fonctionnel du bloc pyridine, est un bon ligand pour l'or et participe également à la réduction. Le processus est représenté sur la Figure 4.25. Le copolymère dibloc PS-P₂VP est mélangé en solution dans du THF avec de l'acide tétrachloroaurique pour former le complexe PS-(P₂VP/HAuCl₄). Les groupes pyridines sont protonés et l'anion chlorure d'or se coordonne à la pyridine chargée positivement. Le bloc P₂VP se charge avec le précurseur d'or (pour un rapport 1 :1 sur la Figure 4.25). Après réduction, les atomes d'or s'agrègent pour former des nanoparticules métalliques^{14 15}.

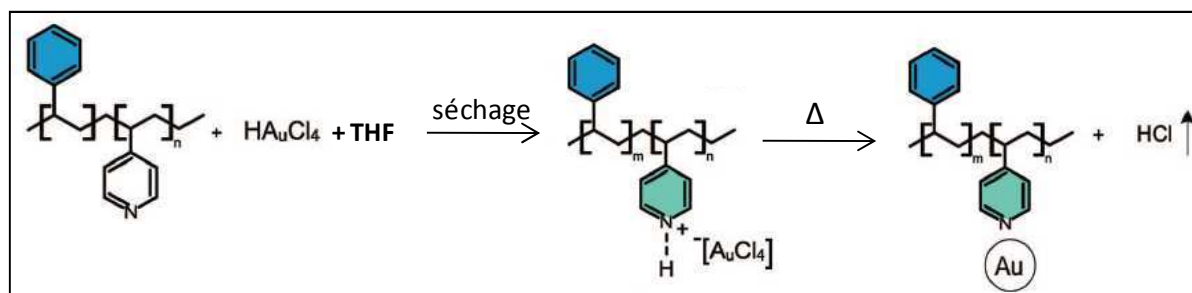


Figure 4.25. Schéma représentant la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans du PS-P₄VP¹⁴

Expérimentalement, la fraction massique du copolymère $f_m(\text{PS-P}_2\text{VP})$ dans la solution initiale est fixée à 10 % massique dans un volume de solvant (THF) à 0,5 mL. Le nombre d'équivalents entre le sel d'or et les groupements pyridine est également calculé selon l'Equation 4.11.

Equation 4.11
$$\text{nombre d'équivalents} = \frac{n_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{P}_2\text{VP}}}$$

Des nanocomposites massifs PS-P₂VP/NPs d'or synthétisés *in situ* sont réalisés pour trois différentes fractions volumiques en or (cf. Tableau 4.6).

Tableau 4.6. Conditions expérimentales des films massifs PS-P₂VP/NPs d'or synthétisés *in situ*

| | | | |
|-------------------------------|-------|------|-------|
| $f_m(\text{PS-P}_2\text{VP})$ | 10,0% | 9,7% | 10,2% |
| $f_v(\text{Au})$ | 0,4% | 0,9% | 2,3% |
| nombre d'équivalents | 0,1 | 0,19 | 0,5 |

Un premier nanocomposite massif est réalisé avec une fraction volumique en or de 0,4%, soit un nombre d'équivalents de 0,1. Lors du mélange en solution des produits, on constate que la solution est plus visqueuse que la solution de copolymère seul, ce qu'on interprète comme dû à l'existence du complexe entre le sel d'or et l'amine du bloc P₂VP du copolymère dibloc. Après évaporation lente du solvant à température ambiante, comme schématisé sur la Figure 4.21 et la Figure 4.25, le nanocomposite massif est analysé structurellement et optiquement avant recuit thermique.

Des coupes ultramicrotomées du film massif avant recuit thermique sont réalisées et analysées par microscopie électronique à transmission. D'après les clichés MET de la Figure 4.26, l'échantillon est homogène et présente des domaines lamellaires qui s'étendent sur plusieurs micromètres.

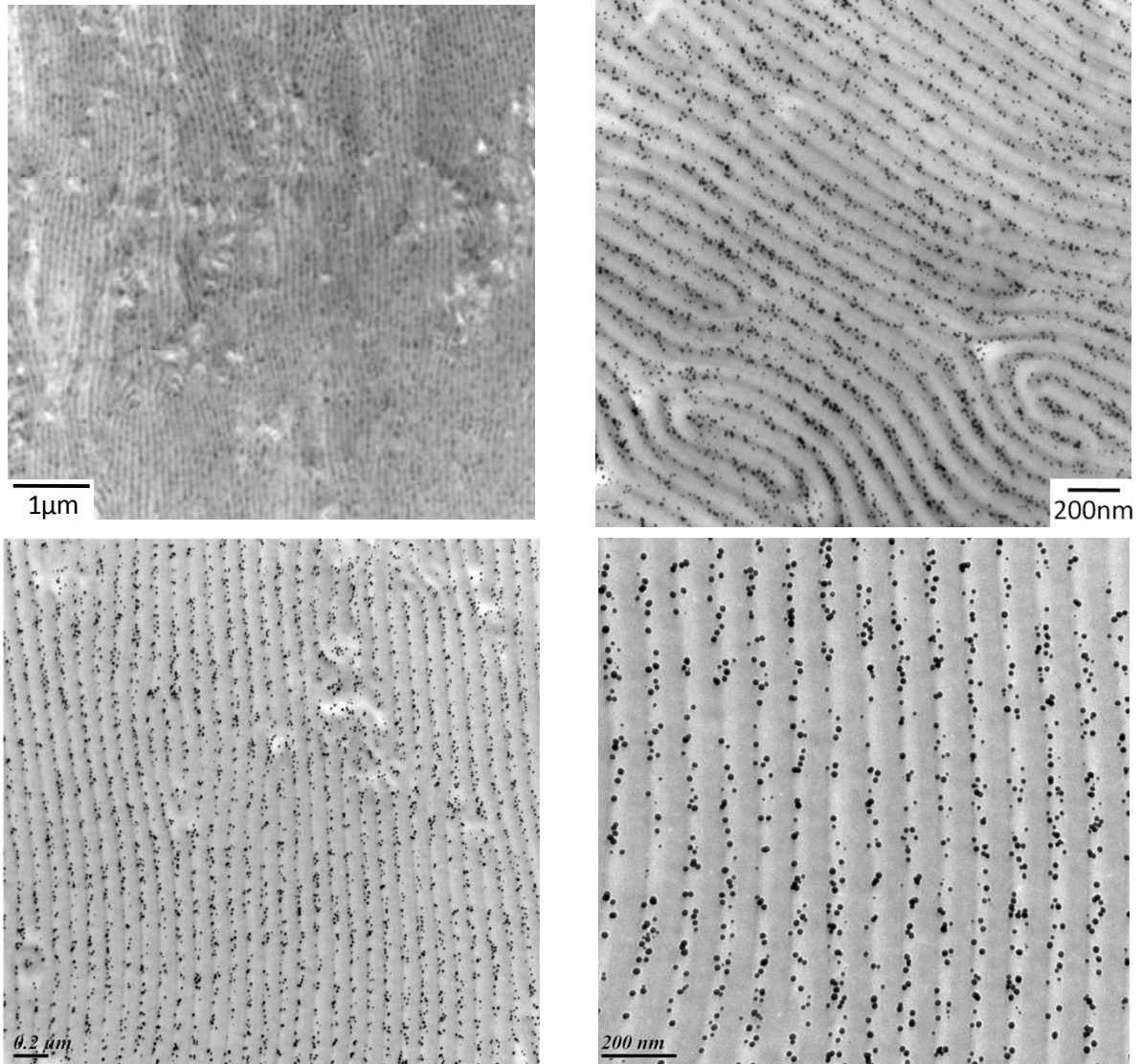


Figure 4.26. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée du nanocomposite PS-P₂VP et précurseurs d'or avant recuit pour 0,1 équivalent

On observe qu'un grand nombre de nanoparticules d'or sphériques et monodisperses sont situées exclusivement dans les domaines foncés du copolymère, correspondant aux domaines de P₂VP du PS-P₂VP. D'après l'histogramme en taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ*, leur diamètre moyen D vaut 12,9 nm avec un écart-type moyen σ de 3,0 nm (cf. Figure 4.27).

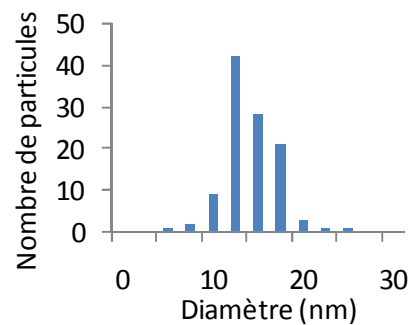


Figure 4.27. Histogramme en taille des NPs d'or obtenu avant recuit à 0,1éq

La présence de nanoparticules à cette étape de la mise en forme du nanocomposite massif est étonnante, car cela signifie que la synthèse *in situ* des nanoparticules d'or a déjà commencé, avant même l'étape de recuit thermique. La réduction des précurseurs d'or en nanoparticules se fait par température, exposition à des radiations ou en contact d'un réducteur chimique. Plusieurs explications plausibles peuvent expliquer la présence de nanoparticules à cette étape de la formulation. La première est que la réduction des nanoparticules commence dès le mélange des réactifs et se poursuit lors de l'évaporation du solvant, et ce même à température ambiante. En effet, d'après la littérature¹³, l'amine peut participer à la réduction du sel d'or. Une autre explication peut être liée à la préparation de l'échantillon pour l'ultramicrotomie. En effet, l'échantillon a été inclus dans une résine et cuit à 60°C pendant 72 heures, ce qui a pu suffire pour commencer la réduction des précurseurs en nanoparticules d'or.

On réalise, sur ce même film massif, un recuit thermique à 180°C pendant 2 heures sous vide et on l'analyse structurellement par microscopie électronique à transmission (cf. Figure 4.28). On remarque qu'après le recuit thermique à 180°C pendant deux heures, les nanoparticules sont identiques à celles obtenues avant recuit thermique (cf. Figure 4.26). Il n'y a donc pas eu d'évolution de la forme ou de la taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP avec le recuit thermique. On constate également sur la Figure 4.28 que la morphologie du nanocomposite massif n'est plus lamellaire, c'est une structure micro-séparée de phase et de morphologie désordonnée. Cette transition morphologique est probablement liée à la présence d'un grand nombre de nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans les domaines P₂VP après recuit thermique. En effet, une plus grande quantité de nanoparticules incorporées dans les domaines de P₂VP entraîne un gonflement de ces domaines, et ce gonflement engendre une transition morphologique d'une phase lamellaire vers une phase ayant des interfaces courbées (cf. Chapitre 1.IV.3). Ce résultat est en accord avec la littérature^{13 14}.

L'étude optique de cet échantillon est réalisée par microspectrophotométrie avant et après recuit thermique. Comme expliqué précédemment (cf. Chapitre 4.I.2.2), on mesure la densité optique relative puisque le film analysé est macroscopique. On constate sur la Figure 4.29 la présence d'un pic plasmonique avant et après recuit thermique, confirmant la présence de nanoparticules d'or dans le nanocomposite massif aux deux étapes. Cette observation confirme que la synthèse *in situ* des nanoparticules a commencé dès le mélange du copolymère dibloc et des précurseurs. La résonance plasmonique se situe respectivement à 548 nm et 620 nm avant et après recuit thermique. On suppose qu'après le recuit thermique, tout le sel d'or a été réduit en nanoparticules. Par conséquent, le nombre de nanoparticules d'or au sein de l'échantillon a augmenté et l'augmentation des couplages entre particules induit probablement le décalage de la résonance plasmonique.

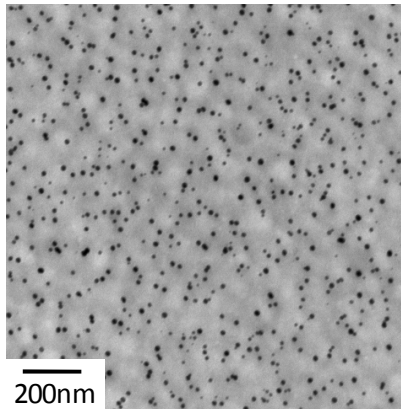


Figure 4.28. Cliché MET du nanocomposite PS-P₂VP/NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,1éq après recuit

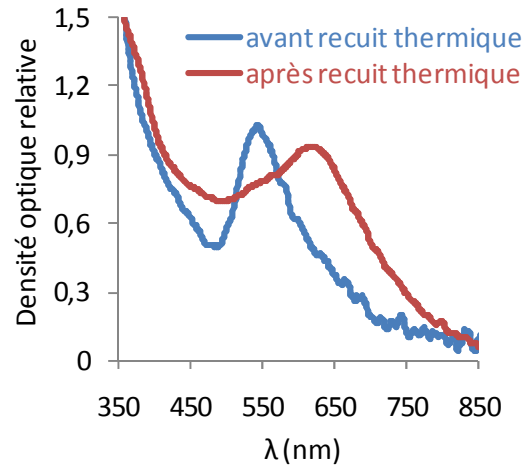


Figure 4.29. Densité optique relative du film PS-P₂VP/NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,1 éq

Deux autres nanocomposites massifs sont formulés en augmentant la fraction volumique en or (cf. Tableau 4.6) puis analysés structurellement et optiquement.

Pour le nanocomposite massif à 0,19 équivalent avant recuit thermique, les clichés MET de la Figure 4.30 montrent des zones présentant une morphologie lamellaire déformée, qui pourrait correspondre à un mélange de différentes morphologies ou à la proximité d'une transition morphologique. La présence d'un grand nombre de nanoparticules dans les domaines préférentiels de P₂VP du copolymère dibloc PS-P₂VP a induit une déformation locale et un gonflement des domaines de P₂VP. Ceci modifie l'équilibre à l'interface entre les domaines et déplace le système dans le diagramme de phases morphologique¹⁶.

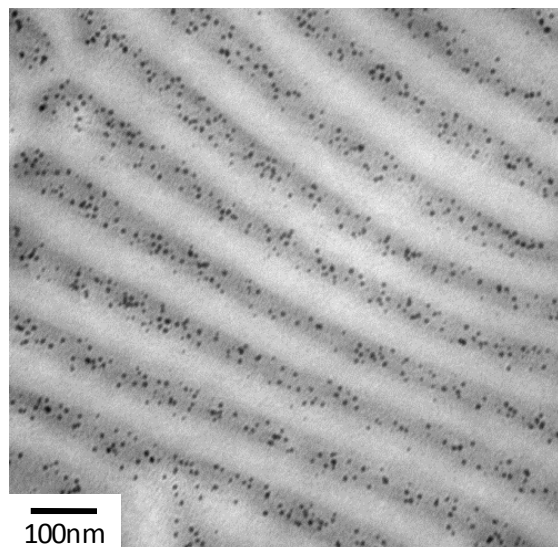
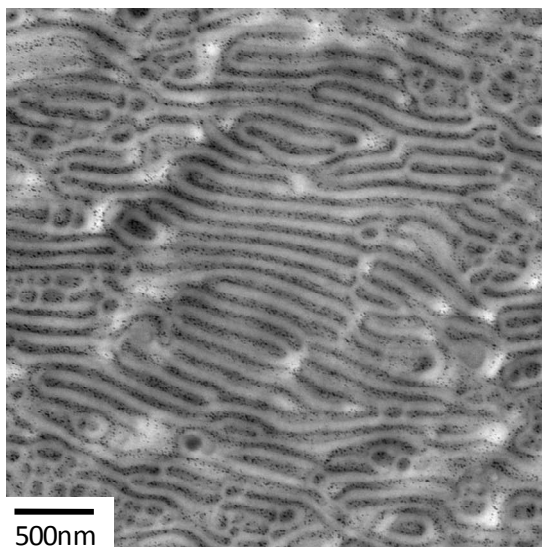


Figure 4.30. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée du nanocomposite « PS-P₂VP et NPs d'or synthétisées *in situ* pour 0,18 équivalents »

D'après les clichés MET de la Figure 4.30, les nanoparticules d'or synthétisées *in situ* sont sphériques, monodisperses et se positionnent exclusivement dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP. L'histogramme indique un diamètre moyen D de 8,4 nm et un écart-type σ de 1,9 nm (cf. Figure 4.31).

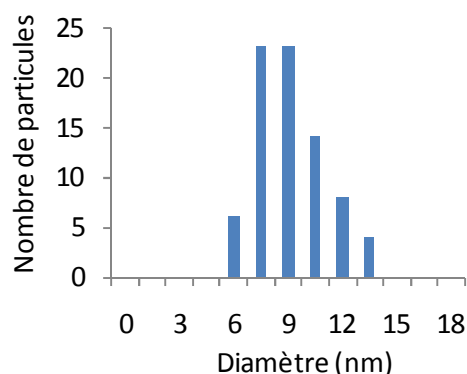


Figure 4.31. Histogramme en taille des NPs d'or synthétisées *in situ* à 0,18 équivalents

Un échantillon à 0,5 équivalent est également réalisé (cf. Tableau 4.6). Dans ces conditions expérimentales, la solution liquide est très visqueuse, ce qui rend les manipulations difficiles. De plus, le fait que la solution liquide commence à se solidifier signifie que des interactions entre le précurseur d'or et la pyridine se créent et qu'elles sont plus nombreuses que précédemment.

Sur le cliché MET de la Figure 4.32, on observe un mélange de différentes morphologies. Le nanocomposite a subi une transition morphologique, due à la très forte quantité de précurseurs insérés dans les blocs de P₂VP et réduits *in situ* en particules. Des observations similaires sont faites sur ce même échantillon après recuit thermique. Le fait que la morphologie des nanocomposites évolue avec la quantité de nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP est en accord avec les expériences de C. Mendoza et al.^{13 14}.

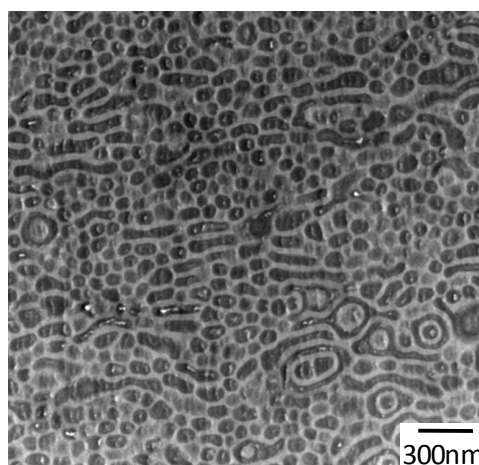


Figure 4.32. Cliché MET d'une coupe ultramicrotomée du nanocomposite PS-P₂VP/NPs d'or synthétisées *in situ* pour 0,5 équivalents

Conclusion sur l'incorporation in situ : Des nanocomposites massifs constitués de copolymère et de nanoparticules d'or synthétisées in situ par recuit thermique ont été étudiés pour deux différents copolymères diblocs et différentes fractions volumique en or. Pour le copolymère PS-PMMA(6), on a obtenu des systèmes lamellaires avec des nanoparticules d'or incorporées majoritairement dans les domaines de PMMA pour de faibles fractions volumiques en or. En augmentant la concentration en or, le matériau présente un mélange de différentes morphologies, dû à une grande quantité de nanoparticules synthétisées in situ. Des observations similaires ont été faites concernant le copolymère dibloc PS-P₂VP. Toutefois, l'amine étant un meilleur stabilisant de l'or que le

méthacrylate, des systèmes lamellaires denses en nanoparticules d'or ont été obtenus avec le PS- P_2VP , avec une grande quantité de nanoparticules d'or synthétisée exclusivement dans les domaines de P_2VP . On peut supposer que des systèmes massifs de morphologie lamellaire fortement chargés en nanoparticules d'or peuvent être formulés par cette méthodologie, à condition de choisir un copolymère dont la composition permette d'obtenir une phase lamellaire en présence des particules. On peut par exemple utiliser dans la solution liquide initiale un copolymère dont la composition le place, dans le diagramme morphologique, dans la phase lamellaire une fois chargé de nanoparticules. On peut aussi ajouter un homopolymère de polystyrène de faible masse molaire pour retrouver la morphologie lamellaire des nanocomposites copolymères diblocs/nanoparticules^{17,18,19}. Le fait d'ajouter un homopolymère de faible masse molaire dans le nanocomposite permettrait de gonfler uniformément les domaines du copolymère où les nanoparticules ne se situent pas et de conserver ainsi la morphologie lamellaire.

Conclusion

Différentes méthodologies d'incorporation de nanoparticules d'or dans des films massifs de copolymère dibloc ont été étudiées. La stratégie de post-incorporation présente l'avantage de pouvoir utiliser des nanoparticules en dispersion aqueuse et de garantir la structure lamellaire même à grande densité de particules. Cependant, la quantité de nanoparticules incorporées dans le matériau n'est pas complètement contrôlable et les échantillons sont difficilement observables par microscopie électronique à transmission, à cause des découpes à l'ultramicrotome. Cette méthodologie n'est donc pas la plus prometteuse pour réaliser des films minces. Concernant l'incorporation directe de nanoparticules stabilisées par des chaînes de polystyrène dans des copolymères diblocs de PS-PMMA, on a montré qu'il est possible d'obtenir des films massifs lamellaires avec des nanoparticules incorporées principalement dans les domaines de PS. Toutefois, l'obtention de matériaux denses en or nécessite une très grande quantité de nanoparticules AuPS et exige alors des dizaines de synthèses, voire plus pour générer un tel matériau. Quant à l'approche *in situ*, des nanocomposites massifs lamellaires ont été obtenus, avec des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* majoritairement dans un des deux blocs d'un copolymère dibloc. Dans ce cas du PS- P_2VP , il est possible d'obtenir dans certaines conditions des nanocomposites massifs constitués de nanoparticules d'or ordonnées exclusivement dans les domaines P_2VP d'une phase lamellaire de PS- P_2VP . L'incorporation directe et la synthèse *in situ* sont donc des voies prometteuses pour la réalisation de films minces de nanocomposites, qui fait l'objet du Chapitre 5.

Bibliographie

1. Maxit, B. Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Bordeaux 1. (2007).
2. Maxit, B. *et al.* Freeze-Fracture TEM Imaging of Robust Order in Swollen Phases of Amphiphilic Diblock Copolymers. *Langmuir* **27**, 1990–1995 (2011).
3. Bendejacq, D. Structure de copolymères diblocs amphiphiles. Thèse de l'Université Paris 6. (2002).
4. Bendejacq, D., Ponsinet, V. & Joanicot, M. Water-dispersed lamellar phases of symmetric poly(styrene)-block-poly(acrylic acid) diblock copolymers: Model systems for flat dense polyelectrolyte brushes. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **13**, 3–13 (2004).
5. Maxit, B., Bendejacq, D. & Ponsinet, V. Facile formulation of high density well-ordered nanoparticle–copolymer nanocomposites. *Soft Matter* **8**, 1317 (2012).
6. Sharma, K. P., Kumaraswamy, G., Ly, I. & Mondain-Monval, O. Self-Assembly of Silica Particles in a Nonionic Surfactant Hexagonal Mesophase. *J. Phys. Chem. B* **113**, 3423–3430 (2009).
7. Zapotocky, M., Ramos, L., Poulin, P., Lubensky, T. C. & Weitz, D. A. Particle-Stabilized Defect Gel in Cholesteric Liquid Crystals. *Science* **283**, 209–212 (1999).
8. Listak, J. & Bockstaller, M. R. Stabilization of Grain Boundary Morphologies in Lamellar Block Copolymer/Nanoparticle Blends. *Macromolecules* **39**, 5820–5825 (2006).
9. Abyaneh, M. K., Paramanik, D., Varma, S., Gosavi, S. W. & Kulkarni, S. K. Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 3771–3779 (2007).
10. Karadas, F., Ertas, G., Ozkaraoglu, E. & Suzer, S. X-ray-Induced Production of Gold Nanoparticles on a SiO₂/Si System and in a Poly(methyl methacrylate) Matrix. *Langmuir* **21**, 437–442 (2004).
11. Smirnova, L. A. *et al.* UV-induced formation of gold nanoparticles in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Doklady Physical Chemistry* **400**, 19–21 (2005).
12. Alexandrov, A. *et al.* UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix. *Applied Surface Science* **248**, 181–184 (2005).
13. Mendoza, C. *et al.* In Situ Synthesis and Alignment of Au Nanoparticles within Hexagonally Packed Cylindrical Domains of Diblock Copolymers in Bulk. *Langmuir* **25**, 9571–9578 (2009).
14. Mendoza, C. *et al.* Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties. *Macromolecules* **42**, 1203–1211 (2009).
15. Grubbs, R. B. Hybrid metal–polymer composites from functional block copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **43**, 4323–4336 (2005).
16. Lo, C.-T., Lee, B., Rago, N. L. D., Winans, R. E. & Thiyagarajan, P. Strategy for Better Ordering in Diblock Copolymer Based Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1607–1612 (2007).
17. Tanaka, H., Hasegawa, H. & Hashimoto, T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules* **24**, 240–251 (1991).
18. Hashimoto, T., Yamasaki, K., Koizumi, S. & Hasegawa, H. Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers. *Macromolecules* **26**, 2895–2904 (1993).
19. Hashimoto, T., Tanaka, H. & Hasegawa, H. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules* **23**, 4378–4386 (1990).

CHAPITRE 5 :

NANOCOMPOSITES EN FILMS

MINCES

Chapitre 5. Nanocomposites en films minces

Sommaire

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 141 |
| I. Films minces de copolymère dibloc | 141 |
| I.1. Films minces amorphes de copolymère | 142 |
| I.1.1. Mise en forme | 142 |
| I.1.2. Caractérisation | 142 |
| I.1.2.1. Microscopie optique et à force atomique..... | 142 |
| I.1.2.2. Réflectivité des rayons X | 143 |
| I.1.2.3. Ellipsométrie spectroscopique | 145 |
| I.1.3. Contrôle de l'épaisseur..... | 146 |
| I.1.4. Réponses optiques | 147 |
| I.2. Organisation et alignement des films minces de copolymères diblocs | 148 |
| I.2.1. Recuit thermique..... | 149 |
| I.2.1.1. Mise en forme | 149 |
| I.2.1.2. Mise en évidence de l'alignement..... | 149 |
| I.2.2. Exposition au solvant..... | 153 |
| I.2.2.1. Mise en forme | 153 |
| I.2.2.2. Mise en évidence de l'alignement..... | 154 |
| II. Incorporation directe de nanoparticules dans des copolymères diblocs | 155 |
| II.1. Mise en forme | 155 |
| II.2. Films minces amorphes | 157 |
| II.2.1. Étude structurale | 157 |
| II.2.2. Étude optique | 158 |
| II.2.2.1. Ellipsométrie spectroscopique | 158 |
| II.2.2.2. Microspectrophotométrie..... | 160 |
| II.2.2.3. Conclusion | 161 |

| | |
|--|-----|
| II.3. Films minces alignés | 162 |
| II.3.1. Étude structurale | 162 |
| II.3.2. Étude optique | 164 |
| III. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc..... | 165 |
| III.1. Cas du PS-PMMA | 165 |
| III.1.1. Mise en forme et optimisation de la synthèse <i>in situ</i> | 165 |
| III.1.2. Étude structurale | 168 |
| III.1.3. Étude optique | 171 |
| III.1.3.1. Ellipsométrie spectroscopique | 171 |
| III.1.3.2. Microspectrophotométrie..... | 176 |
| III.2. Cas du PS-PVP | 177 |
| III.2.1. Mise en forme des nanocomposites | 177 |
| III.2.2. Étude structurale | 178 |
| III.2.3. Étude optique | 179 |
| III.3. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules d'or par la méthode d'imprégnation..... | 182 |
| III.3.1. Mise en forme des nanocomposites | 182 |
| III.3.2. Étude structurale | 184 |
| III.3.3. Étude optique | 186 |
| Conclusion | 190 |
| Bibliographie..... | 192 |

Introduction

Après le chapitre 4 qui portait sur les nanocomposites massifs, le chapitre 5 fait l'objet de l'étude de films minces de nanocomposites constitués de copolymère dibloc symétrique et de nanoparticules d'or. La thermodynamique et la cinétique d'assemblage qui régissent le comportement de phases des nanocomposites en films minces peuvent différer de celles des films massifs ¹. Dans les films macroscopiques de nanocomposites, les interactions favorables entre les surfaces des particules et le polymère et l'entropie conformationnelle des chaînes polymère autour des nanoparticules sont les facteurs les plus importants pour déterminer la distribution spatiale des nanoparticules. Dans le cas des films minces, des facteurs supplémentaires peuvent être importants comme, en particulier, les interactions interfaciales aux interfaces substrat/film et film/air. Les conditions d'obtention de nanocomposites stables en film mince peuvent donc différer de ce qu'il a été montré adéquat en échantillons massifs, et c'est le but de ce chapitre d'en faire l'étude. Une première partie traite de la mise en forme et de l'étude des propriétés structurales et optiques de films minces de copolymères diblocs symétriques, amorphes et alignés. Nous nous intéressons dans la suite à différentes voies d'incorporation de nanoparticules d'or dans des films minces, dans le but de formuler des nanocomposites plasmoniques et anisotropes. Nous étudions pour chacune des stratégies, l'évolution de la structure et des réponses optiques des films minces de nanocomposites avec la concentration en or. Nous discuterons en particulier des effets de couplage entre les nanoparticules pour des films minces denses en or.

I. Films minces de copolymère dibloc

On s'intéresse en premier lieu à la mise en forme et à la caractérisation de films minces amorphes de copolymère. Les copolymères diblocs symétriques utilisés pour générer des films minces sont le PS-PMMA(6) et PS-P₂VP, dont les caractéristiques sont décrites au Chapitre 2.II. On étudiera dans une seconde partie l'influence du recuit, par température ou solvant, sur la structure des films minces de copolymère dibloc ^{2 3 4} (cf. Figure 5.1).

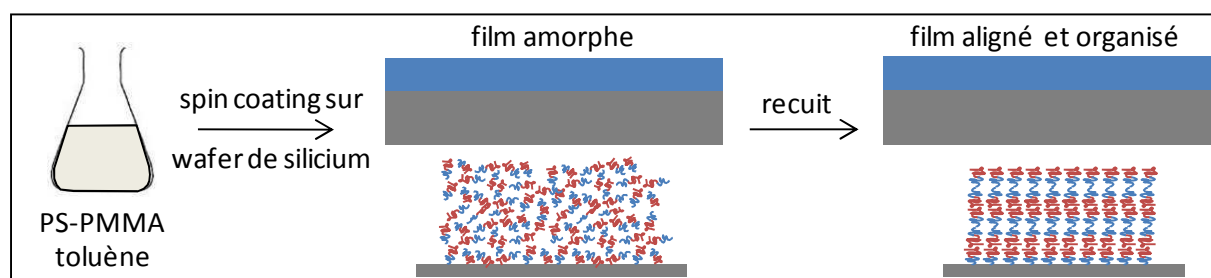


Figure 5.1. Schéma représentant la mise en forme de film mince amorphe et aligné de copolymère dibloc

I.1. Films minces amorphes de copolymère

I.1.1. Mise en forme

Pour décrire la mise en forme et les différentes caractérisations de films minces, on prend l'exemple d'une solution à 4,0% massique de PS-PMMA(6) dans un solvant neutre, le toluène ($\chi_{\text{toluène-PMMA}}=0,45$ et $\chi_{\text{toluène-PS}}=0,34$ ⁵). La solution de toluène contenant le PS-PMMA(6) est spin-coatée sur un wafer de silicium selon les conditions répertoriées dans le Tableau 5.1, pour obtenir un film mince homogène, d'épaisseur comprise entre 100 et 500 nm. Les wafers de silicium ne subissent aucun traitement de surface.

Tableau 5.1. Conditions expérimentales du dépôt par spin-coating

| Volume déposé | Accélération | Vitesse | Temps |
|------------------|-----------------------|----------|-------|
| 60 μL | 4000 rpm ² | 4000 rpm | 30 s |

Le spin-coating est une technique de dépôt de film mince très rapide, de l'ordre de quelques secondes. Les chaînes polymères n'ont donc pas le temps de s'organiser et le matériau est souvent amorphe (cf. Figure 5.1).

I.1.2. Caractérisation

Le film mince de copolymère dibloc obtenu après l'étape de spin-coating est étudié par microscopie à force atomique, réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique. La surface du film mince peut être étudiée par microscopie optique et microscopie à force atomique.

I.1.2.1. Microscopie optique et à force atomique

On observe par microscopie optique l'état de surface à grande échelle du film mince de copolymère dibloc amorphe, on constate que le film mince étudié est homogène et unicolore d'après la Figure 5.2. La couleur du film mince est une de ses caractéristiques, elle dépend de son épaisseur et permet d'évaluer à l'œil nu si le film mince est homogène macroscopiquement.

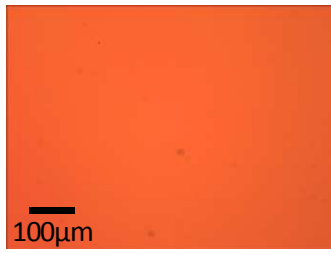


Figure 5.2. Cliché de microscopie optique d'un film mince de copolymère dibloc amorphe

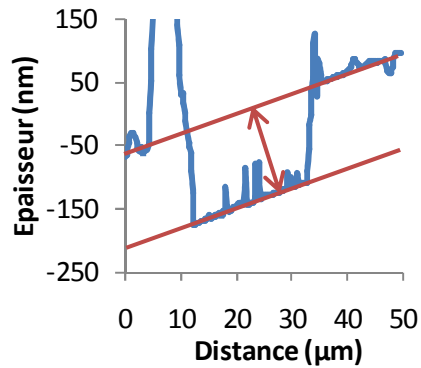


Figure 5.3. Détermination de l'épaisseur par AFM, sur la trace d'un sillon de lame de rasoir (voir texte)

La surface du film mince est étudiée plus précisément par microscopie à force atomique (cette technique a été décrite au chapitre 2.1.2). Il est possible avec cette technique de déterminer l'épaisseur d'un film mince, de façon approchée. Pour cela, on trace un sillon fin, de plusieurs dizaines de micromètres de largeur dans le film mince de copolymère avec la pointe d'une lame de rasoir. On peut alors évaluer approximativement la différence de hauteur entre le film et le fond du sillon. La différence de hauteur estimée sur la Figure 5.3 définit l'épaisseur e du film mince, soit $150 \pm 10 \text{ nm}$ environ dans ce cas.

La détermination de l'épaisseur e d'un film mince par AFM est directe, rapide et ne nécessite aucune connaissance sur l'échantillon. Néanmoins, cette technique est destructrice et peu précise, et la mesure est très locale. La réflectivité des rayons X et l'ellipsométrie sont des techniques mieux adaptées pour mesurer avec précision l'épaisseur d'un film mince.

1.1.2.2. Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X (RRX), décrite au chapitre 2.1.3.2, permet de déterminer très précisément l'épaisseur et la rugosité de films minces. Cette technique non destructrice ne nécessite pas de connaître les indices optiques du matériau. Pour rappel, on mesure l'intensité réfléchiée par le film mince en incidence rasante, en fonction de l'angle de réflexion θ . On observe sur la courbe bleue expérimentale de la Figure 5.4 des franges de Kiessig régulières, dont l'interfrange est directement reliée à l'épaisseur e du film. On détermine l'épaisseur du film mince à partir des données expérimentales, en réalisant un modèle dans le logiciel GenX (cf. Figure 5.5). Les paramètres ajustables de ce modèle sont nombreux : ceux propres à l'instrument (intensité, largeur du faisceau, résolution...), ceux du substrat (rugosité) et ceux du film mince (épaisseur, rugosité).

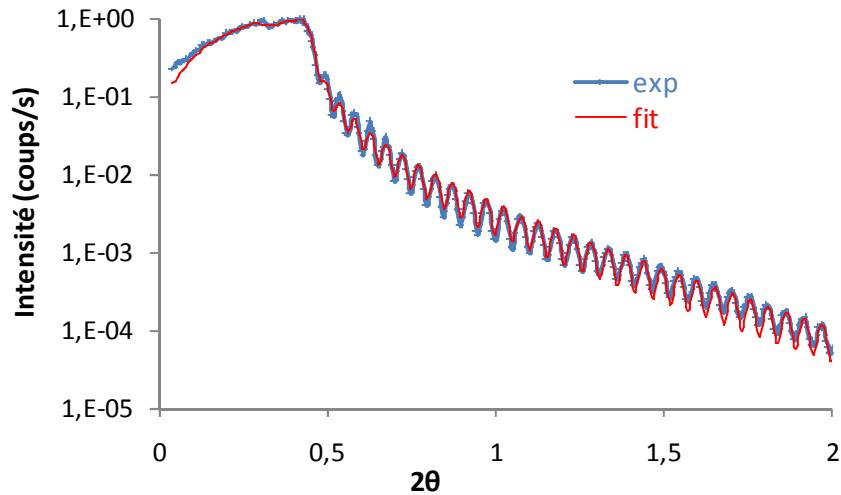


Figure 5.4. Spectre de RRX d'un film mince de copolymère dibloc amorphe

Les paramètres obtenus pour avoir l'ajustement représenté en rouge sur la Figure 5.4 sont répertoriés dans le Tableau 5.2. On constate que le fit s'ajuste très bien avec la mesure. Le profil de densité électronique correspondant est représenté sur la Figure 5.6. Les rugosités des interfaces substrat/film et film/air sont faibles, de l'ordre de quelques nm, et l'épaisseur du film mince vaut 163,5 nm. Le facteur de mérite noté FOM (Figure Of Merit en anglais) est la grandeur utilisée pour caractériser la qualité de l'ajustement, il représente l'erreur sur l'intensité réfléchie.



Figure 5.5. Modèle réalisé dans GenX pour déterminer l'épaisseur du film

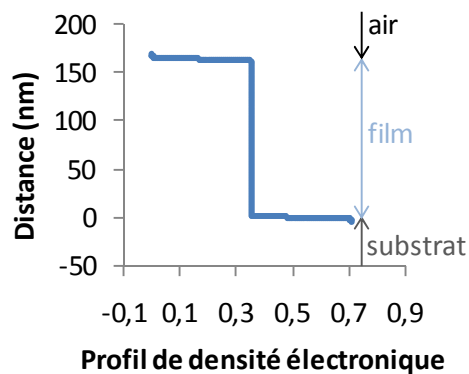


Figure 5.6. Profil de densité électronique du film mince de copolymère dibloc amorphe issu de l'ajustement de la Figure 5.4

Tableau 5.2. Caractéristiques du film mince sur wafer de silicium avant recuit

| film mince | | substrat | FOM |
|------------|----------|----------|-------|
| épaisseur | rugosité | rugosité | |
| 163,5 nm | 1,3 nm | 1,4 nm | 0,056 |

I.1.2.3. Ellipsométrie spectroscopique

L'épaisseur du film mince est aussi mesurée par ellipsométrie spectroscopique (cf. Chapitre 2.1.4.3). La détermination de l'épaisseur par cette technique se fait en quatre étapes : mesure, modèle, ajustement et résultat. La **mesure** des intensités (I_s , I_c) (cf. Equation 2.13) est réalisée entre 260 et 2066 nm pour onze angles d'incidence compris entre 50 et 70° avec un temps d'intégration de 300 ms par point de mesure. Pour faciliter la lecture du graphique, seules les intensités mesurées pour des angles d'incidence de 50°, 60° et 70° sont représentées en bleu sur la Figure 5.7.

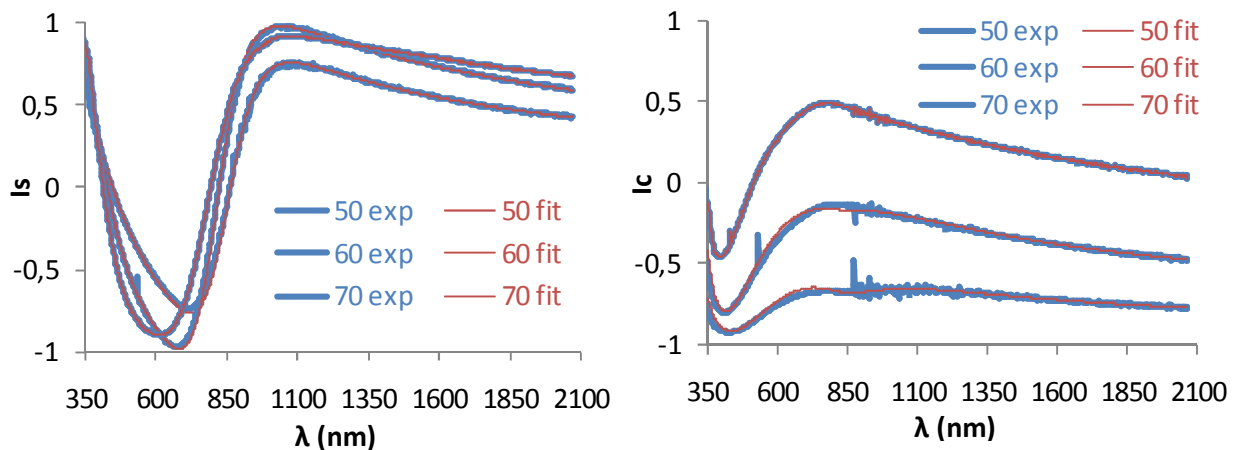


Figure 5.7. Graphiques représentant I_s (à gauche) et I_c (à droite) en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence d'un film mince de copolymère PS-PMMA

Pour déterminer l'épaisseur et les indices optiques du film mince de PS-PMMA(6), on réalise dans le logiciel DeltaPsi2 ($\Delta\psi 2$) un **modèle** ellipsométrique, que l'on a représenté sur la Figure 5.8.

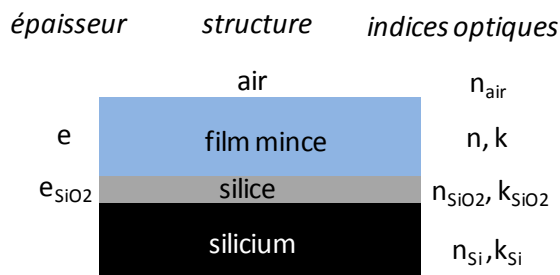


Figure 5.8. Modèle ellipsométrique pour un film mince de copolymère sur un wafer de silicium

L'épaisseur de la couche de silice a été déterminée au Chapitre 2.1.4.3 et vaut 2,02 nm. Les indices optiques du wafer de silicium (milieu semi-infini Si et couche de SiO_2) sont représentés sur l'annexe 2.1, et gardés fixes pour tous les modèles ellipsométriques réalisés dans ce chapitre. Les paramètres ajustables du modèle ellipsométrique concernent alors uniquement la couche du film mince, à savoir son épaisseur et ses indices optiques. Pour décrire le copolymère, on utilise une fonction de dispersion appelée New Amorphous dans le logiciel d'analyse $\Delta\psi 2$. Il s'agit d'une fonction de

dispersion classique, dérivée du modèle de Forouhi et Bloomer et basée sur la théorie de la mécanique quantique de l'absorption (cf. Equation 5.1) ⁶. Ce modèle de fonction de dispersion est bien approprié pour les matériaux polymères et contient cinq paramètres ajustables (n_∞ , ω_g , f_j , ω_j et Γ_j). Le modèle ellipsométrique contient donc un total de six paramètres ajustables avec l'épaisseur e du film mince.

Equation 5.1.
$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{et} \quad k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & \text{pour } \omega > \omega_g \\ 0 & \text{pour } \omega < \omega_g \end{cases}$$

avec $B = \frac{A}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_0 - \omega_g)^2)$ et $C = 2A \Gamma_j (\omega_0 - \omega_g)$

On obtient alors l'**ajustement** du couple d'intensité (I_s , I_c), représenté en rouge sur la Figure 5.7. On constate que le modèle s'ajuste très bien sur les données expérimentales, et le **résultat** de cet ajustement nous révèle une épaisseur de 162,5 nm. Les indices optiques seront discutés plus tard, sur un plus grand nombre d'échantillons (cf. Chapitre 5.1.1.4). La qualité de l'ajustement est définie par le paramètre χ^2 (cf. Equation 2.15), égal ici à 17, ce qui correspond à un bon ajustement.

L'épaisseur du film mince obtenu par spin-coating d'une solution à 4% massique de PS-PMMA dans du toluène a été déterminée par microscopie à force atomique, réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique. Les valeurs obtenues sont en très bon accord (cf. Tableau 5.3), ce qui signifie que le film mince est homogène, puisque des mesures réalisées à différents endroits du film donnent des résultats semblables.

Tableau 5.3. Épaisseur du film mince d'un film de copolymère de PS-PMMA

| Technique expérimentale | AFM | RRX | Ellipsométrie |
|-------------------------|-----|-------|---------------|
| Épaisseur (nm) | 150 | 163,5 | 162,5 |

1.1.3. Contrôle de l'épaisseur

D'après l'étude précédemment décrite, l'épaisseur d'un film mince de copolymère dibloc peut être déterminée très précisément par réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique. Il est possible de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité des films minces de copolymère en modifiant la nature du solvant, la concentration en copolymère ou les conditions de dépôt. On s'intéresse en particulier à l'évolution de l'épaisseur des films minces en fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en copolymère dibloc PS-PMMA(6).

Pour une solution de toluène contenant 4,0% massique de PS-PMMA, une dizaine de films minces sont obtenus par spin-coating avec des vitesses de rotation allant de 1500 à 4500 rpm (rotations par minute). On constate sur la Figure 5.9 que l'épaisseur des films minces de PS-PMMA diminue linéairement lorsque la vitesse de rotation augmente, dans cette gamme de valeur. Les mesures effectuées par RRX et ellipsométrie sont en très bon accord.

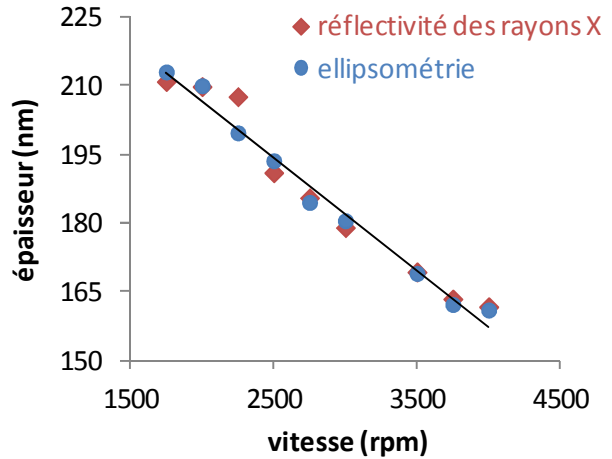


Figure 5.9. Épaisseur du film mince en fonction de la vitesse de rotation

On varie également la concentration en copolymère pour contrôler l'épaisseur des films minces. La Figure 5.10 représente les spectres de réflectivité des rayons X pour cinq concentrations différentes en PS-PMMA, comprise entre 1 et 6 %. On peut noter que l'interfrange évolue avec l'épaisseur des films, en accord avec l'Equation 2.8. Comme on le voit sur la Figure 5.11, l'épaisseur des films minces augmente linéairement avec le pourcentage massique de PS-PMMA, dans cette gamme de valeurs.

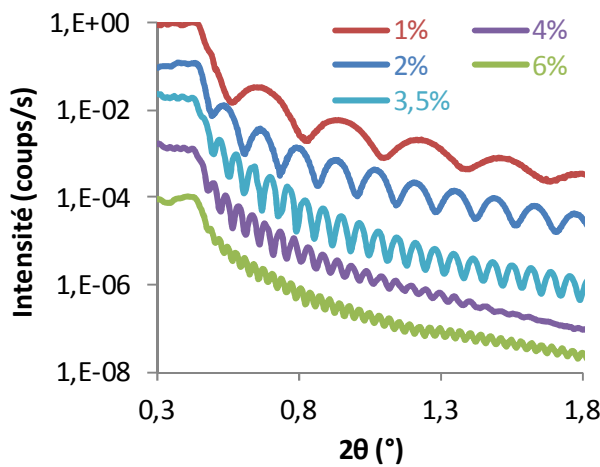


Figure 5.10. Spectres de RRX de films minces pour différents pourcentages massiques de PS-PMMA dans la solution initiale

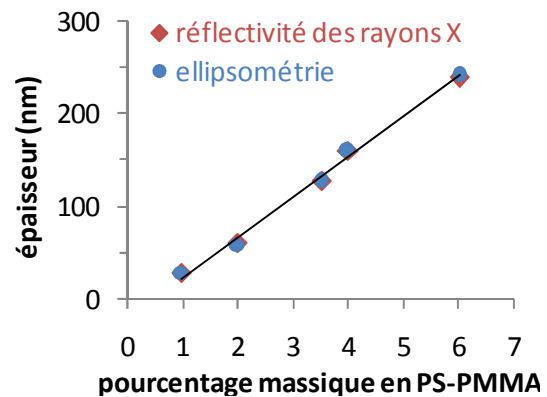


Figure 5.11. Évolution de l'épaisseur des films minces en fonction du pourcentage massique en PS-PMMA

1.1.4. Réponses optiques

Afin de déterminer les indices optiques du PS-PMMA plus précisément et de façon plus représentative, on réalise ce qu'on appelle un multi-modèle. Il s'agit de faire un ajustement (cf. Figure 5.8) simultanément sur plusieurs films minces de PS-PMMA d'épaisseurs différentes en imposant au modèle de trouver une unique solution pour les cinq paramètres de la fonction de

dispersion « New Amorphous ». Les valeurs des paramètres de la fonction de dispersion obtenue pour le PS-PMMA avec le multi-modèle sont répertoriées dans le Tableau 5.4.

Une étude similaire est réalisée avec le copolymère dibloc symétrique PS-P₂VP (cf. Chapitre 2.II.3). Il est dissous dans du diméthylformamide et la solution est spin-coatée sur des wafers de silicium dans les conditions de dépôt notées dans le Tableau 5.1. On observe sur la Figure 5.12 une évolution non linéaire de l'épaisseur des films minces en fonction du pourcentage massique de PS-P₂VP dans la solution, sur cette gamme de valeurs. Les valeurs des cinq paramètres de la fonction de dispersion pour le PS-P₂VP sont également notées dans le Tableau 5.4.

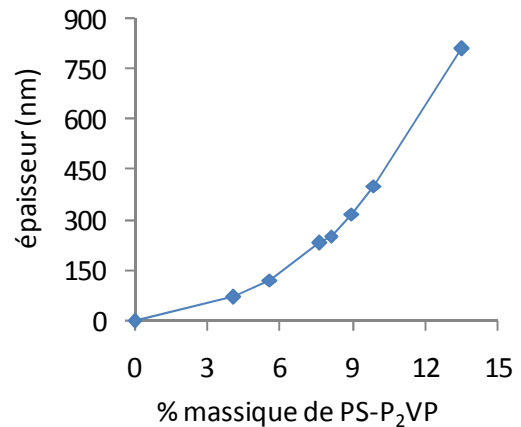


Figure 5.12. Graphique représentant l'épaisseur des films minces en fonction du pourcentage massique de PS-P₂VP

Les indices optiques des copolymères PS-PMMA et PS-P₂VP, déterminés à partir des paramètres de la fonction de dispersion New Amorphous du multi-modèle selon l'Equation 5.1, sont représentés sur la Figure 5.13 en fonction de la longueur d'onde. Le coefficient d'absorption k des deux copolymères diblocs est nul, tandis que l'indice de réfraction n évolue peu avec la longueur d'onde à partir de 600 nm.

Tableau 5.4. Valeurs des cinq paramètres de la fonction New Amorphous

| Paramètre | PS-PMMA | PS-P ₂ VP |
|--------------|---------|----------------------|
| n_{∞} | 1,4899 | 1,5070 |
| ω_g | 4,2105 | 3,8326 |
| f_j | 0,1228 | 0,0550 |
| ω_j | 6,0735 | 5,3970 |
| Γ_j | 1,7803 | 0,5925 |

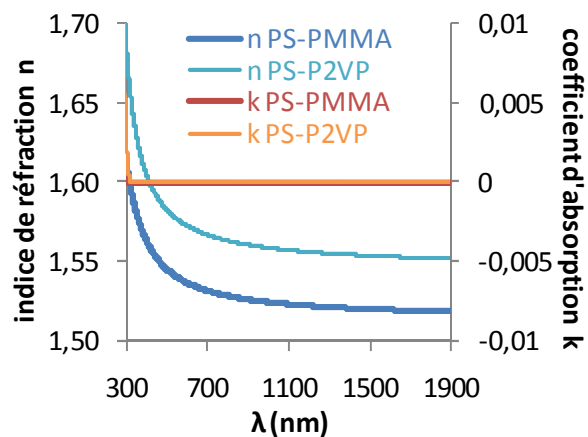


Figure 5.13. Indices optiques (n, k) du PS-PMMA et du PS-P₂VP en fonction de λ

I.2. Organisation et alignement des films minces de copolymères diblocs

Après l'étude de films minces amorphes de copolymères diblocs symétriques, nous nous intéressons à la mise en forme et à la caractérisation de films minces organisés et alignés. Pour rappel, on veut aligner des films minces de copolymère dibloc pour incorporer périodiquement des nanoparticules

d'or dans un matériau nanostructuré. Le film amorphe de copolymère doit être amené à son état d'équilibre thermodynamique, qui correspond à la structure lamellaire, due à la microséparation de phases. Ceci peut être réalisé en apportant de la mobilité aux chaînes polymère en chauffant le système^{7 8 2}, ou en l'exposant à une atmosphère de solvant^{9 10 11} (cf. Chapitre 1.III.3). Par ailleurs, on veut trouver les conditions permettant l'alignement de la structure lamellaire de manière homogène dans l'échantillon. Il est possible d'aligner des films minces de copolymère dibloc en choisissant l'énergie de surface du substrat¹², en utilisant des conditions spécifiques de gonflement par un solvant⁹ ou en utilisant des substrats nanolithographiés^{13 14}. L'étude de ces conditions d'alignement a été réalisée en collaboration avec Mélissa Infusino, stagiaire doctorante au laboratoire en 2010.

I.2.1. Recuit thermique

I.2.1.1. Mise en forme

Un recuit thermique est réalisé sur des films minces amorphes de copolymère dibloc, en chauffant le système à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g des deux blocs du copolymère pour que les chaînes polymères puissent se mouvoir.

Dans le cas du PS-PMMA, on a $T_g(\text{PS})=100^\circ\text{C}$; $T_g(\text{PMMA})=114^\circ\text{C}$. On choisit de placer le film mince amorphe dans un four à 180°C sous vide pendant plusieurs heures. D'après les valeurs de tension de surface, on s'attend à une configuration antisymétrique (cf. Figure 1.33). En effet, la ségrégation à l'interface film/air est dominée par la différence de tension de surface entre le PS γ_{PS} et le PMMA γ_{PMMA} . D'après la littérature¹⁵, $\gamma_{\text{PS}}(180^\circ\text{C})=29,7\text{N/m}^2$ et $\gamma_{\text{PMMA}}(180^\circ\text{C})=29,9\text{N/m}^2$. On a donc $\gamma_{\text{PS}/\text{air}} < \gamma_{\text{PMMA}/\text{air}}$, ce qui signifie que le PS va préférentiellement se localiser à la surface du film mince, du fait de son énergie de surface plus faible. Au contraire, le PMMA mouille l'interface film/substrat d'après les valeurs d'énergie de surface : $\gamma_{\text{PS}/\text{substrat}} > \gamma_{\text{PMMA}/\text{substrat}}$ ¹⁶. En effet, le PMMA est préférentiellement attiré par le silicium car c'est le composé le plus polaire⁹.

I.2.1.2. Mise en évidence de l'alignement

Il existe plusieurs méthodes permettant de mettre en évidence l'organisation et l'alignement d'un film mince de copolymère dibloc sur un wafer de silicium.

L'observation au microscope optique de la surface du film mince de PS-PMMA(6) après recuit thermique révèle deux couleurs bien distinctes d'après la Figure 5.14, contrairement au film avant recuit qui était unicolore (cf. Figure 5.2). La couleur d'un film mince étant spécifique de son épaisseur, cela signifie que le film mince obtenu après recuit thermique a deux épaisseurs distinctes.

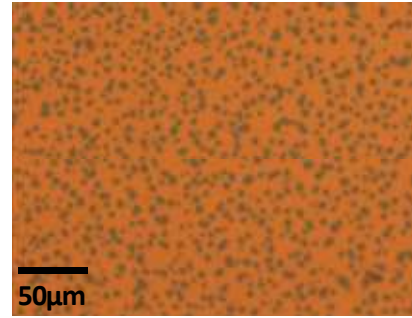


Figure 5.14. Cliché de microscopie optique d'un film mince de PS-PMMA après recuit thermique

Afin d'analyser plus précisément la surface de l'échantillon, une étude par microscopie à force atomique est réalisée. D'après l'image de topographie du film mince représentée sur la Figure 5.15, on constate que les interfaces entre les deux couleurs sont nettes.

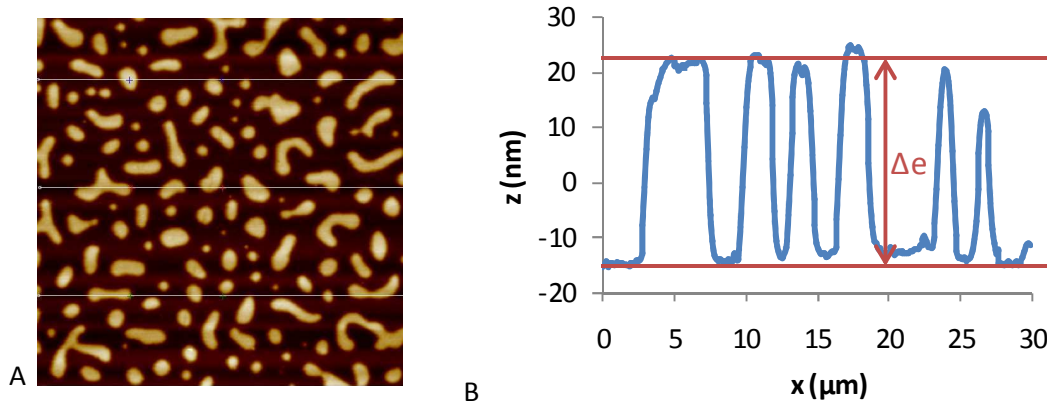


Figure 5.15. A) Image de topographie AFM de dimension $30 \times 30 \mu\text{m}^2$
 B) profil de hauteur de la surface du film mince de PS-PMMA après recuit thermique à 180°C

En réalisant ce qu'on appelle une section sur l'image de topographie, représentée par les lignes horizontales sur la Figure 5.15, on détermine la différence de hauteur à la surface de l'échantillon. D'après le profil de hauteur de la surface représenté sur la Figure 5.15, on constate qu'il existe bien deux épaisseurs distinctes et la différence de hauteur Δe vaut 38 nm environ. La taille latérale des îles et des trous est de l'ordre de quelques micromètres, de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à la différence de hauteur de quelques dizaines de nanomètres. Cette différence de hauteur Δe correspond approximativement à la période lamellaire du copolymère dibloc PS-PMMA(6) (cf. Chapitre 2.II.1). Cette topographie bien spécifique est caractéristique d'un film de copolymère dibloc symétrique de morphologie lamellaire aligné parallèlement au substrat (cf. Figure 5.16)¹⁷.

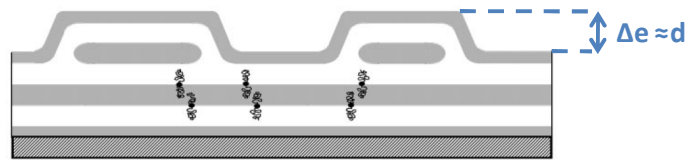


Figure 5.16. Schéma d'un film mince de copolymère dibloc symétrique aligné parallèlement au substrat

On peut distinguer deux cas lorsqu'on étudie un film mince de copolymère dibloc après recuit thermique par réflectivité des rayons X. Lorsque la structure multicouche n'est pas très bien définie et que la surface du film mince apparaît bi-continue, comme le montre la Figure 5.17, on observe en réflectivité des rayons X des franges de Kiessig classiques (cf. Figure 5.10). Dans ce cas, on mesure une épaisseur moyennée sur les deux épaisseurs du film mince aligné, proche de celle mesurée avant recuit.

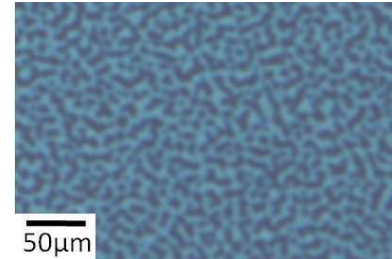


Figure 5.17. Cliché de microscopie optique d'un film mince de copolymère après recuit thermique

Au contraire, quand la structure à la surface est bien définie, on obtient une courbe de réflectivité des rayons X plus complexe. C'est le cas du film mince étudié sur la Figure 5.15, dont la mesure en réflectivité des rayons X est représentée en bleu sur la Figure 5.18. Contrairement au spectre de la Figure 5.4, on constate que les franges de Kiessig présentent une double oscillation, ce qui correspond à ce qu'on appelle un battement. Cela signifie que le faisceau détecte la présence des deux hauteurs à la surface du film mince.

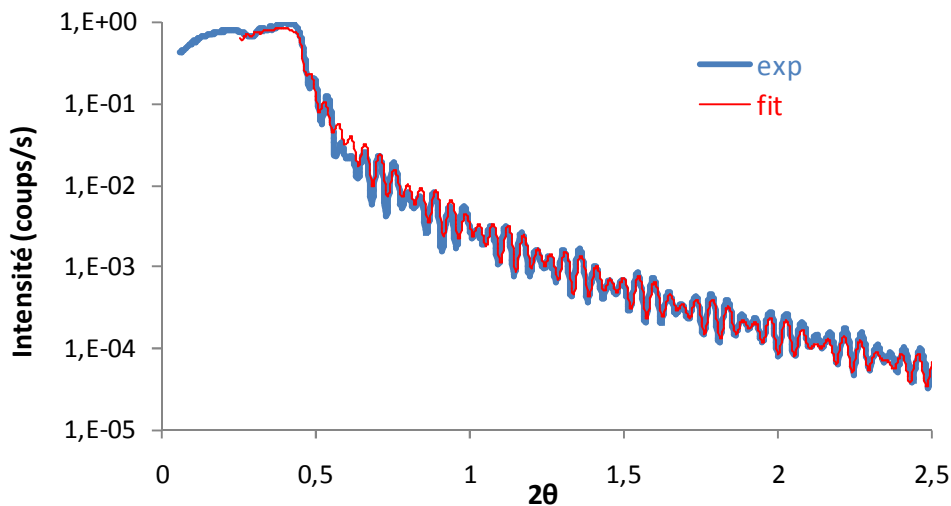


Figure 5.18. Spectre de RRR du film mince de copolymère dibloc après recuit thermique

Afin d'analyser ces données expérimentales, on modifie le modèle dans GenX, en tenant compte ici de cette organisation à la surface du film mince (cf. Figure 5.19). D'après les observations faites en AFM, la couche supérieure du film mince est constituée d'un mélange de copolymère et d'air, du fait

de la présence d'îles et de trous à la surface de l'échantillon. On modélise alors l'échantillon de la façon suivante : une couche proche du substrat dont la densité correspond à celle du copolymère seul (notée couche2) et une couche proche de l'air, qui est un mélange de copolymère et d'air (notée couche1) comme représenté sur la Figure 5.19.



Figure 5.19. Modèle réalisé dans GenX pour déterminer les épaisseurs des couches 1 et 2

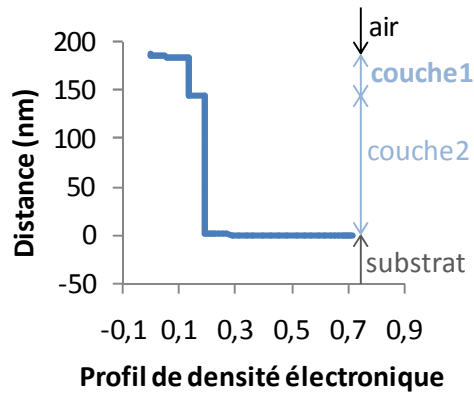


Figure 5.20. Profil de densité électronique du film mince de copolymère dibloc aligné issu de l'ajustement de la Figure 5.18

Les paramètres obtenus pour avoir l'ajustement représenté en rouge sur la Figure 5.18 sont répertoriés dans le Tableau 5.5. On constate que le fit reproduit ce battement et s'ajuste très bien avec les données expérimentales. D'après cet ajustement, l'épaisseur de la couche1 vaut 39,6 nm, ce qui est en bon accord avec la différence de hauteur déterminée par AFM. Et l'épaisseur de la couche2 vaut 144,5 nm. On peut alors déterminer les deux épaisseurs du film, à savoir 144,5 nm (correspondant à $4d_0$) et 184,1 nm (correspondant à $5d_0$). De plus, le profil de densité électronique du film mince est représenté sur la Figure 5.20.

Tableau 5.5. Caractéristiques du film mince après recuit thermique

| couche1 | | couche2 | | substrat | FOM |
|-----------|----------|-----------|----------|----------|-------|
| épaisseur | rugosité | épaisseur | rugosité | | |
| 39,6 nm | 1,2 nm | 144,5 nm | 0,5 nm | | 0,091 |

Le film mince a aussi été étudié par ellipsométrie spectroscopique après recuit thermique, et l'épaisseur trouvée est une valeur moyennée des deux épaisseurs du film aligné. Dans ce cas, la fonction de dispersion du film amorphe fonctionne très bien pour l'ajustement du modèle ellipsométrique sur les mesures du film nanostructuré, ce qui signifie que le contraste d'indice entre les domaines PS et PMMA est faible.

Dans le cas d'un film mince de copolymère dibloc PS- P_2VP ayant subi un recuit thermique à 180°C pendant plusieurs heures, on observe également à la surface du film une organisation, indiquant la présence de deux épaisseurs distinctes (cf. Figure 5.21.A). D'après le profil de hauteur obtenu par

AFM (cf. Figure 5.21.B), on obtient $\Delta e \approx 78$ nm, ce qui correspond à la période lamellaire du copolymère dibloc symétrique PS- P_2 VP (cf. Chapitre 2.II.3.). On suppose que le copolymère dibloc de PS- P_2 VP est donc aligné parallèlement au substrat.

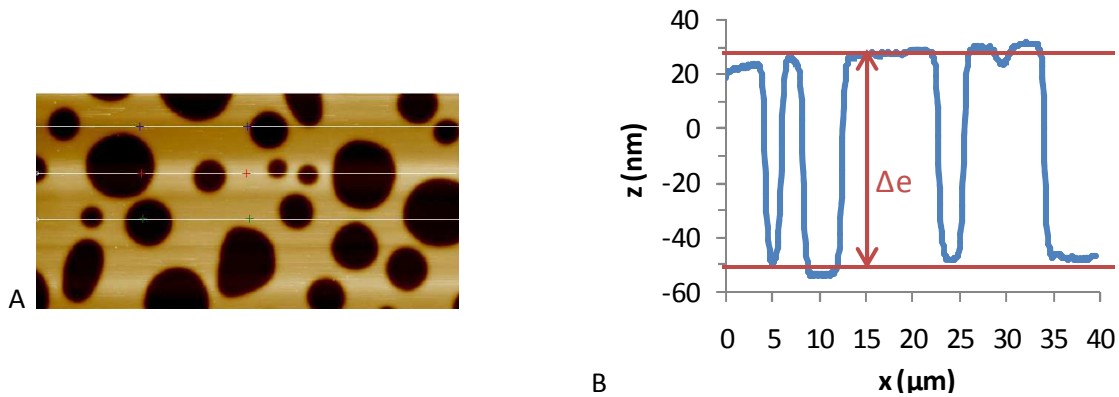


Figure 5.21. A) Image de topographie AFM de dimension $20 \times 40 \mu\text{m}^2$
 B) profil de hauteur à la surface du film mince de PS- P_2 VP après recuit thermique

1.2.2. Exposition au solvant

On a également étudié une autre méthode permettant d'aligner un film mince de copolymère dibloc symétrique parallèlement au substrat sans chauffer le système. Il s'agit de l'exposition au solvant.

1.2.2.1. Mise en forme

Différentes conditions expérimentales sont étudiées pour aligner un film mince de PS-PMMA(6) en l'exposant à une atmosphère de solvant. Expérimentalement, on place le film de copolymère dans une boîte en verre contenant le solvant et fermée par un couvercle étanche (cf. Figure 5.22).

Le comportement du copolymère soumis à une atmosphère de solvant dépend de la sélectivité du solvant par rapport à un bloc ou l'autre du copolymère. Pour le PS-PMMA, l'acétone est un solvant sélectif du bloc PMMA et le toluène est faiblement sélectif du bloc PS⁹. Le volume de solvant et le temps d'exposition influent également sur le comportement du film de copolymère dibloc^{10 11}.

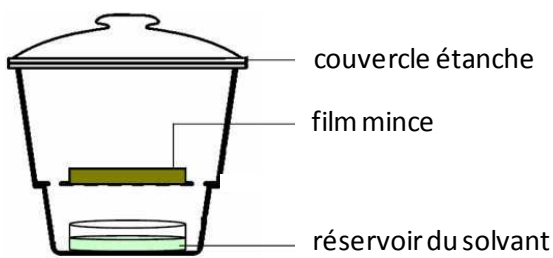


Figure 5.22. Schéma représentant un film mince exposé à une atmosphère de solvant

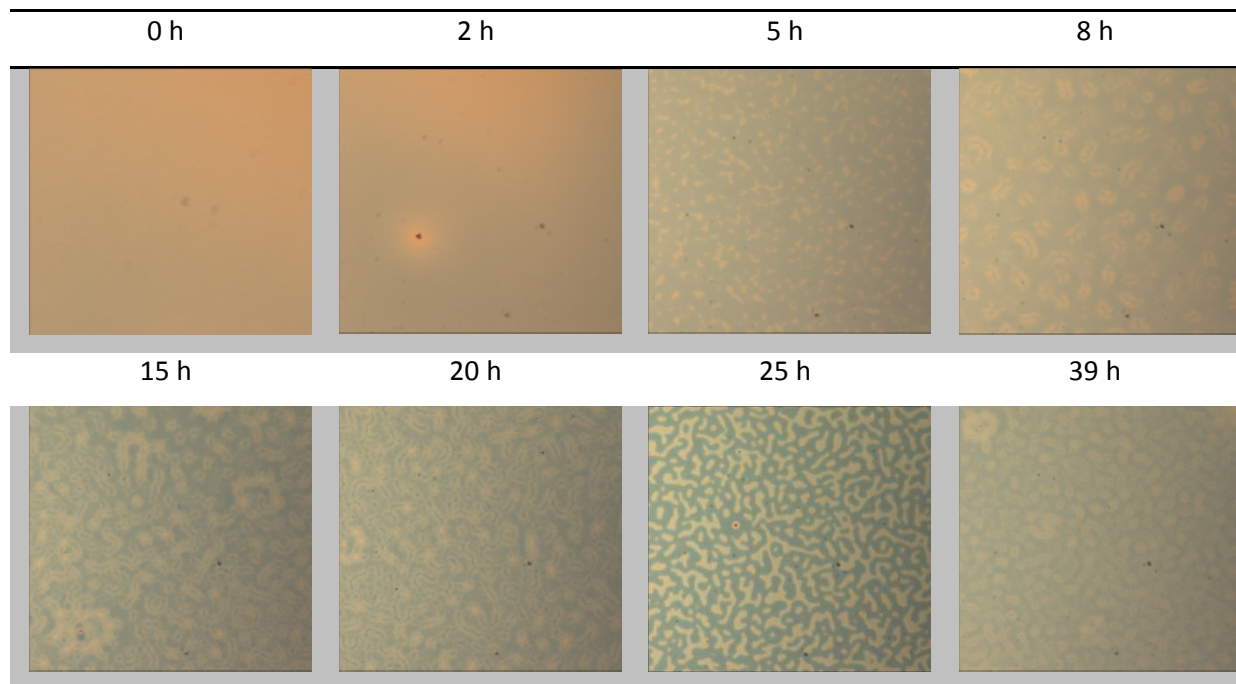
Différents solvants ont été testés avec le PS-PMMA(6). Les résultats présentés ci-dessous correspondent aux conditions suivantes :

- dimensions du film mince : $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 300\text{nm}$
- solvant : toluène
- volume : $10\mu\text{L}$
- temps d'exposition : compris entre 0 et 39h

I.2.2.2. Mise en évidence de l'alignement

On étudie par microscopie optique l'évolution de la surface du film mince de PS-PMMA en fonction du temps d'exposition au toluène (cf. Tableau 5.6).

Tableau 5.6. Évolution de la surface d'un film mince de PS-PMMA en fonction du temps d'exposition au toluène. Dimension des images : 223 250µm



D'après les clichés de microscopie optique du Tableau 5.6, la surface du film mince évolue avec le temps d'exposition au solvant. Après 2 heures d'exposition, la surface n'a pas changé, elle est toujours homogène et unicolore. Entre 5 et 20 heures, la surface du film évolue avec l'apparition de « tâches » claires et foncées, qui sont de plus en plus prononcées avec le temps d'exposition au toluène. Pour un temps d'exposition de 25 heures, on constate une topographie à la surface proche de celle observée après le recuit thermique : deux couleurs bien distinctes révèlent l'existence de deux épaisseurs différentes. Lorsqu'on augmente encore le temps de recuit par solvant, on constate que la surface du film mince ressemble à celle obtenue après 20 heures d'exposition au solvant. On peut alors supposer qu'il existe des conditions particulières optimales pour aligner un film mince de copolymère dibloc PS-PMMA par exposition au solvant.

On choisit d'étudier par AFM la topographie de la surface du film mince de PS-PMMA(6) après 25 heures d'exposition au toluène (cf. Figure 5.23). D'après le graphique représentant le profil de hauteur à la surface du film, on estime la différence de hauteur à 30 nm environ. Cette valeur correspond approximativement à la période lamellaire du copolymère dibloc symétrique PS-PMMA(6). On peut donc supposer que le film mince est aligné parallèlement au substrat.

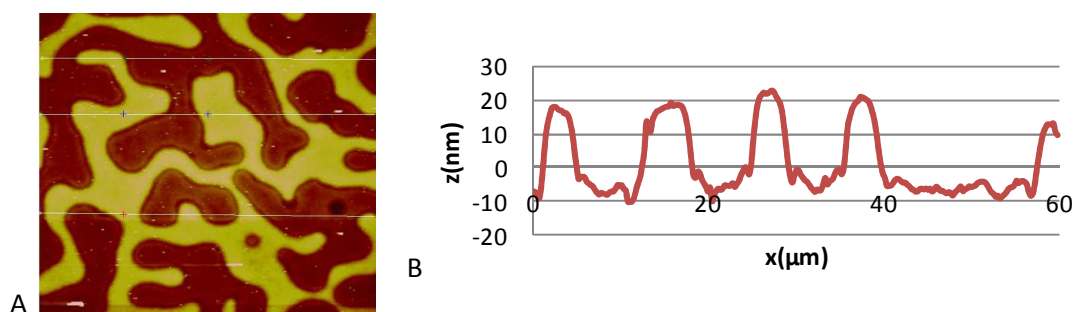


Figure 5.23. A) Image de topographie AFM de dimension $60 \times 60 \mu\text{m}^2$

B) Profil de hauteur à la surface du film de PS-PMMA après une exposition à $10 \mu\text{L}$ de toluène pendant 25 heures

Des conditions expérimentales ont été trouvées pour obtenir par exposition au solvant un film mince de PS-PMMA(6) aligné parallèlement au substrat. Toutefois, l'alignement d'un film mince par exposition au solvant est complexe car la mobilité des chaînes de polymère dépend de l'épaisseur du film, des conditions d'humidité et de la qualité du solvant.

Conclusion sur les films minces de copolymères diblocs : L'épaisseur de films minces de copolymère peut être contrôlée en variant la vitesse de rotation lors du dépôt par spin-coating ou la fraction massique en polymère. La possibilité d'aligner des films minces de PS-PMMA ou de PS- P_2VP parallèlement au substrat a également été démontrée en réalisant un recuit thermique à 180°C . Les fonctions de dispersion des copolymères diblocs symétriques PS-PMMA et PS- P_2VP déterminées par ellipsométrie spectroscopique seront utilisées lors de l'analyse optique de films minces nanocomposites à base de copolymère et de nanoparticules d'or. Intéressons nous dans la suite à des films minces de nanocomposites à base de copolymères diblocs alignés et de nanoparticules d'or.

II. Incorporation directe de nanoparticules dans des copolymères diblocs

Comme pour les films massifs nanocomposites (cf. Chapitre 4.II), l'incorporation directe de nanoparticules d'or dans des films minces de copolymères diblocs est réalisée avec du poly(styrène)-poly(méthacrylate de méthyle) PS-PMMA et des nanoparticules d'or AuPS stabilisées par des chaînes de polystyrène de faible masse molaire (cf. Chapitre 3.II).

II.1. Mise en forme

On prépare une solution de toluène contenant le PS-PMMA et les AuPS. La fraction massique de copolymère $f_m(\text{PS-PMMA})$ en solution est déterminée par l'Equation 5.2. La fraction volumique en or dans le matériau final sec $f_v(\text{Au})$ est déterminée par l'Equation 5.3, en tenant compte de la masse des chaînes polystyrène stabilisant les nanoparticules d'or, qui a été déterminée par spectrophotométrie au chapitre 3.II.1.2.2.

Equation 5.2
$$f_m(PS - PMMA) = \frac{m_{PS-PMMA}}{m_{PS-PMMA} + m_{AuPS} + m_{toluène}}$$

Equation 5.3
$$f_v(Au) = \frac{v_{Au}}{v_{Au} + v_{PS} + v_{PS-PMMA}} = \frac{m_{Au}/d_{Au}}{m_{Au}/d_{Au} + m_{PS}/d_{PS} + m_{PS-PMMA}/d_{PS-PMMA}}$$

avec $d_{Au}=19,3$; $d_{PS}=1,05$; $d_{PS-PMMA}=1,1$.

La solution contenant le copolymère et les nanoparticules est spin-coatée sur des wafers de silicium dans les conditions notées dans le Tableau 5.1. Après spin-coating, on obtient un film mince homogène, qu'on suppose amorphe. Après un recuit thermique à 180°C, on s'attend à obtenir un film mince aligné parallèlement au substrat, avec les nanoparticules d'or AuPS incorporées sélectivement dans les domaines de PS du copolymère dibloc PS-PMMA (cf. Figure 5.24).

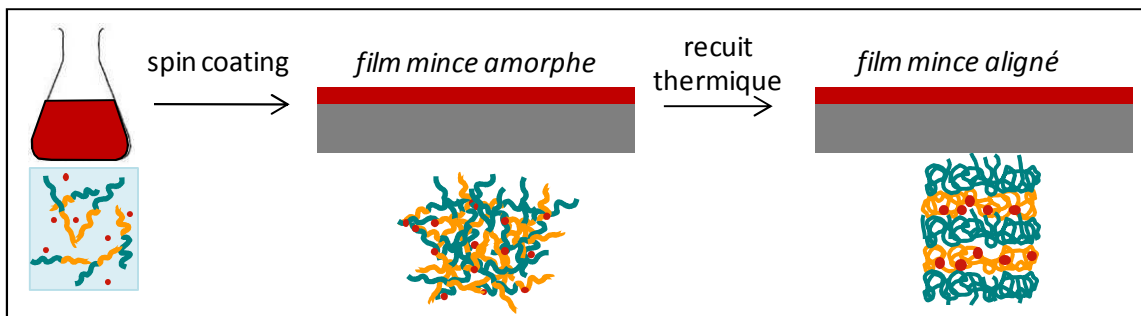


Figure 5.24. Schéma représentant la mise en forme de film mince nanocomposite composé de copolymère dibloc et de nanoparticules d'or

Plusieurs films minces nanocomposites PS-PMMA/AuPS sont étudiés, en faisant varier la fraction volumique en or $f_v(Au)$ (cf. Tableau 5.7). La fraction massique du copolymère est fixée entre 4 et 6 % pour obtenir des films minces homogènes d'épaisseur comprise entre 200 et 500 nm. La caractérisation des nanoparticules d'or AuPS utilisées pour la fabrication des films nanocomposites PS-PMMA/AuPS est répertoriée dans l'annexe 3.5.

Tableau 5.7. Paramètres expérimentaux des films minces nanocomposites PS-PMMA/AuPS

| N° du film | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| AuNPs | AuPS-1 | AuPS-1 | AuPS-1 | AuPS-2 |
| $f_m(PS-PMMA)$ en % | 5,38 | 5,86 | 3,87 | 5,00 |
| $f_v(Au)$ en % | 0,2 | 2,0 | 5,0 | 4,4 |

On s'intéresse aux propriétés optiques et structurales de ces films minces avant et après recuit thermique. Les films minces obtenus sur wafer de silicium sont étudiés par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique. Pour pouvoir observer l'échantillon par la tranche, la microscopie électronique à transmission est la technique

expérimentale la mieux adaptée. Pour rappel, l'obtention de coupes ultraminces d'un échantillon massif se fait par incorporation de l'échantillon dans une résine époxy puis découpe par ultramicrotomie avec un couteau en diamant (cf. Chapitre 2.1.1.2). Cependant, les wafers de silicium ne peuvent être découpés avec un couteau diamant, du fait de leur trop grande dureté. On doit alors se tourner vers un autre substrat, qui peut être coupé avec un couteau diamant et dont la chimie de surface est proche de celle des wafers de silicium. On choisit de travailler avec de l'aclar, un film thermoplastique flexible, de 200 μm d'épaisseur, d'une grande clarté optique et dont la surface est lisse. De plus, l'aclar étant transparent, il est possible de mesurer la densité optique des films minces nanocomposites par microspectrophotométrie. Il est également possible de travailler avec différents substrats, dont les substrats en Ormocer, un matériau polymère hybride organique-inorganique obtenu par sol-gel, dont les caractéristiques physiques (dureté, épaisseur,...) et chimiques (énergie de surface...) sont modulables à volonté et qui sont fabriqués par des collaborateurs du réseau Metachem à Würzburg, Allemagne. Peu de substrats étaient à notre distribution, mais il serait intéressant d'étudier l'influence du substrat sur les propriétés structurales des films minces.

Pour l'ensemble des échantillons présentés dans ce chapitre, les films minces déposés sur aclar sont analysés en microscopie électronique à transmission et microspectrophotométrie. Quant aux films minces déposés sur wafer de silicium, ils sont étudiés en ellipsométrie spectroscopique, réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique.

II.2. Films minces amorphes

II.2.1. Étude structurale

Les épaisseurs des films minces nanocomposites PS-PMMA/AuPS obtenus sur wafer de silicium, numérotés de 1 à 4, sont déterminées par réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique. Les épaisseurs mesurées par ces deux techniques sont en bon accord (cf. Tableau 5.8). La Figure 5.25 représente un cliché MET-HR d'une coupe transversale du film mince n°2 avant recuit thermique.

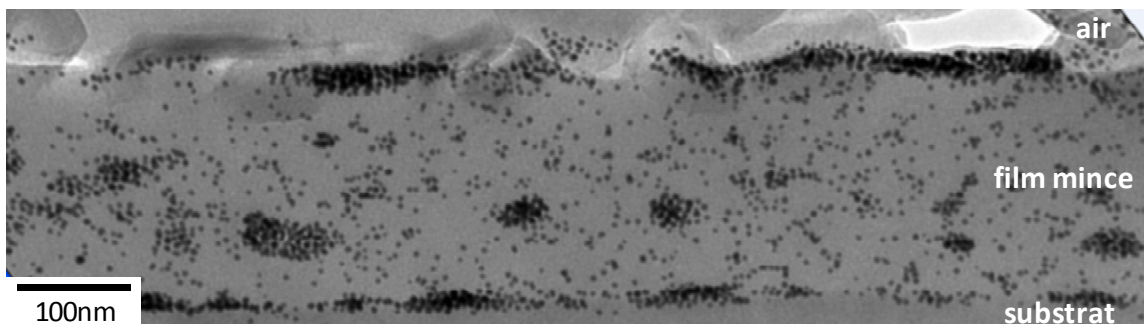


Figure 5.25. Cliché MET-HR du film mince n°2 avant recuit thermique, avec $f_v(\text{Au})=2,0\%$

On constate en premier lieu que le film mince est amorphe. En effet, à cette étape de la mise en forme, les chaînes du copolymère dibloc PS-PMMA(6) n'ont pas le temps de s'organiser (cf. Figure 5.24). Les nanoparticules d'or AuPS sont isolées les unes des autres et réparties aléatoirement dans le volume du film mince. Néanmoins, on observe à certains endroits de petits agrégats de nanoparticules. Ces paquets de particules peuvent être générés par le recuit thermique à 60°C, nécessaire à la préparation de l'échantillon à l'ultramicrotomie. Il est également envisageable que les agrégats se forment dès la préparation de la solution. Une observation similaire avait déjà été faite avec les nanocomposites massifs dans le Chapitre 4.II, pour les films les plus denses en or.

II.2.2. Étude optique

II.2.2.1. Ellipsométrie spectroscopique

La **mesure** du couple des intensités (I_s , I_c) obtenue avec les films minces PS-PMMA/AuPS se fait par ellipsométrie spectroscopique dans les mêmes conditions que précédemment (cf. Chapitre 5.I.1.2.3).

Les fonctions de dispersion du copolymère dibloc PS-PMMA et des nanoparticules d'or AuPS qui constituent le film mince ont été déterminées précédemment. La fonction de dispersion du copolymère PS-PMMA a été déterminée au Chapitre 5.I.1.5 avec la fonction de dispersion « New Amorphous » (cf. Tableau 5.4). Quant aux nanoparticules d'or AuPS, il s'agit des données expérimentales de Johnson-Christy¹⁸, qui ont été modifiées en prenant en compte l'effet de confinement des électrons dans les nanoparticules d'or (cf. Chapitre 3.II.1.2.3 et Figure 3.20). Une loi de mélange est réalisée pour décrire les propriétés optiques du matériau nanocomposite PS-PMMA/AuPS. On choisit de travailler avec la loi de mélange de Maxwell-Garnett, basée sur la polarisation induite par un champ uniforme sur des inclusions sphériques dispersées dans une matrice hôte (cf. Figure 5.26)^{19 20}. La théorie de Maxwell-Garnett est valable pour des systèmes dilués en inclusions, c'est-à-dire pour de grandes distances interparticulaires^{21 22}.

Dans notre étude, les inclusions sont les nanoparticules d'or AuPS et le copolymère PS-PMMA constitue la matrice hôte. La permittivité électrique effective ϵ_{eff} du matériau nanocomposite PS-PMMA/AuPS dépend de la permittivité des nanoparticules d'or $\tilde{\epsilon}_{\text{Au}}$, de celle du copolymère ϵ_m et de la fraction volumique en or $f_v(\text{Au})$.

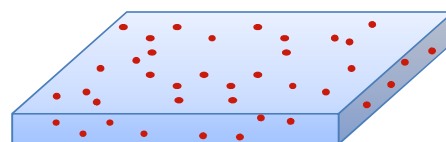


Figure 5.26. Schéma représentant un milieu composite désordonné

L'équation de Maxwell-Garnett (cf. Equation 5.5) est obtenue à partir de l'équation de Clausius-Mossotti, avec α la polarisabilité d'une sphère et N_V le nombre de nanoparticules par unité de volume²³ (cf. Equation 5.4).

Equation 5.4
$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{1}{3} \frac{N_V \alpha}{\epsilon_m} \text{ avec } \alpha = 3V\epsilon_m \left(\frac{\tilde{\epsilon}_{Au} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon}_{Au} + 2\epsilon_m} \right)$$

Equation 5.5
$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \epsilon_m + 3f_v(Au)\epsilon_m \frac{\tilde{\epsilon}_{Au} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon}_{Au} + 2\epsilon_m - f_v(Au)(\tilde{\epsilon}_{Au} - \epsilon_m)}$$

On inclut le modèle de Maxwell-Garnett comme la fonction de dispersion de la couche d'intérêt dans un modèle ellipsométrique (cf. Figure 5.27). Les fonctions de dispersion du copolymère PS-PMMA(6) et des nanoparticules d'or AuPS étant connues, les paramètres ajustables de ce modèle sont l'épaisseur du film mince et la fraction volumique en or. L'**ajustement** réalisé avec le modèle ellipsométrique représenté sur la Figure 5.27 est en bon accord avec les données expérimentales (cf. Figure 5.28).

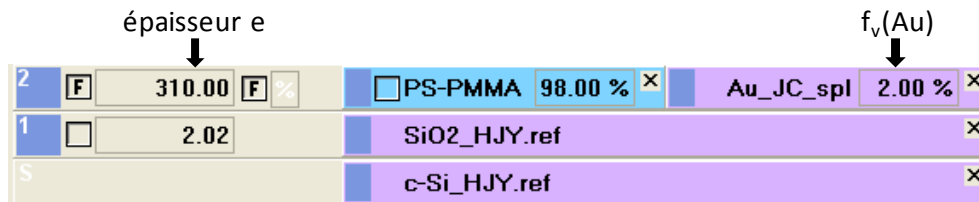


Figure 5.27. Modèle ellipsométrique incluant la loi de mélange de Maxwell-Garnett dans le logiciel $\Delta\psi 2$

Le confinement des électrons dans les nanoparticules d'or déterminé au Chapitre 3.II.1 est à prendre en compte dans la permittivité électrique des nanoparticules AuPS pour obtenir un ajustement en meilleur accord avec la mesure (cf. Figure 5.28). En effet, on remarque que si l'on ne tient pas compte de l'amortissement des électrons, le modèle s'ajuste beaucoup moins bien avec la mesure.

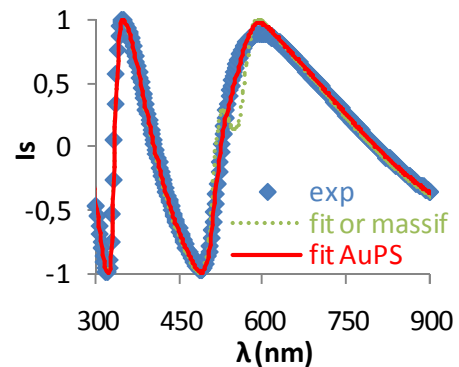


Figure 5.28. Mesure de l'intensité I_s du film n°2 avant recuit et ajustements par le modèle de MG

D'après l'ajustement réalisé sur la Figure 5.28, on obtient pour le film mince n°2 avant recuit une épaisseur de 302 nm et une fraction volumique en or $f_v(Au)$ de 1,7%, ce qui est en bon accord avec la valeur nominale de 2% (cf. Tableau 5.7). Les ajustements des intensités I_s , I_c sont représentés en Annexe 5.1 pour les films minces n°2 et 4.

Les indices optiques (n , k) issus de l'ajustement sont tracés en fonction de la longueur d'onde et seront discutés plus tard (cf. courbes rouges de la Figure 5.29).

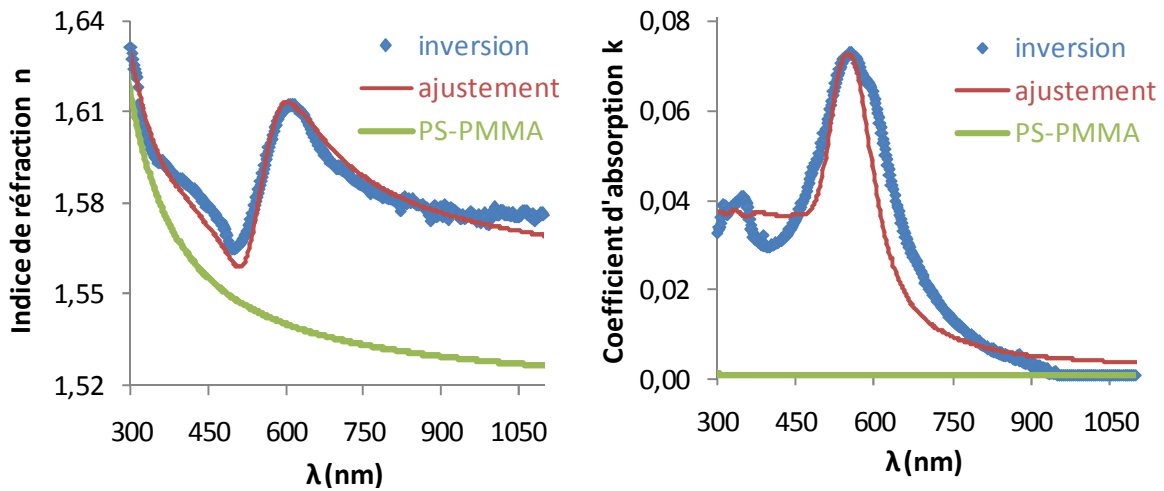


Figure 5.29. Indice de réfraction (gauche) et coefficient d'absorption (droite) du film mince n°2 avant recuit

Comme décrit au Chapitre 2.1.4.3, il existe une seconde approche permettant de déterminer les indices optiques du film mince nanocomposite, l'**inversion**. Pour rappel, aucune loi de dispersion n'est supposée dans cette approche. Il s'agit de faire l'inversion numérique du couple (I_s, I_c) à chaque valeur de λ afin de recueillir les indices optiques (n , k) de la couche d'intérêt sur toute la gamme de longueur d'onde. On obtient de cette façon les courbes bleues sur la Figure 5.29. Cette méthode nécessite de connaître l'épaisseur e du film mince, déterminée ultérieurement par deux techniques indépendantes, l'ellipsométrie spectroscopique (via la méthode d'ajustement) et la réflectivité des rayons X.

On constate que les indices optiques obtenus par les approches d'ajustement et d'inversion sont en très bon accord (cf. Figure 5.29), ce qui tend à valider les deux approches. En comparaison avec le copolymère seul PS-PMMA (cf. courbe verte de la Figure 5.29), le film mince n°2 présente une résonance plasmonique à 560nm, due à la présence des nanoparticules d'or AuPS dans le film mince. La différence de largeur entre les courbes rouges et bleues peut être liée à la polydispersité de forme et de taille des nanoparticules d'or ou à des couplages entre elles, qui ne sont pas pris en compte dans le modèle de Maxwell-Garnett.

II.2.2.2. Microspectrophotométrie

On étudie également les réponses optiques des films minces nanocomposites obtenus sur aclair par microspectrophotométrie (MSP).

Dans ce cas, le témoin est réalisé avec un film mince de PS-PMMA déposé sur un substrat d'aclar. On constate sur la Figure 5.30 que la résonance plasmonique des films minces PS-PMMA/AuPS s'amplifie lorsque la fraction volumique en or augmente. La résonance plasmonique du film mince n°1 est peu intense, du fait de la faible concentration en nanoparticules d'or AuPS. Pour chacun de ces films, on relève la position du maximum d'absorption λ_{plasmon} , que l'on répertorie sur le Tableau 5.8.

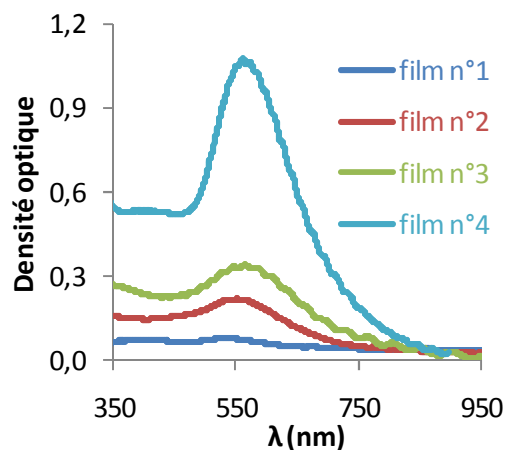


Figure 5.30. Densité optique relative de films minces de nanocomposites PS-PMMA/AuPS

II.2.2.3. Conclusion

Les caractéristiques des films minces numérotés de 1 à 4 sont répertoriées dans le Tableau 5.8. Les épaisseurs déterminées par ellipsométrie et réflectivité des rayons X sont en bon accord, et les valeurs des fractions volumiques obtenues par la méthode d'ajustement sont proches de celles attendues. Toutefois, on peut noter que la valeur χ^2 , caractérisant la qualité de l'ajustement du modèle de Maxwell-Garnett, augmente avec la fraction volumique en or. Cela est probablement dû au fait que lorsque le système devient dense en or, sa réponse s'éloigne de la situation décrite par le modèle simple de Maxwell-Garnett. Ceci est lié à l'augmentation des couplages entre nanoparticules, qui ne sont pas décrits dans le modèle. Un modèle phénoménologique simple modifié du modèle de Maxwell-Garnett et permettant de rendre compte des couplages entre nanoparticules, sera étudié dans la suite de ce chapitre, pour des nanocomposites où des nanoparticules d'or ont été synthétisées *in situ* dans des films de copolymères et dont la densité en or est encore plus élevée.

Tableau 5.8. Tableau récapitulatif des films minces PS-PMMA/AuPS

| N° | $f_m(\text{PS-PMMA})$ | $f_v(\text{Au})$ | e (nm) RRX | e (nm) ellipso | $f_v(\text{Au})$ ellipso | χ^2 ellipso | λ_{plasmon} (nm) MSP |
|----|-----------------------|------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| 1 | 5,38% | 0,2% | 250 | 246 | 0,2% | 4 | 524 |
| 2 | 5,86% | 2,0% | 288 | 302 | 1,7% | 9 | 560 |
| 3 | 3,87% | 5,0% | 331 | 322 | 2,0% | 66 | 567 |
| 4 | 5,00% | 4,4% | | 406,9 | 5,9% | 300 | 570 |

II.3. Films minces alignés

Intéressons nous maintenant aux propriétés structurales et optiques des films minces PS-PMMA/AuPS après l'étape de recuit thermique à 180°C (cf. Figure 5.24). D'après l'étude réalisée au chapitre 5.1.2.1, il est possible d'aligner un film mince de copolymère seul PS-PMMA parallèlement au substrat en réalisant un recuit thermique. On espère donc faire de même en présence des nanoparticules AuPS, incorporées dans les domaines de PS du copolymère, après un recuit thermique à 180°C pendant plusieurs heures.

II.3.1. Étude structurale

Le film mince n°2 est étudié par la tranche par microscopie électronique à transmission après recuit thermique (cf. Figure 5.31).



Figure 5.31. Cliché MET-HR du film mince n°2 après recuit thermique

On constate sur le cliché MET-HR de la Figure 5.31 qu'il ne reste presque plus de nanoparticules d'or AuPS individuelles dans le film mince, elles se sont agrégées après le recuit thermique. On constate que ces paquets de particules sont de différente taille : il y a un grand nombre de petits agrégats et quelques uns plus importants. On peut supposer que le recuit thermique a un effet néfaste sur la stabilité des nanoparticules AuPS²⁴. On fait l'hypothèse que le groupement thiol de la chaîne de polystyrène PS-SH stabilisant la nanoparticule d'or se détache sous l'effet de la température, comme schématisé sur la Figure 5.32. Il est possible, d'après les études de J. Bang et al., d'éviter l'agrégation des nanoparticules d'or AuPS en utilisant du poly[(méthacrylate de méthyle-styrène)-azidostyrène] PS-PMMA-PS-N₃-SH^{25 26}.

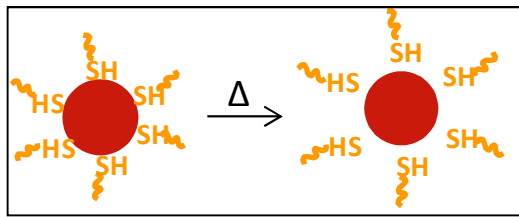


Figure 5.32. Schéma représentant le détachement du thiol de la particule d'or sous l'effet de la température

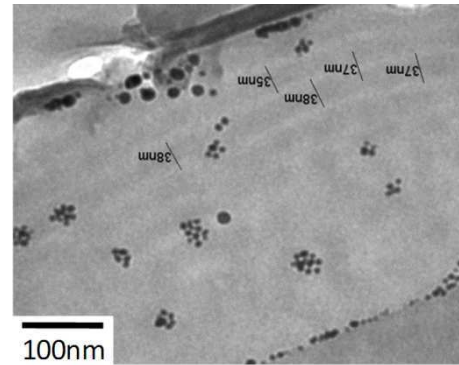


Figure 5.33. Cliché MET-HR du film n°2 après recuit thermique

De plus, on constate sur la Figure 5.31 que le film mince de nanocomposite après recuit thermique est aligné parallèlement au substrat, mais seulement sur la moitié supérieure du film. L'alignement du film mince se fait probablement de l'interface air/film vers l'interface film/substrat. Il serait nécessaire de modifier la chimie de surface du substrat d'aclar pour favoriser l'alignement film/substrat. On peut également se demander si les agrégats de nanoparticules affectent la thermodynamique du film et empêchent l'alignement du copolymère sur toute l'épaisseur du film mince. La période lamellaire du copolymère dibloc PS-PMMA(6) est mesurée à différents endroits sur le cliché MET-HR de la Figure 5.33, on trouve ici $d \approx 37 \pm 2$ nm.

L'analyse par AFM du film mince n°2 obtenu sur wafer de silicium après recuit thermique révèle une topographie à la surface du film mince spécifique d'un film aligné parallèlement au substrat. D'après le profil de hauteur réalisé à partir de la Figure 5.34, la différence de hauteur est estimée à 36 ± 4 nm, ce qui correspond à la période lamellaire du PS-PMMA(6). Les petits points blancs qu'on observe à la surface du film mince correspondent probablement à des petits agrégats de nanoparticules d'or.

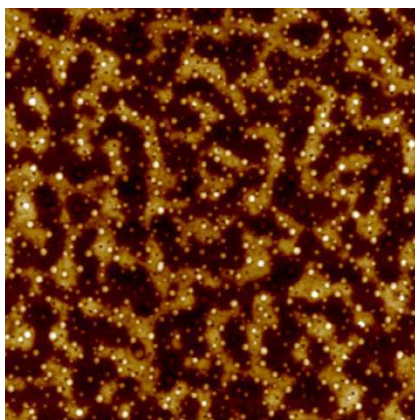


Figure 5.34. Image topographique d'AFM du film n°2 après recuit thermique ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$)

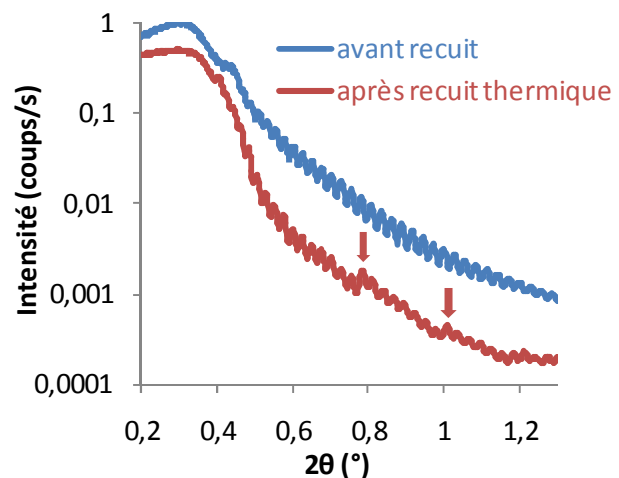


Figure 5.35. Spectre de RRX du film mince n°2 avant et après recuit thermique.

Le film mince n°2 est aussi analysé par réflectivité des rayons X. Avant recuit, on observe des franges de Kiessig classiques (cf. courbe bleue de la Figure 5.35), tandis qu'après l'étape de recuit thermique, la mesure de réflectivité des rayons X met en évidence une structure multicouche (cf. courbe rouge de la Figure 5.35). En effet, on observe en plus des franges de Kiessig, les 3^{ème} et 4^{ème} ordres de réflexion de Bragg d'un système multicouche, indiqués par des flèches rouges. D'après la loi de Bragg (cf. Equation 2.9), on trouve une périodicité d'environ 34 ± 2 nm.

Les valeurs de période lamellaire du film mince de nanocomposite n°2 après recuit estimées par MET, AFM et RRX sont en bon accord.

II.3.2. Étude optique

Les films minces de nanocomposites PS-PMMA/AuPS après un recuit thermique sont étudiés par ellipsométrie spectroscopique. L'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k du film mince n°2 après recuit thermique déterminés par l'approche de l'inversion sont représentés sur la Figure 5.36. On observe une résonance plasmonique, ainsi qu'une remontée des indices optiques vers les grandes longueurs d'onde, signalée par un cercle noir sur la Figure 5.36. On peut attribuer cette remontée dans l'infrarouge à la présence d'agrégats de nanoparticules d'or dans le film mince, qui ont été observés par MET sur la Figure 5.31. Après le recuit thermique, les particules d'or AuPS ne répondent donc plus comme des particules d'or individuelles et isolées, ce qui confirme le fait qu'elles ne sont pas stables avec la température.

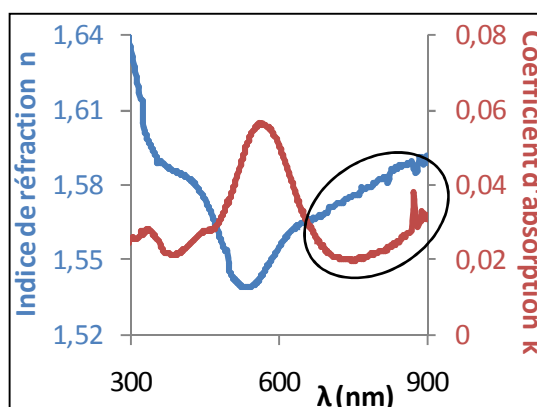


Figure 5.36. Indices optiques du film n°2 après recuit thermique

Pour aligner le copolymère dibloc tout en évitant l'agrégation des nanoparticules d'or, différentes expositions au solvant ont été testées sur des films minces de PS-PMMA/AuPS. Néanmoins, aucune condition expérimentale n'a permis d'organiser les systèmes nanocomposites.

Conclusion sur l'incorporation directe : Des films minces de nanocomposites PS-PMMA/AuPS ont été obtenus par spin-coating sur des wafer de silicium et de l'aclar en modifiant la concentration en or. Avant recuit, les films minces sont amorphes et les nanoparticules d'or réparties aléatoirement, bien que des agrégats soient déjà présents à cette étape. Les réponses optiques des films minces PS-PMMA/AuPS sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique, en tenant compte du confinement des électrons dû à la taille finie des nanoparticules d'or dans le modèle de Maxwell-Garnett. Les indices

optiques obtenus par les méthodes d'ajustement ou d'inversion sont en très bon accord, ce qui permet de valider la loi de mélange de Maxwell-Garnett. Les différents films minces PS-PMMA/AuPS étudiés par microspectrophotométrie présentent une résonance plasmonique bien définie, qui s'amplifie avec l'augmentation de la fraction volumique en or. Après un recuit thermique à 180°C, les films minces présentent un alignement partiel parallèle au substrat. De plus, les nanoparticules d'or se sont agrégées dans le film, probablement du fait de la mauvaise stabilité du groupement thiol avec la température. Dans le but d'éviter de chauffer le système, nous nous intéressons dans la suite à la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans des films minces de copolymères diblocs.

III. Synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc

La synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans un copolymère dibloc symétrique A-B a été décrite dans le cas de films massifs, au chapitre 4.III. Pour rappel, la synthèse *in situ* nécessite que l'un des blocs du copolymère puisse jouer le rôle de stabilisant pour les nanoparticules d'or, et éventuellement d'agent réducteur. Le sel d'or est mis en solution avec le copolymère A-B dans un solvant commun et se coordonne en solution avec l'un des deux blocs selon leur affinité chimique. Une étape de réduction permet ensuite de synthétiser *in situ* les nanoparticules d'or au sein du bloc préférentiel. La réduction du sel d'or en nanoparticules peut se faire en chauffant le système, en l'exposant à des irradiations ou en le mettant au contact d'un réducteur chimique (cf. Figure 5.37). Dans notre étude, la synthèse *in situ* des nanoparticules d'or est réalisée thermiquement. On travaille avec deux copolymères diblocs symétriques, le PS-PMMA(6) et le PS-₂PVP, dont les caractéristiques sont détaillées respectivement au Chapitre 2.II.2 et II.3.

III.1. Cas du PS-PMMA

III.1.1. Mise en forme et optimisation de la synthèse *in situ*

On prépare une solution de copolymère dibloc PS-PMMA(6) et de sel d'or H₂AuCl₄·3H₂O dans du toluène. La fraction massique de copolymère dans la solution et la fraction volumique en or dans le matériau final sec sont données respectivement par l'Equation 5.6 et l'Equation 5.7 en supposant la réduction des nanoparticules totale. On définit également le nombre d'équivalents d'après l'Equation 5.8, correspondant au rapport entre le nombre d'atomes d'or et de groupements méthacrylates.

Equation 5.6

$$f_m(PS - PMMA) = \frac{m_{PS-PMMA}}{m_{PS-PMMA} + m_{HAuCl_4,3H_2O} + m_{toluène}}$$

Equation 5.7

$$f_v(\text{Au}) = \frac{v_{\text{Au}}}{v_{\text{Au}} + v_{\text{PS-PMMA}}} = \frac{m_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{d_{\text{Au}}}}{m_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{d_{\text{Au}}} + m_{\text{PS-PMMA}} \times \frac{1}{d_{\text{PS-PMMA}}}}$$

Equation 5.8

$$\text{nombre d'équivalents} = \frac{n_{\text{HAuCl}_4,3\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{MA}}}$$

La solution est spin-coatée sur wafer de silicium et aclar. À cette étape de la mise en forme, le film mince contenant le PS-PMMA et les précurseurs d'or est amorphe. On s'attend à ce qu'un recuit thermique à 180°C induise l'alignement du film mince parallèlement au substrat et la réduction *in situ* du sel d'or en nanoparticules dans les domaines de PMMA du PS-PMMA (cf. Figure 5.37). En effet, d'après la littérature ^{27 28 29 30}, il est possible de réduire *in situ* des précurseurs d'or en nanoparticules dans du méthacrylate.

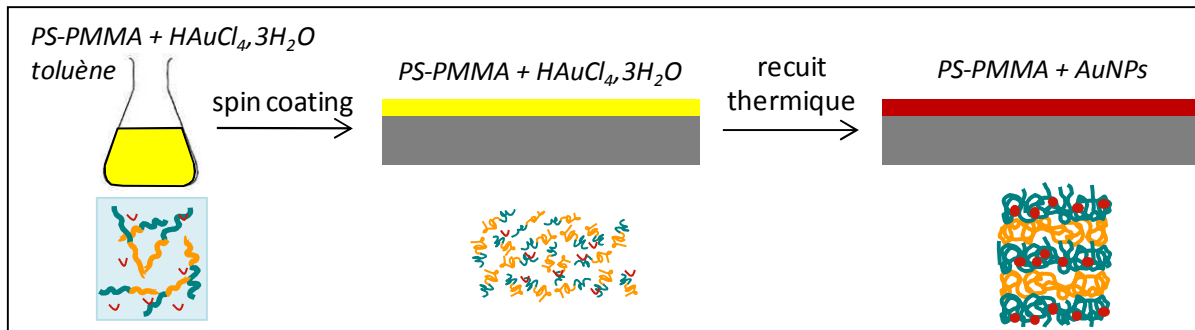


Figure 5.37. Schéma représentant la mise en forme de film mince nanocomposite PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ*

On établit dans un premier temps les conditions expérimentales permettant de réduire totalement les précurseurs d'or en nanoparticules, à savoir la température et le temps de recuit thermique.

Des films minces contenant le PS-PMMA et le sel d'or sont réduits pendant deux heures à différentes températures : 90°C, 120°C, 150°C et 180°C. On étudie leur réponse optique par microspectrophotométrie (SPM) de la manière suivante : les films sont placés sous le faisceau du spectrophotomètre à l'instant t0. On mesure leur densité optique à différents moments d'observations t0+xmin. On observe dans certains cas une évolution de la réponse du film mince de nanocomposite sous l'effet de l'illumination par le faisceau du microspectrophotomètre.

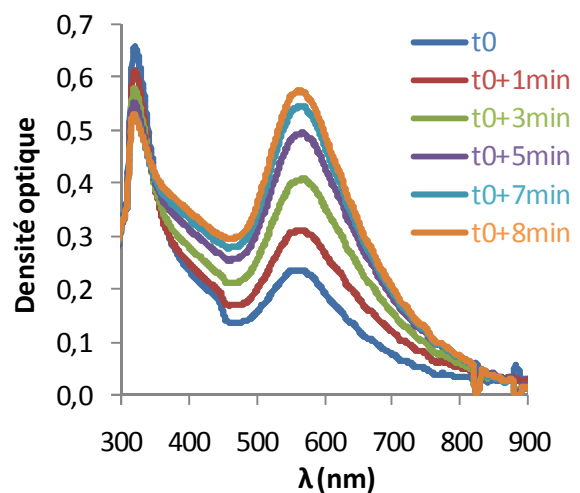


Figure 5.38. Évolution, en fonction du moment d'observation, de la densité optique d'un film mince PS-PMMA/HAuCl₄,3H₂O après un recuit à 120°C pendant 2h

La Figure 5.38 représente la densité optique en fonction du moment d'observation d'un film mince de PS-PMMA/ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ après un recuit à 120°C pendant 2h. Au tout début de l'observation (t_0), on constate la présence d'un premier pic à 320 nm correspondant au signal du sel d'or et d'un second pic vers 570 nm correspondant aux nanoparticules d'or, qui ont été synthétisées *in situ* dans le film mince. Cela signifie que la réduction de précurseurs d'or en nanoparticules par le recuit thermique n'est pas totale à 120°C . Lorsque le temps d'illumination du film mince sous le faisceau lumineux du microspectrophotomètre augmente, on constate que l'intensité du pic du sel d'or diminue, tandis que celle du pic des nanoparticules d'or augmente, ce qui signifie que la réduction *in situ* est en cours.

Des observations similaires sont faites pour des recuits thermiques à 90°C et 150°C . En revanche, à 180°C , la densité optique du film mince révèle un seul pic correspondant aux nanoparticules d'or, et n'évolue pas avec le moment de mesure de la densité optique. On en conclut alors que la réduction thermique des précurseurs en nanoparticules d'or est totale lors du recuit à 180°C .

On s'intéresse maintenant à l'influence de la durée du recuit thermique sur la résonance plasmonique des films minces nanocomposites PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ*. On étudie par ellipsométrie spectroscopique les indices optiques des films minces ayant subi un recuit thermique à 180°C pendant 30 minutes, 2, 12 et 72 heures. La Figure 5.39 représente les indices optiques issus de l'approche d'inversion pour les quatre différents temps de recuit thermique, on constate que qu'ils sont rigoureusement identiques quel que soit le temps de recuit à 180°C . Cette observation signifie que 30 minutes de recuit à 180°C sont suffisantes pour réduire totalement *in situ* les précurseurs en nanoparticules d'or.

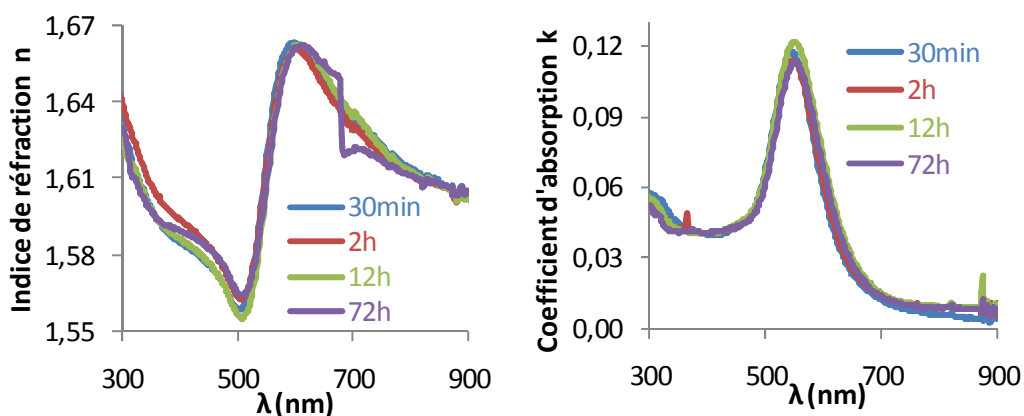


Figure 5.39. Indices optiques des films minces nanocomposites PS-PMMA/nanoparticules d'or synthétisées *in situ* à 180°C pour différents temps de recuit

Dans la suite, les films minces seront réduits dans les conditions expérimentales suivantes : sous vide à 180°C entre 30 minutes et 2 heures. Plusieurs films minces PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ*

sont fabriqués en faisant varier la fraction volumique en or (cf. Tableau 5.9). On étudie les propriétés structurales et optiques de ces films minces après un recuit thermique à 180°C pendant 2 heures.

Tableau 5.9. Conditions expérimentales des films minces PS-PMMA/AuNPS synthétisées *in situ*

| N° du film | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| f_m (PS-PMMA) en % | 2,2 | 4,0 | 4,3 | 3,6 | dilué | dilué |
| f_v (Au) en % | 0,5 | 2,7 | 4,6 | 7,6 | 11,6 | 18,8 |
| Nombre d'équivalents | 0,09 | 0,54 | 0,97 | 1,64 | 2,60 | 4,59 |

Pour la préparation des films minces n°9 et n°10, de grande fraction volumique en or, les solutions sont visqueuses en comparaison du copolymère seul et il devient alors très difficile de les spin-coater. Elles sont alors fortement diluées pour qu'il soit possible d'obtenir des films minces plans et homogènes par spin-coating. Les épaisseurs des films n°9 et n°10 sont alors inférieures au reste de la série (cf. Tableau 5.10) mais l'Equation 5.7 reste toujours valable.

III.1.2. Étude structurale

Les épaisseurs des films minces numérotés de 5 à 10 sont mesurées par réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique, via la méthode d'ajustement (cf. Tableau 5.10).

Tableau 5.10. Tableau récapitulatif rassemblant l'ensemble des paramètres structuraux et optiques des films minces de PS-PMMA/Au synthétisées *in situ*. Ces paramètres seront discutés par la suite

| N° | f_m (PS-PMMA) en % | f_v (Au) en % | e (nm) RRX | e (nm) ellipso | f_v (Au) ellipso | λ_{plasmon} (nm) ellipso | c/a ellipso | χ^2 ellipso | D (nm) MET | σ (nm) MET |
|----|-------------------------|--------------------|---------------|-------------------|-----------------------|--|----------------|---------------------|---------------|----------------------|
| 5 | 2,2 | 0,5 | 131 | 128 | 1,3 | 545 | 1,0 | 18 | | |
| 6 | 4,0 | 2,7 | 297 | 293 | 2,4 | 574 | 1,9 | 15 | 29,1 | 4,6 |
| 7 | 4,3 | 4,6 | 377 | 360 | 4,1 | 580 | 2,1 | 16 | 24,3 | 4,8 |
| 8 | 3,6 | 7,6 | 252 | 291 | 7,4 | 592 | 2,4 | 28 | 23,3 | 4,8 |
| 9 | dilué | 11,6 | 80 | 85 | 10,9 | 602 | 2,8 | 20 | 20,5 | 5,0 |
| 10 | dilué | 18,8 | 70 | 88 | 14,3 | 602 | 2,8 | 23 | 16,1 | 7,9 |

La surface des films minces est étudiée par microscopie à force atomique en mode tapping. D'après la Figure 5.40 représentant les images de topographie et de phase du film mince n°5 après recuit thermique, on constate la présence de nano-objets circulaires à la surface du film mince n°5. Il s'agit probablement des nanoparticules d'or réduites *in situ* dans le film mince de PS-PMMA, et elles ne semblent pas agrégées. Comme expliqué au Chapitre 2.1.2, la présence d'objets plus ou moins durs à la surface induit des différences locales d'interactions entre la pointe et la surface ; on peut ainsi

visualiser sur l'image de phase la différence de dureté entre les nanoparticules d'or et la matrice de copolymère.

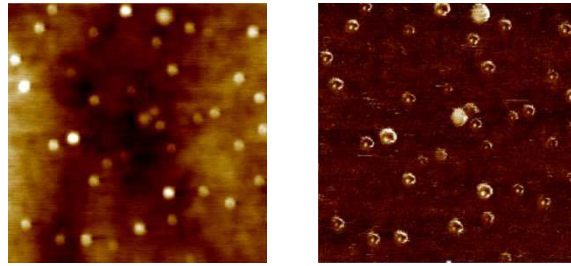


Figure 5.40. Images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la topographie (gauche) et de la phase (droite) du film mince n°5

Une étude en AFM est réalisée à plus grande échelle, mais on n'observe pas de topographie spécifique à la surface du film mince de nanocomposite. On en conclut alors que le recuit thermique réalisé à 180°C a réduit les précurseurs en nanoparticules d'or mais n'a probablement pas permis d'aligner le film mince de copolymère.

Les films minces après recuit thermique sont également caractérisés par la tranche par microscopie électronique à transmission. La Figure 5.41 représente les clichés MET du film mince n°6, dont la fraction volumique théorique en nanoparticules d'or est de 2,7%.

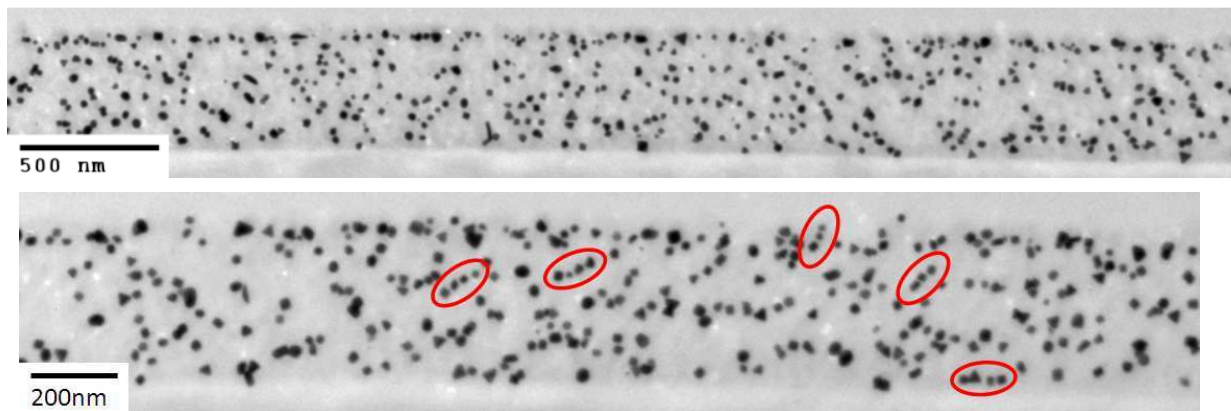


Figure 5.41. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée du film mince n°6 après recuit thermique

On constate la présence de nanoparticules d'or, synthétisées *in situ* et réparties aléatoirement dans le film mince n°6. Les particules ne sont pas agrégées et semblent sphériques et plutôt monodisperses. D'après l'histogramme en taille issu de l'analyse des clichés MET et représenté sur la Figure 5.42, la réduction thermique a généré des particules d'or plutôt grosses ($D=29,1\text{nm}$ et $\sigma=4,6\text{nm}$) par rapport à la taille caractéristique du copolymère PS-PMMA(6).

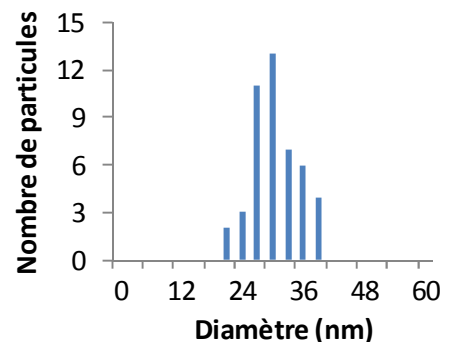


Figure 5.42. Histogramme des particules d'or synthétisées *in situ* dans le film n°6

D'après les clichés MET, on n'observe pas d'alignement du copolymère PS-PMMA après le recuit thermique. En revanche, on observe une organisation locale qui tend à aligner les nanoparticules d'or, signalée par des cercles rouges sur la Figure 5.41. Ces alignements à petite échelle sont probablement dus à l'arrangement des chaînes polymère.

La Figure 5.43 illustre le cliché MET du film mince n°8, qui est plus concentré en or avec $f_v(\text{Au})=7,6\%$. On observe également pour ce film mince nanocomposite des alignements de nanoparticules d'or à petite échelle. Les nanoparticules d'or synthétisées *in situ* semblent plus nombreuses et plus proches en comparaison du film mince n°6. On note également un alignement à grande échelle des nanoparticules d'or à l'interface air/film. D'après les observations de Kao et al ¹, les faibles énergies de surface des nanoparticules, les interactions interfaciales préférentielles et le coût entropique associé à la déformation des chaînes polymère peuvent conduire à des ségrégations de nanoparticules aux interfaces air/film et film/substrat.

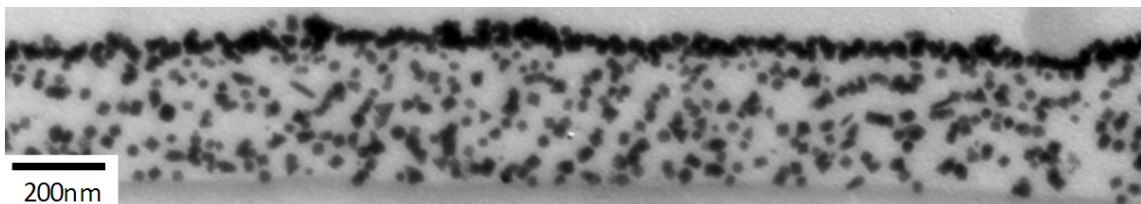


Figure 5.43. Cliché MET d'une coupe ultramicrotomée du film mince n°8 après recuit thermique

Pour chacun des films minces numérotés de 5 à 10, un histogramme en taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans le PS-PMMA est réalisé à partir des clichés MET. On constate sur la Figure 5.44 que le diamètre moyen D des nanoparticules d'or évolue lorsque la fraction volumique en or augmente. On remarque aussi que l'écart-type augmente avec la concentration en or, ce qui signifie que la synthèse *in situ* des nanoparticules est plus hétérogène pour des systèmes denses en or.

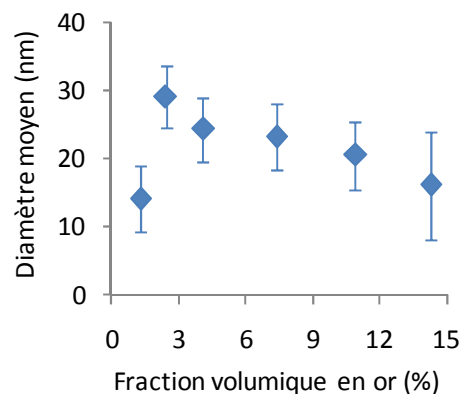


Figure 5.44. Diamètre des particules d'or réduites *in situ* dans du PS-PMMA en fonction de $f_v(\text{Au})$

III.1.3. Étude optique

III.1.3.1. Ellipsométrie spectroscopique

Les indices optiques du film mince n°6 sont déterminés par les méthodes d'ajustement et d'inversion, comme expliqué au Chapitre 5.II.2.2.1. Les courbes bleues de la Figure 5.45 correspondent aux indices optiques issus de l'inversion et les courbes rouges aux indices obtenus par la méthode d'ajustement avec un modèle simple de Maxwell-Garnett. Comme les nanoparticules sont synthétisées *in situ* dans le film mince de copolymère dibloc, on ne peut pas mesurer la fonction de dispersion de l'or dans ces nanoparticules. On propose alors d'utiliser la fonction de dispersion des nanoparticules d'or AuPS-1, déterminées au Chapitre 3.II.1.2. Cette proposition sera discutée plus loin.

On constate sur la Figure 5.45 qu'il y a un décalage de la position de la résonance plasmonique. Le modèle de Maxwell-Garnett dans sa forme la plus simple, c'est-à-dire pour des inclusions sphériques dans une matrice diélectrique ne permet pas, dans ce cas, de reproduire correctement les données expérimentales.

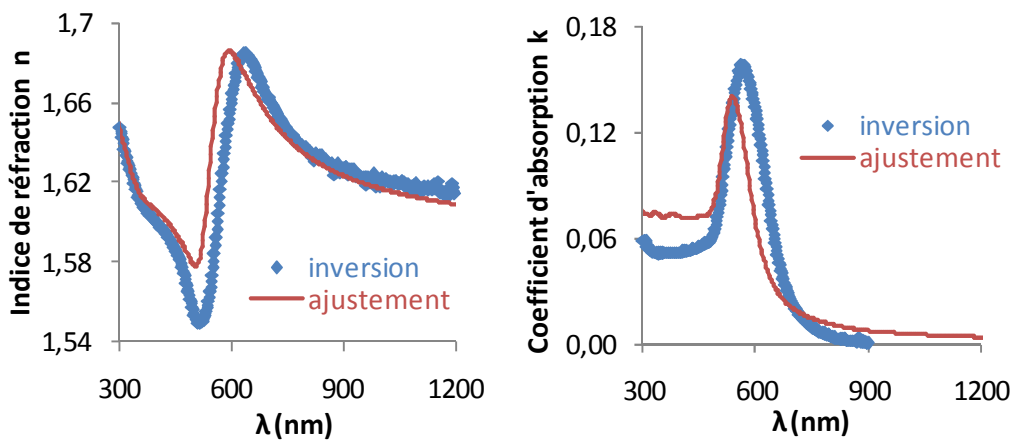


Figure 5.45. Indice de réfraction et coefficient d'absorption du film mince n°6 en fonction de λ

Bien que les nanoparticules d'or ne soient pas alignées à grande échelle d'après les clichés MET de la Figure 5.41, elles sont suffisamment proches les unes des autres pour ressentir, en plus du champ électromagnétique du faisceau incident, le champ électromagnétique diffusé par les particules voisines. On parle dans ce cas de couplage entre les particules. On fait alors l'hypothèse que ces couplages entre nanoparticules induisent une modification de la réponse optique de la particule individuelle. On propose de modéliser ces effets de la façon suivante : on considère que les nanoparticules d'or ne répondent plus comme des particules sphériques individuelles mais qu'elles ont une réponse optique équivalente à celle de nanoparticules ellipsoïdales (cf. Figure 5.46).

L'observation des films en MET nous permet d'affirmer que les particules sont bien sphériques et la forme ellipsoïdale envisagée dans le modèle est une représentation de leur polarisabilité modifiée par les couplages avec les nanoparticules voisines. On utilise une forme plus générale de la formule de Maxwell-Garnett, qui inclut la présence de polarisabilités d'ellipsoïdes. Cette modification a été proposée par Bohren et Huffman²³ et a déjà été étudiée théoriquement par Goncharenko et al.^{31,32}.

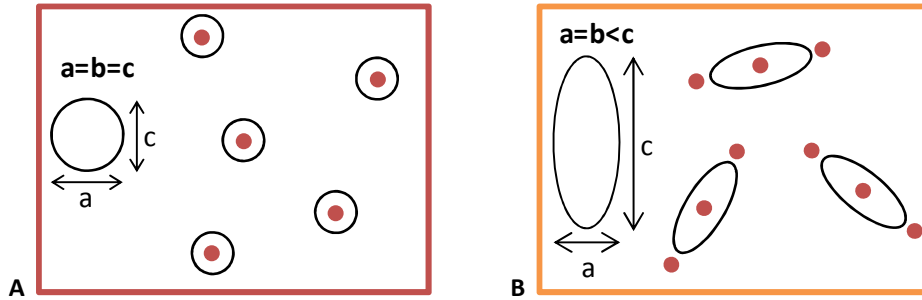


Figure 5.46. Schéma représentant la polarisabilité d'une particule sphérique (A) et ellipsoïdale type prolata (B)

L'équation de Maxwell-Garnett peut s'écrire selon l'Equation 5.9, avec ϵ_m et $\tilde{\epsilon}_{Au}$ respectivement les permittivités électriques du milieu environnant et des nanoparticules d'or, $f_v(Au)$ la fraction volumique en or, et $\tilde{\epsilon}_{eff}$ la permittivité complexe effective du composite qui dépend du facteur β .

Equation 5.9

$$\tilde{\epsilon}_{eff} = \frac{\epsilon_m(1-f_v(Au)) + \beta f_v(Au)\tilde{\epsilon}_{Au}}{(1-f_v(Au)) + f_v(Au)\beta}$$

Dans le cas de nanoparticules d'or de géométrie sphérique, le facteur β s'écrit selon l'Equation 5.10.

Equation 5.10

$$\beta = \frac{3\epsilon_m}{\tilde{\epsilon}_{Au} + 2\epsilon_m}$$

En considérant les nanoparticules d'or comme des ellipsoïdes virtuels, le facteur β introduit la forme ellipsoïdale et s'écrit alors selon l'Equation 5.11 pour une orientation aléatoire. λ_i représente le rapport entre le champ électromagnétique à l'intérieur de la particule et celui du milieu extérieur ; et a, b et c représentent les longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde.

Equation 5.11

$$\beta = \frac{\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c}{3} \quad \text{avec} \quad \lambda_i = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\tilde{\epsilon}_{Au} - \epsilon_m)} \quad \text{où } i=a, b \text{ ou } c$$

Les facteurs géométriques L_i (aussi appelés facteurs de dépolarisation) sont reliés par $L_a + L_b + L_c = 1$ et s'écrivent selon l'Equation 5.12 avec q la variable d'intégration.

Equation 5.12

$$L_i = \frac{abc}{3} \int_0^\infty \frac{dq}{(i^2 + q)f(q)} \quad \text{avec} \quad f(q) = \sqrt{(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)}$$

Dans notre cas, on considère des ellipsoïdes de révolution, c'est-à-dire que deux des dimensions propres des ellipsoïdes sont égales : on fixe $a=b$ soit $L_a=L_b$. On peut alors distinguer deux types d'ellipsoïdes de révolution représentés sur la Figure 5.47 : les oblates ($a=b>c$) et les prolates ($a=b<c$).

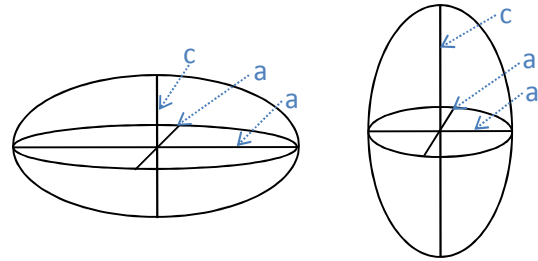


Figure 5.47. Schéma d'un ellipsoïde oblate (gauche) et prolata (droite)

Le rapport d'aspect c/a quantifie de combien la polarisation des particules est modifiée par rapport à la forme sphérique, c'est donc une façon de quantifier phénoménologiquement le couplage entre les nanoparticules d'or.

Dans ce cas, le modèle ellipsométrique qui utilise la loi de mélange de Maxwell-Garnett modifiée dépend de trois paramètres : l'épaisseur e du film mince, la fraction volumique en or $f_v(\text{Au})$ et le rapport d'aspect c/a . La Figure 5.48 représente les ajustements sur les intensités (I_s, I_c) obtenus à partir du modèle de Maxwell-Garnett basé sur la polarisabilité d'objets monodisperses sphériques (courbe rouge) et ellipsoïdaux (courbe orange). L'ajustement ainsi obtenu avec le modèle modifié de Maxwell-Garnett est en très bon accord avec les données expérimentales (cf. Figure 5.48). On obtient dans ce cas $e=293$ nm, $f_v(\text{Au})=2,4\%$ et $c/a=1,9$ pour le film n°6 après recuit thermique. On constate que la fraction volumique en or obtenue par ce modèle de Maxwell-Garnett modifié est proche de la valeur attendue compte tenu de la quantité de sel d'or introduite dans le matériau (cf. Tableau 5.10).

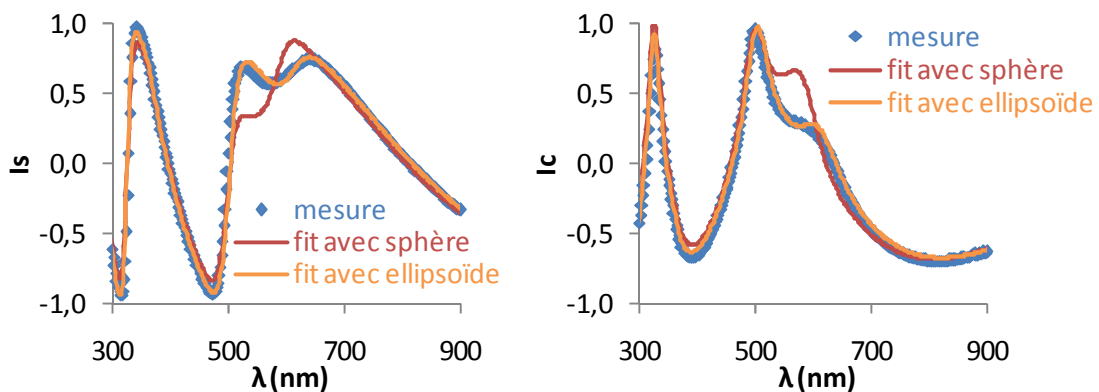


Figure 5.48. Mesure (bleu) des intensités I_s et I_c du film mince n°6 après recuit thermique et ajustements basés sur la polarisabilité de nanoparticules d'or sphériques (rouge) ou ellipsoïdales (orange)

D'après la Figure 5.49, les indices optiques issus du modèle modifié de Maxwell-Garnett modifié (courbe orange) s'ajustent très bien avec les données issues de l'inversion (courbe bleue). Le modèle phénoménologique modifié de Maxwell-Garnett est donc très satisfaisant pour ce type d'échantillons. Pour rappel, la fonction de dispersion utilisée pour représenter les nanoparticules d'or

(synthétisées *in situ*) est celle correspondant aux nanoparticules AuPS-1 de 6 nm de diamètre et elle permet un ajustement très satisfaisant avec la mesure optique. Or l'étude structurale de ces échantillons montre que les particules sont significativement plus grandes (cf. Figure 5.42). On peut donc supposer qu'il existe une autre origine physique au fort amortissement observé de la résonance plasmonique. Cet autre effet pourrait être lié à la polydispersité.

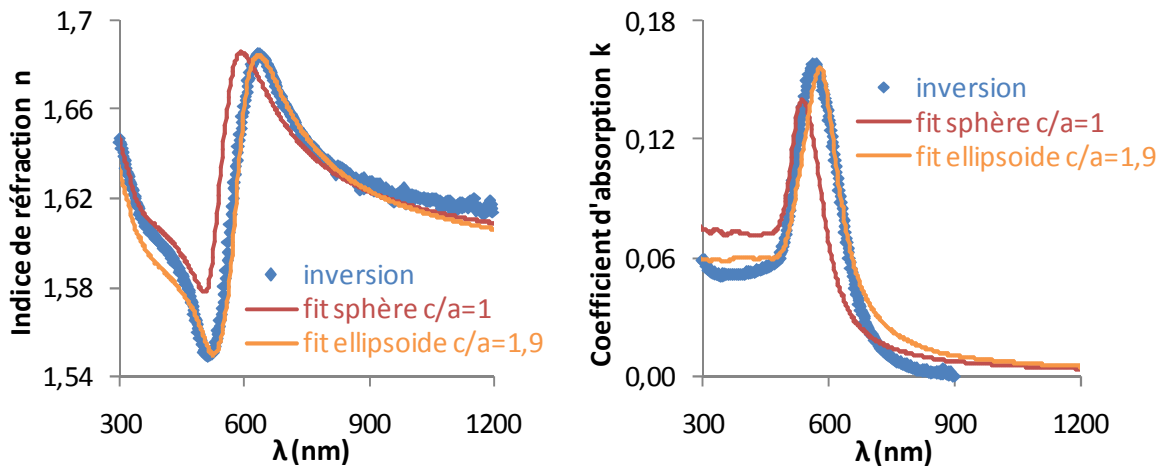


Figure 5.49. Indices optiques du film mince n°6 déterminés par inversion (courbe bleue) et ajustements avec le modèle de Maxwell-Garnett en considérant les nanoparticules d'or comme des sphères (courbe rouge) ou des ellipsoïdes virtuels (courbe orange)

La Figure 5.50 représente la valeur de χ^2 en fonction de la longueur d'onde, elle est ici satisfaisante.

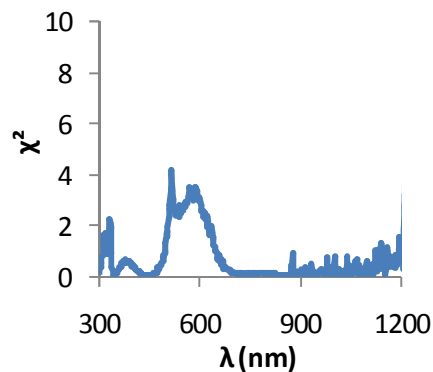


Figure 5.50. Graphique représentant χ^2 en fonction de λ de l'inversion du film mince n°6

Pour les films minces nanocomposites numérotés de 5 à 10, les paramètres issus de l'ajustement (épaisseur e , fraction volumique en or $f_v(\text{Au})$ et rapport d'aspect c/a) et de l'inversion (position de la résonance plasmonique λ_{plasmon}) sont répertoriés dans le Tableau 5.10. Les ajustements des intensités I_s , I_c sont représentés en Annexe 5.2 pour les films minces n°6, 8 et 10. Les indices optiques des six films minces déterminés par les approches d'ajustement et d'inversion sont en très bon accord avec les données expérimentales, et ce, même pour des systèmes denses en or (cf. Annexe 5.3). La Figure 5.51 représente les indices optiques (n , k) issus de l'inversion pour les six films minces de différentes

concentrations en or. On constate que la résonance plasmonique est de plus en plus prononcée lorsque la fraction volumique en or augmente. On observe également une évolution de la position de la résonance plasmonique avec la concentration en or.

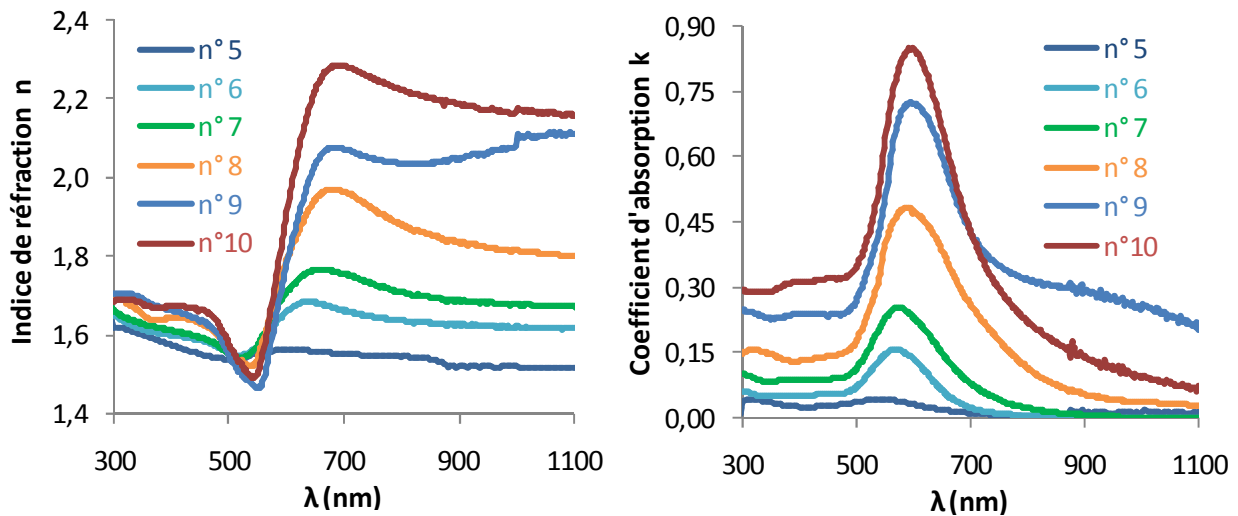


Figure 5.51. Indice de réfraction n et coefficient d'absorption k de films minces nanocomposites PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ* pour différentes fractions volumiques en or

La Figure 5.52 représente l'évolution de la position de la résonance plasmonique notée λ_{plasmon} et du rapport d'aspect c/a en fonction de la fraction volumique en or. On constate que la position du pic plasmonique se décale vers l'infrarouge lorsque la concentration en or augmente. D'après les clichés MET, les nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans du PS-PMMA(6) sont sphériques et leur taille évolue faiblement avec la concentration en or : leur diamètre moyen reste compris entre 15 et 30 nm quelle que soit la fraction volumique en or (cf. Figure 5.44). Cela signifie que le nombre de nanoparticules synthétisées *in situ* augmente avec la fraction volumique en or. Le décalage de la résonance plasmonique peut donc être principalement attribué à l'augmentation des interactions entre les nanoparticules. Cela se manifeste également par une augmentation du rapport d'aspect des ellipsoïdes virtuels du modèle modifié de Maxwell-Garnett basé sur la polarisabilité d'ellipsoïdes (cf. Equation 5.11). Le rapport d'aspect c/a permet donc de quantifier l'augmentation du couplage entre les particules lorsque la fraction volumique en or augmente.

Deux caractéristiques peuvent être notées sur cette courbe. Tout d'abord à faible concentration, les couplages semblent augmenter fortement dès quelques pourcents en fraction volumique en or. Ceci peut être dû à une proximité des nanoparticules, même à faible concentration, qui pourrait être lié à des alignements et à une corrélation des positions des particules. De plus, aux plus fortes concentrations étudiées, le décalage du pic et le rapport d'aspect semblent atteindre une valeur constante. Ceci demanderait à être confirmé en fabriquant des systèmes encore plus denses.

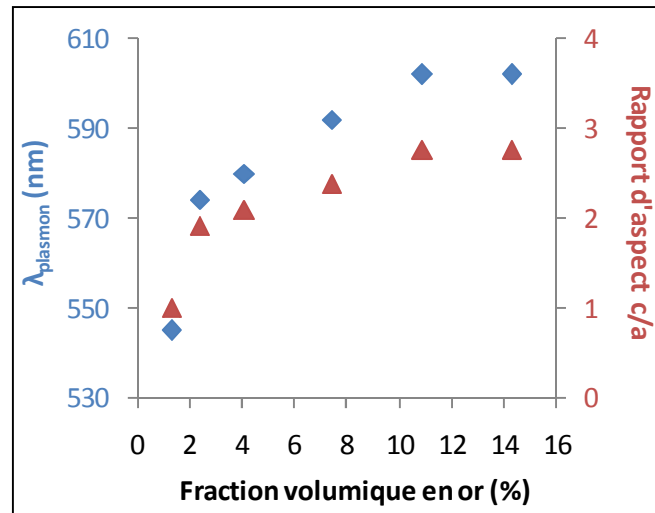


Figure 5.52. Position de la résonance plasmonique λ_{plasmon} et rapport d'aspect c/a en fonction de la fraction volumique en or dans les films minces de PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ*

III.1.3.2. Microspectrophotométrie

Les films minces sur aclar de PS-PMMA/AuNPs synthétisées *in situ* sont étudiés optiquement par microspectrophotométrie. Pour rappel, cette technique permet de mesurer la densité optique relative du film mince en fonction de la longueur d'onde λ du faisceau incident. La densité optique D.O. et le coefficient d'absorption k sont reliés d'après l'Equation 5.13, avec e l'épaisseur du film mince. Cette relation est obtenue en combinant l'équation de Beer-Lambert (cf. Equation 5.14) et l'équation d'une onde électromagnétique traversant un milieu absorbant (cf. Equation 5.15).

Equation 5.13

$$k = \frac{D.O. \times \lambda \times \ln 10}{e \ 4\pi}$$

Equation 5.14

$$I = I_0 \exp(-D.O.)$$

Equation 5.15

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi \times k \times e}{\lambda}\right) \exp\left(i\omega t - i\frac{2\pi \times n \times e}{\lambda}\right)$$

L'épaisseur e du film mince sur wafer est déterminée par réflectivité des rayons X et ellipsométrie (méthode d'ajustement). On utilise cette même épaisseur dans l'Equation 5.13. Il n'y a donc aucun paramètre ajustable. La Figure 5.53 représente la comparaison du coefficient d'absorption k du film mince n°6 obtenu par microspectrophotométrie sur aclar et par ellipsométrie spectroscopique (méthode d'inversion) sur wafer de silicium.

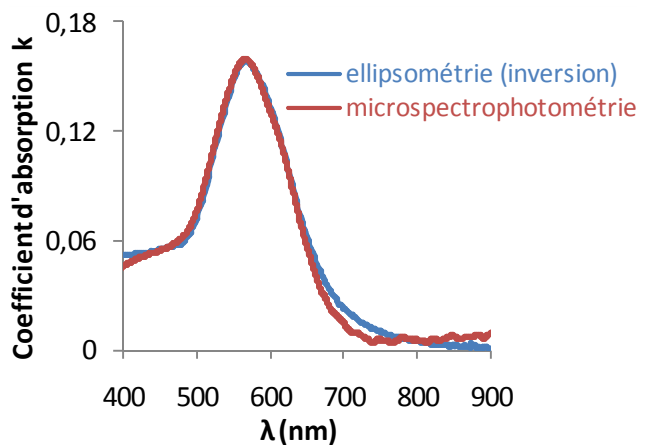


Figure 5.53. Coefficient d'absorption k du film mince n°6, déterminé par ellipsométrie ou microspectrophotométrie

On constate qu'il y a un très bon accord entre ces deux mesures expérimentales. Comme le coefficient d'absorption k est identique pour les films minces obtenus sur wafer de silicium et aclar, on peut supposer que les échantillons sont identiques sur wafer et aclar. Les caractéristiques des films minces numérotés de 5 à 10 sont répertoriées dans le Tableau 5.10.

III.2. Cas du PS-PVP

Comme il a été montré dans le cas de films massifs dans le Chapitre 4.III.2.2, l'amine est un meilleur stabilisant que la fonction méthacrylate pour les nanoparticules d'or synthétisées *in situ*. Nous nous intéressons dans cette partie à la réduction *in situ* de précurseurs d'or dans des films minces de PS-P₂VP de période lamellaire $d \approx 75$ nm. Ce travail a été réalisé avec Serife Karagur, stagiaire Licence 3 (2012).

III.2.1. Mise en forme des nanocomposites

Les films minces de PS-P₂VP/AuNPs synthétisées *in situ* sont mis en forme comme schématisé sur la Figure 5.37 et la Figure 4.25 et réduits thermiquement dans les conditions suivantes : sous vide à 180°C entre 30 minutes et deux heures. La fraction massique de copolymère PS-P₂VP dans la solution initiale et la fraction volumique en or dans le matériau final sec sont déterminées respectivement d'après l'Equation 5.6 et l'Equation 5.7, en considérant le PS-P₂VP et non le PS-PMMA. On étudie plusieurs films minces en variant la concentration en sel d'or (cf. Tableau 5.11).

Tableau 5.11. Conditions expérimentales des films minces PS-P₂VP/AuNPS synthétisées *in situ*

| N° du film | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| f_m (PS-P ₂ VP) en % | 3,39 | 3,51 | 3,59 | 2,97 |
| f_v (Au) en % | 0,5 | 0,83 | 2,05 | 4,95 |
| Nombre d'équivalents | 0,09 | 0,15 | 0,38 | 0,95 |

III.2.2. Étude structurale

Les films minces de nanocomposite PS-P₂VP/AuNPs synthétisées *in situ* sont caractérisés par microscopie électronique à transmission. La Figure 5.54 représente les clichés MET du film mince n°12 après recuit thermique. Les nanoparticules d'or synthétisées *in situ* semblent sphériques, avec $D=38,7\text{nm}$ et $\sigma=10,8\text{nm}$ d'après l'histogramme en taille représenté sur la Figure 5.55. D'après les valeurs de densité électronique des deux blocs du copolymère (cf. Tableau 2.3), les nanoparticules d'or ont bien été synthétisées dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP. Ces observations sont en accord avec la littérature³³ et avec les résultats obtenus dans le cas de films massifs (cf. Chapitre 4.III.2.2). De plus, les nanoparticules d'or paraissent alignées sur quelques micromètres, et cet alignement semble parallèle au substrat, comme représenté par les traits rouges sur la Figure 5.54.

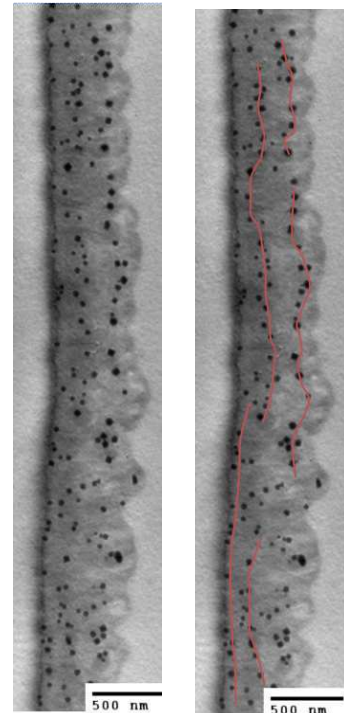


Figure 5.54. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée du film mince n°12

Pour les films minces numérotés de 11 à 14, le diamètre moyen D et l'écart-type σ des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans le copolymère dibloc symétrique PS-P₂VP sont déterminés par microscopie électronique à transmission et répertoriés dans le Tableau 5.12.

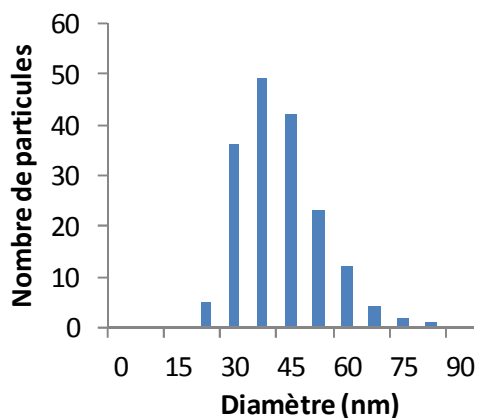


Figure 5.55. Histogramme en taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans le film mince n°12

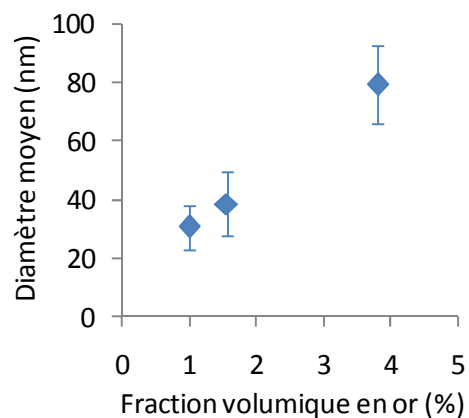


Figure 5.56. Diamètre moyen et écart-type des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans du PS-P₂VP en fonction de la concentration en or

D'après la Figure 5.56, le diamètre moyen D des nanoparticules augmente considérablement avec la fraction volumique en or. Pour rappel, le copolymère dibloc symétrique PS-P₂VP présente une

meilleure complexation que le PS-PMMA, il est possible que cela induise un moins grand nombre de noyaux de nucléation, et les nanoparticules sont par conséquent plus grosses. La différence d'évolution observée sur la Figure 5.52 et la Figure 5.59 peut être due à une différence de mécanisme de croissance.

III.2.3. Étude optique

Les réponses optiques des films minces PS-P₂VP/AuNPs synthétisées *in situ* sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique dans les mêmes conditions qu'au Chapitre 5.III.1.3. Pour rappel, on travaille avec un modèle phénoménologique simple de milieu effectif, basé sur la polarisabilité d'ellipsoïdes. Les indices optiques (n , k) du film mince n°12 sont représentés sur la Figure 5.57 en fonction de la longueur d'onde. Les courbes bleues sont issues de l'inversion, tandis que les courbes rouges représentent les indices optiques obtenus par le modèle de Maxwell-Garnett basé sur la polarisabilité de particules sphériques. Quant aux courbes oranges, elles sont issues du modèle phénoménologique modifié de Maxwell-Garnett basé sur la polarisabilité de particules ellipsoïdales. Les ajustements des intensités I_s , I_c sont représentés en Annexe 5.4 pour les films minces n°10 et 12. L'ajustement tenant compte du couplage entre les nanoparticules d'or est en très bon accord avec l'inversion d'après la Figure 5.57, et les paramètres donnés par l'ajustement sont : $e=360\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=1,5\%$ et $c/a=3,2$.

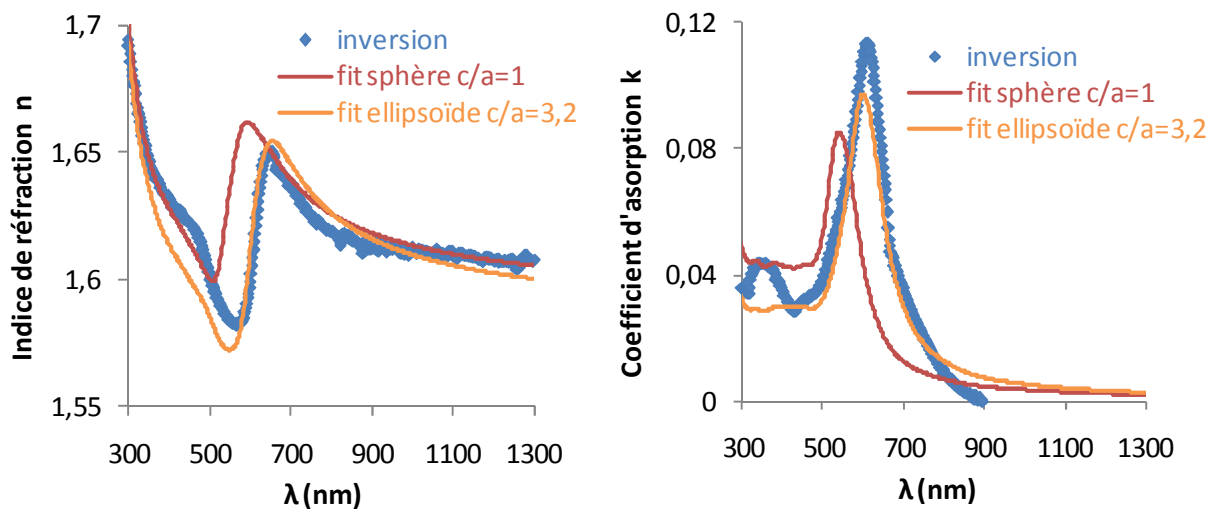


Figure 5.57. Indices optiques du film mince n°12 après recuit thermique déterminés par inversion (courbe bleue) et ajustements avec le modèle de Maxwell-Garnett en considérant les nanoparticules d'or comme des sphères (courbe rouge) ou des ellipsoïdes virtuels (courbe orange)

On constate sur la Figure 5.57 un fort décalage de la résonance plasmonique, même à faible fraction volumique en or, $\lambda_{\text{plasmon}}=616\text{ nm}$. Le rapport d'aspect c/a des ellipsoïdes virtuels du film n°12 après recuit thermique est très élevé par rapport aux observations faites avec le copolymère PS-PMMA. Les

effets de couplage et l'augmentation du diamètre moyen des nanoparticules interviennent dans le décalage de la résonance plasmonique.

Les indices optiques issus de l'inversion pour les films minces de différentes fractions volumiques en or sont représentés sur la Figure 5.58. On constate une amplification de l'intensité de la résonance plasmonique avec la fraction volumique en or. On note également une évolution de la position de la résonance plasmonique vers l'infrarouge quand la concentration en or augmente.

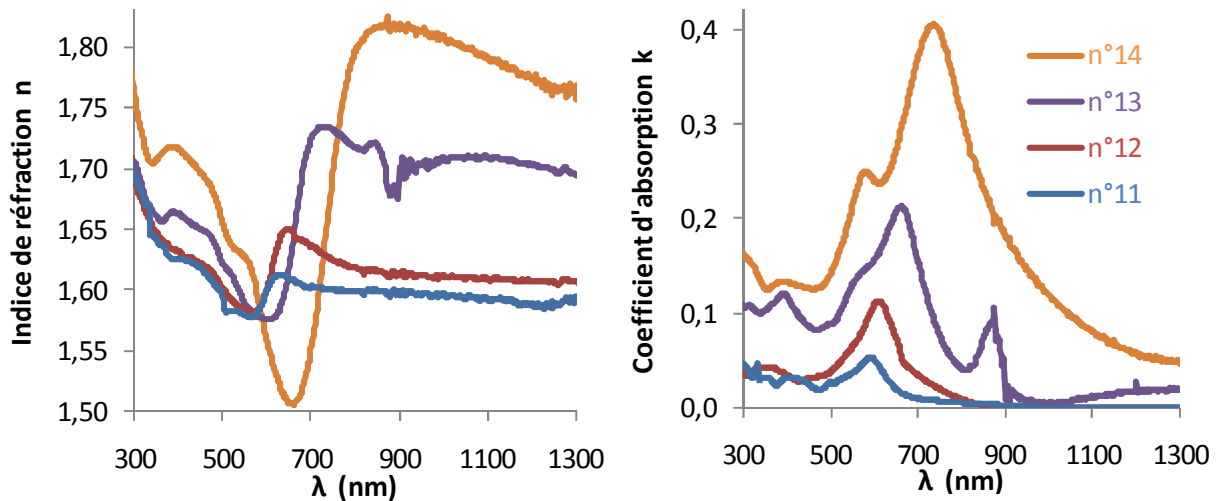


Figure 5.58. Indice de réfraction n et coefficient d'absorption k de films minces nanocomposites PS- $P_2VP/AuNPs$ synthétisés *in situ* en fonction pour différentes fractions volumiques en or

La position de la résonance plasmonique λ_{plasmon} et le rapport d'aspect c/a des ellipsoïdes virtuels du modèle modifié de Maxwell-Garnett sont tracés en fonction de la fraction volumique en or, sur la Figure 5.59.

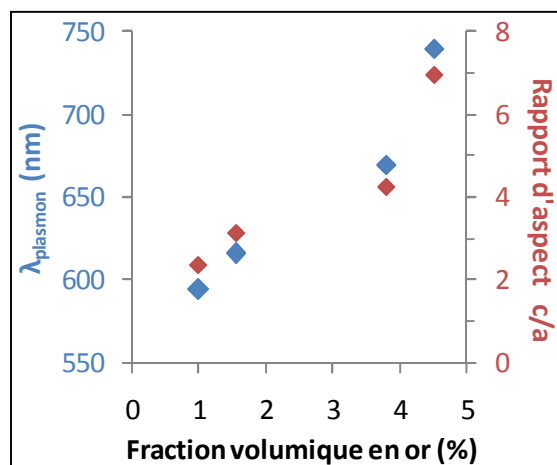


Figure 5.59. Position de la résonance plasmonique λ_{plasmon} et rapport d'aspect c/a en fonction de la fraction volumique en or des films minces de PS- $P_2VP/AuNPs$ synthétisés *in situ*

On constate que le pic plasmonique se décale fortement vers les grandes longueurs d'onde avec la concentration en or. De même, le rapport d'aspect c/a évolue beaucoup avec la concentration en or, et ce même pour des fractions volumiques en or relativement faibles, c'est-à-dire inférieures à 5%. On peut attribuer le décalage du pic plasmonique vers l'infrarouge à l'augmentation du diamètre moyen D des nanoparticules avec la fraction volumique en or (cf. Figure 5.56). En effet, la position de la résonance plasmonique dépend de la forme, de la taille, du nombre et du milieu environnant des nanoparticules d'or (cf. Chapitre 1.II.3.3).

Les caractéristiques des films minces numérotés de 11 à 14 sont répertoriées dans le Tableau 5.12.

Tableau 5.12. Tableau récapitulatif des films minces de PS-P₂VP/Au synthétisées *in situ*

| N° | $f_m(\text{PS-P}_2\text{VP})$ exp | $f_v(\text{Au})$ exp | e (nm) RRX | e (nm) ellipso | $f_v(\text{Au})$ ellipso | $\lambda_{\text{plasmon}}(\text{nm})$ ellipso | c/a ellipso | χ^2 ellipso | D (nm) MET | σ (nm) MET |
|----|--------------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|--|------------------|---------------------|---------------|----------------------|
| 11 | 3,39 | 0,5 | - | 307,8 | 1 | 594 | 2,35 | 40 | 30,7 | 7,3 |
| 12 | 3,51 | 0,83 | 315,6 | 360 | 1,55 | 616 | 3,12 | 46 | 38,7 | 10,8 |
| 13 | 3,59 | 2,05 | - | 430,2 | 3,8 | 670 | 4,25 | 111 | 79,2 | 13,2 |
| 14 | 2,97 | 4,95 | - | 261 | 4,5 | 740 | 6,93 | 244 | | |

Conclusion sur la synthèse in situ : Des conditions expérimentales optimales ont été trouvées pour réduire totalement des précurseurs d'or in situ dans les copolymères diblocs symétrique. Les nanoparticules synthétisées in situ sont plutôt sphériques et réparties dans tout le volume du film. De plus, elles ne sont pas agrégées. Les nanoparticules d'or synthétisées in situ dans le PS-PMMA sont alignées à petite échelle, tandis que dans le PS-P₂VP on observe un alignement à plus grande échelle des nanoparticules d'or dans les blocs de P₂VP. Les réponses optiques des différents films minces ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique selon deux méthodes. Pour ajuster correctement les données expérimentales, on a démontré la nécessité de tenir compte des effets de couplage entre les particules, même pour des fractions volumiques en or assez faibles. Pour ce faire, on considère dans la loi de mélange de Maxwell-Garnett que la réponse des nanoparticules n'est plus sphérique mais ellipsoïdale. La position de la résonance plasmonique et le rapport d'aspect des ellipsoïdes virtuels représentant la polarisabilité des nanoparticules augmentent avec la fraction volumique en or, ce qui permet de quantifier l'augmentation des couplages entre les nanoparticules lorsque la concentration en or augmente. De plus, on note des effets de couplage plus importants entre les nanoparticules synthétisées dans les domaines P₂VP du PS-P₂VP, probablement dû à l'augmentation forte du diamètre moyen.

III.3. Synthèse *in situ* de nanoparticules d'or par la méthode d'imprégnation

Avec la stratégie de synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans des copolymères, nous n'avons pas réussi à obtenir des films minces alignés à grande distance et denses en nanoparticules. Pour y parvenir, on se tourne alors vers une autre méthode dite d'imprégnation, dans le but de synthétiser *in situ* un grand nombre de nanoparticules d'or dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP. Ce travail a été réalisé avec David Poirot, stagiaire Master 1 (2012).

III.3.1. Mise en forme des nanocomposites

D'après la littérature ^{34 35 36}, il existe une méthode d'imprégnation permettant de synthétiser des nanoparticules métalliques *in situ* à l'aide d'un agent réducteur dans un film mince de copolymère dibloc, préalablement organisé et aligné. La mise en forme des nanocomposites réalisés par cette méthode d'imprégnation est représentée sur la Figure 5.60, dans le cas du PS-P₂VP.

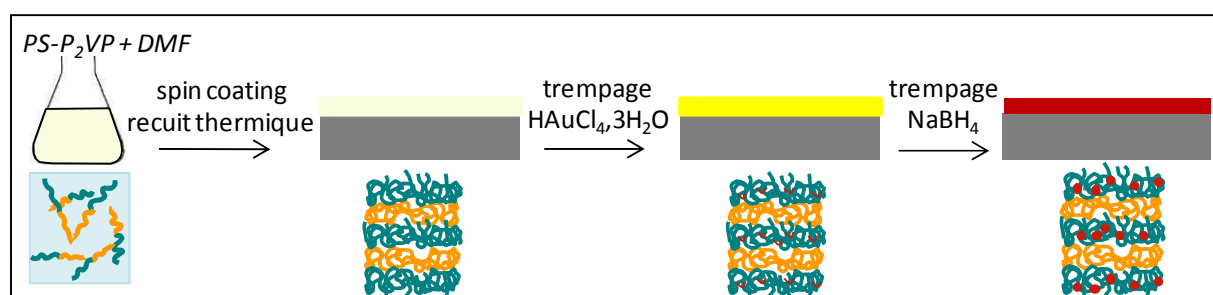


Figure 5.60. Schéma représentant la mise en forme de films minces de PS-P₂VP/AuNPs synthétisés *in situ* par la méthode d'imprégnation

Il s'agit dans un premier temps de fabriquer un film mince de copolymère dibloc PS-P₂VP, présentant un alignement parallèle au substrat. Pour cela, le film mince amorphe de copolymère obtenu par spin-coating est soumis à un recuit thermique à 180°C, comme explicité au Chapitre 5.1.2.1. Le film mince aligné est ensuite immergé pendant cinq minutes dans une solution d'éthanol absolu contenant de l'acide chloraurique (H_{AuCl}₄, 3H₂O). Ainsi, on s'attend à ce que les précurseurs d'or soient introduits sélectivement dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP. Après avoir rincé le film mince à l'eau distillée, un second trempage est réalisé pendant trente secondes dans une solution aqueuse contenant un agent réducteur, le borohydrure de sodium (NaBH₄). Cette étape permet de réduire *in situ* les précurseurs en nanoparticules d'or dans les domaines de P₂VP du copolymère dibloc (cf. Figure 5.60). Le film est à nouveau rincé à l'eau distillée puis est laissé sécher à température ambiante.

D'après les travaux de B. Sohn et al ³⁴, les nanoparticules d'or synthétisées selon cette méthodologie ont un diamètre de 3nm. Pour augmenter la taille et/ou le nombre de nanoparticules synthétisées *in situ*, on choisit d'effectuer plusieurs cycles d'imprégnation : trempage dans une solution de sel d'or puis trempage dans une solution d'agent réducteur. Nous avons également tenté d'augmenter la taille des nanoparticules d'or synthétisées préalablement *in situ* dans les blocs de P₂VP du copolymère dibloc PS-P₂VP par une réduction chimique au NaBH₄ en trempant le film mince dans une solution aqueuse contenant du sel d'or H₂AuCl₄·3H₂O et du carbonate de potassium K₂CO₃ ³⁷.

Une combinaison de paramètres a été testée en changeant la nature de l'agent réducteur et le temps d'imprégnation du film dans les solutions de sel d'or et d'agent réducteur. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus pour les échantillons formulés dans les conditions suivantes : une solution contenant entre 3 et 5% de copolymère dibloc symétrique PS-P₂VP dans du DMF est spin-coatée sur des wafers de silicium et des substrats d'aclar. Les films minces de copolymère dibloc sont ensuite alignés par un recuit thermique à 180°C pendant quelques heures. Ils sont alors imprégnés pendant cinq minutes dans une solution d'éthanol absolu contenant 3% massique de H₂AuCl₄·3H₂O, puis pendant trente secondes dans une solution aqueuse contenant 1% de NaBH₄. On observe que la solution de NaBH₄ génère des dégagements gazeux d'acide chlorhydrique : des petites bulles se forment, ce qui a tendance à dégrader la surface des films. Pour tenter d'augmenter la taille des nanoparticules d'or, le film mince est ensuite trempé dans une solution aqueuse contenant 4,35.10⁻⁴ mol de sel d'or H₂AuCl₄·3H₂O et 1,80.10⁻⁴ mol de carbonate de potassium K₂CO₃ (cf. Figure 5.61).

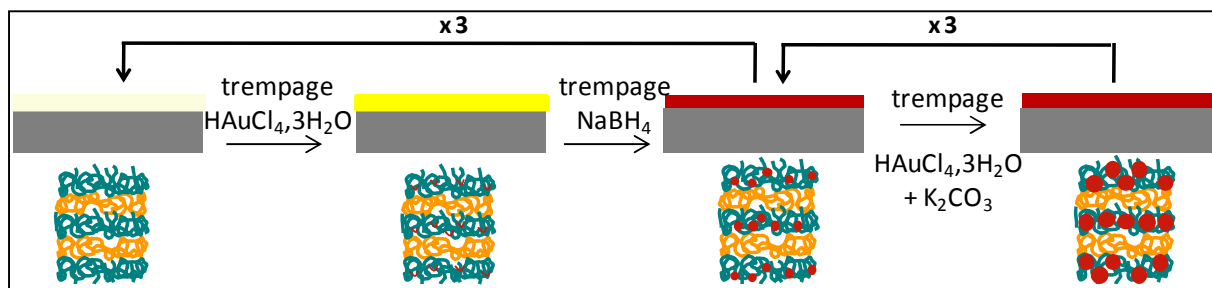


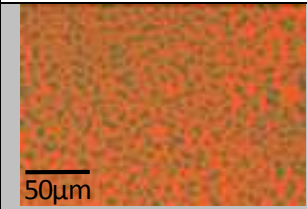
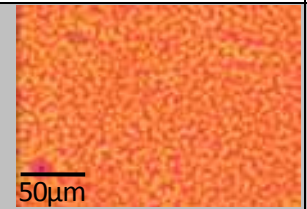
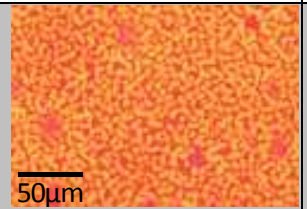
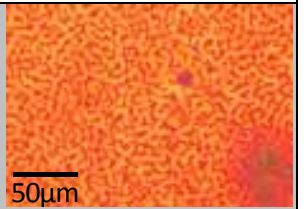
Figure 5.61. Schéma représentant la mise en forme de films minces de PS-P₂VP/AuNPs synthétisées *in situ* par la méthode d'imprégnation, avec étape de croissance

Les films minces nanocomposites obtenus sur aclar et wafer de silicium sont étudiés structurellement et optiquement après un, deux et trois cycles d'imprégnation dans les solutions d'or et de réducteur, ainsi que sans ou avec l'étape de croissance.

III.3.2. Étude structurale

Le Tableau 5.13 regroupe les clichés de microscope optique de la surface des films minces nanocomposites sur wafer de silicium avant et après les différents cycles d'imprégnation. La 1^{ère} photographie représente l'état de surface du film de PS-P₂VP après recuit thermique (et avant les étapes d'imprégnation). La topographie de surface du film mince indique une organisation lamellaire parallèle au substrat, d'après l'étude réalisée au Chapitre 5.1.2.1. On constate que la topographie des films minces de nanocomposites n'évolue quasiment pas après un, deux et trois cycles d'imprégnation au NaBH₄. La structure lamellaire du copolymère PS-P₂VP sur wafer de silicium semble avoir été conservée lors des différents cycles de trempage au NaBH₄.

Tableau 5.13. Clichés de microscopie optique des films minces sur silicium, pour différents cycles

| avant imprégnation | après 1 imprégnation | après 2 imprégnations | après 3 imprégnations |
|--|--|---|--|
|  |  |  |  |

La surface du film nanocomposite après deux cycles d'imprégnation a également été étudiée par microscopie à force atomique. Sur l'image de topographie à grande échelle représentée sur la Figure 5.62.A, on visualise la présence de deux couleurs distinctes, ce qui confirme les observations faites par microscopie optique. De plus, d'après le profil de hauteur illustré sur la Figure 5.62.B, la différence de hauteur à la surface du film est estimée à 75 nm, ce qui correspond à la période lamellaire du copolymère dibloc PS-P₂VP (cf. Figure 5.21). On peut donc supposer que le film nanocomposite a une structure lamellaire, orientée parallèlement au substrat, ici un wafer de silicium.

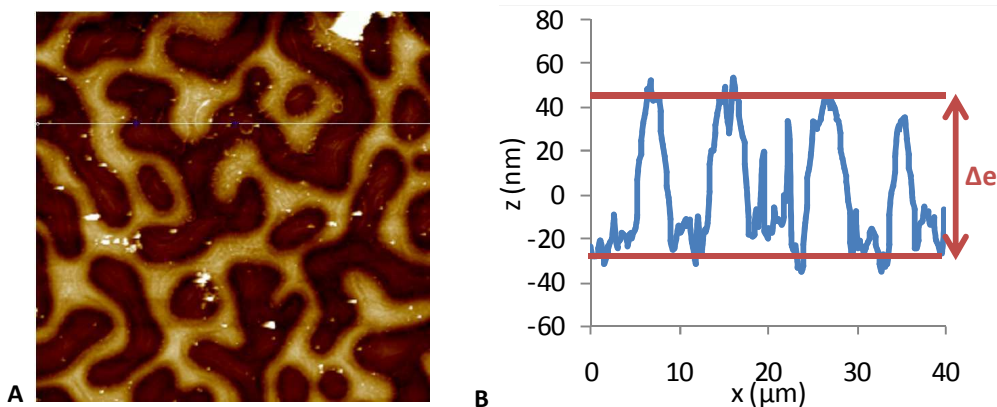


Figure 5.62. A) Image de topographie AFM 40×40 μm² et B) profil de hauteur de la surface du film mince nanocomposite après deux cycles d'imprégnation

La Figure 5.63 représente les images en topographie et en phase de la surface du film à plus petite échelle. On constate la présence d'un grand nombre de nano-objets relativement sphériques, qui ne sont pas en contact direct entre eux. Il s'agit probablement de nanoparticules d'or synthétisées *in situ* dans le film mince, ou de petits agrégats de nanoparticules.

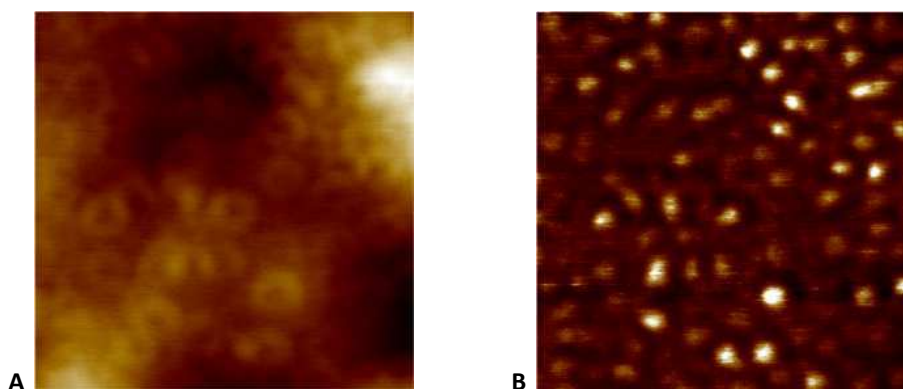


Figure 5.63. Image de topographie (A) et de phase (B) de dimension $0,34 \times 0,34 \mu\text{m}^2$ du film nanocomposite après deux cycles d'imprégnation au NaBH_4

Le film mince obtenu sur aclar après trois cycles d'imprégnation est caractérisé par microscopie électronique à transmission (cf. Figure 5.64). On observe tout au long du film une alternance de bandes claires et foncées, orientées parallèlement au substrat. Les bandes noires sont, selon toute vraisemblance les bandes de P_2VP chargées en nanoparticules, tandis que les bandes blanches sont les domaines de PS. Ces nanoparticules d'or synthétisées *in situ* sont polydisperses et petites, leur diamètre - pour la plupart d'entre elles - est inférieur à 4 nm, en accord avec la littérature³⁴.

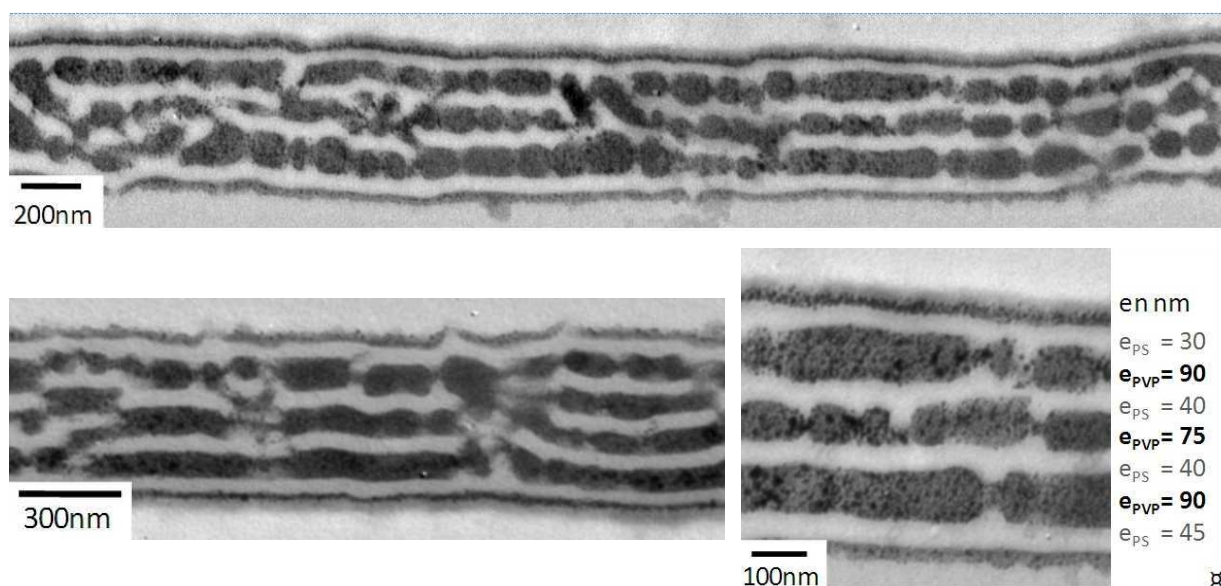


Figure 5.64. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée d'un film mince de PS- P_2VP sur aclar après 3 cycles d'imprégnation au NaBH_4

Le nanocomposite présente une structure lamellaire, orientée parallèlement au substrat, ici de l'aclar. Cette observation est en accord avec les conclusions faites précédemment pour les films obtenus sur wafer de silicium (cf. Tableau 5.13 et Figure 5.62). Cependant, d'après la Figure 5.64, la période lamellaire du nanocomposite est estimée approximativement à 120 nm, elle est donc très supérieure à celle du copolymère dibloc PS- P_2VP seul, à savoir 75nm. Cette évolution de la taille caractéristique du copolymère est due au fait qu'on change drastiquement les conformations des chaînes polymères lors de la mise en forme du nanocomposite. De plus, les lamelles présentent parfois des pincements, qui suggèrent que le système pourrait transiter ou être proche de transiter vers une morphologie différente, type lamellaire à trou ou cylindrique. Il serait intéressant d'ajouter un polystyrène de faible masse molaire dans la solution de départ^{38,39,40} : cela permettrait de gonfler uniformément les domaines du copolymère où les nanoparticules ne se situent pas et ainsi de compenser le gonflement dû à la croissance des nanoparticules. Cela permettrait donc d'éviter toute transition morphologique et ainsi de conserver une organisation lamellaire.

La Figure 5.65 représente le film mince nanocomposite sur aclar ayant subi trois cycles d'imprégnation au $NaBH_4$ et une imprégnation dans la solution contenant le sel d'or et le carbonate de potassium (noté $NaBH_4 \cdot 3 + K_2CO_3 \cdot 1$). On constate que l'échantillon présente toujours une anisotropie structurale, avec une alternance de bandes claires et foncées, qui sont alignées parallèlement au substrat. On observe une croissance forte de la taille des particules à la surface du film, mais pas de croissance notable dans les couches. Il faudrait améliorer la pénétration de la solution contenant le sel d'or et le carbonate de potassium dans le film mince nanocomposite.

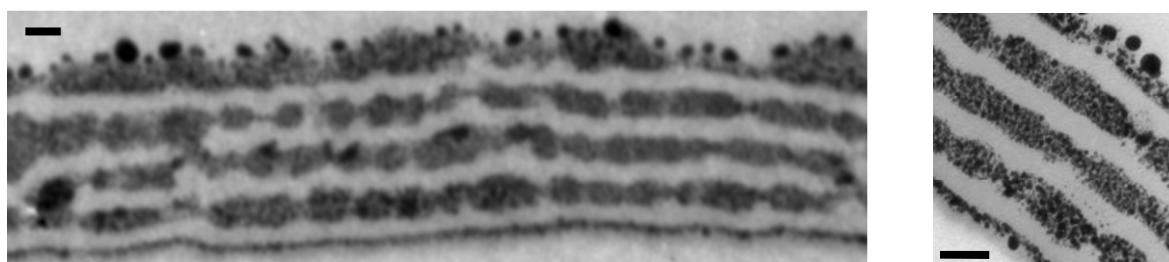


Figure 5.65. Clichés MET d'une coupe ultramicrotomée d'un film mince nanocomposite « $NaBH_4 \cdot 3 + K_2CO_3 \cdot 1$ »
Barre d'échelle = 100nm

III.3.3. Étude optique

Une étude optique est réalisée sur les films minces nanocomposites obtenus sur aclar et wafer de silicium. Notons qu'il est possible de visualiser à l'œil nu l'évolution de la couleur des films nanocomposites sur aclar. Avant les étapes d'imprégnation, le film est transparent et incolore, et après le 1^{er} cycle d'imprégnation, le film apparaît rose pale. Au bout de trois cycles d'imprégnation au

NaBH_4 , l'échantillon est rouge foncé. On conclut de cette évolution de la couleur du film mince avec le nombre d'imprégnations que la taille, la forme ou le nombre de nanoparticules d'or synthétisées *in situ* évoluent également avec les différentes étapes de réduction (cf. Figure 5.66.A).

La densité optique relative des films minces obtenus sur aclar est étudiée par microspectrophotométrie et est représentée sur la Figure 5.66.B. On constate la présence d'un pic d'absorption à 535 nm, dont l'intensité évolue avec le nombre de cycles d'imprégnation, ce qui confirme les observations macroscopiques. On attribue ce pic d'absorption à la résonance plasmonique des nanoparticules d'or, synthétisées *in situ* dans le copolymère de PS- P_2VP .

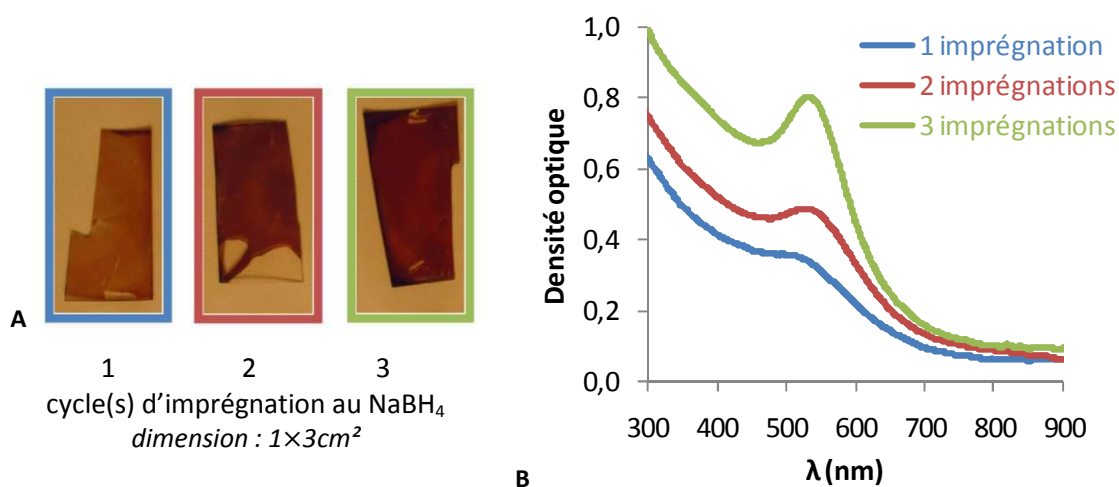


Figure 5.66. Photographies (A) et densité optique relative (B) des films minces nanocomposites sur aclar après différents cycles d'imprégnation au NaBH_4

On s'intéresse plus particulièrement à la densité optique mesurée après le 3^{ème} cycle d'imprégnation (cf. Figure 5.67). On constate que le pic plasmonique est très amorti par rapport à la courbe théorique basée sur la permittivité de l'or massif. Ce fort amortissement est probablement dû à un petit diamètre et à une importante polydispersité en taille des nanoparticules synthétisées *in situ*.

L'ajustement de la densité optique réalisé avec les valeurs de permittivité électrique de l'or sous forme de nanoparticule révèle une correction du libre parcours moyen des électrons l_e égale à 1,7 nm. D'après l'étude réalisée au Chapitre 3.III.2, cette valeur correspond à un rayon moyen R de 1,7 nm, ce qui est en bonne adéquation avec les observations faites d'après les clichés de microscopie électronique à transmission de la Figure 5.64.

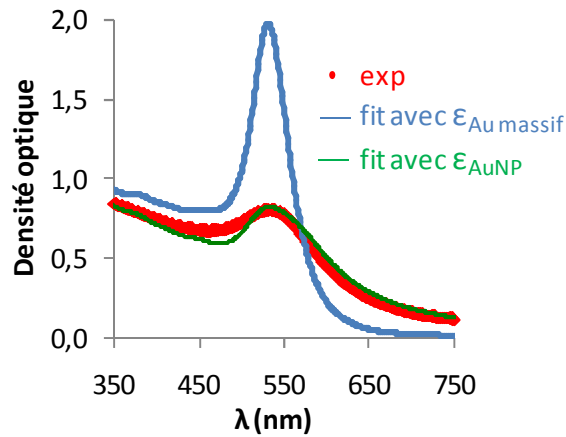


Figure 5.67. Densité optique expérimentale du film mince après trois imprégnations (rouge) et ajustements théoriques avec les valeurs de permittivité de l'or sous forme massive (bleu) ou de nanoparticule (vert)

Intéressons maintenant à l'évolution de la densité optique pour plusieurs cycles d'imprégnations dans la solution contenant le sel d'or et le carbonate de potassium. On constate sur la Figure 5.68 que l'intensité du pic plasmonique augmente avec le nombre d'imprégnations et que sa position se décale vers les grandes longueurs d'onde, passant de 540 à 560 nm. Cette modification de la résonance plasmonique est probablement due à une évolution du nombre ou de la taille des nanoparticules. Après trois imprégnations dans la solution contenant le sel d'or et le carbonate de potassium, on estime, d'après l'ajustement de la densité optique, le rayon moyen des nanoparticules à environ 3-4 nm.

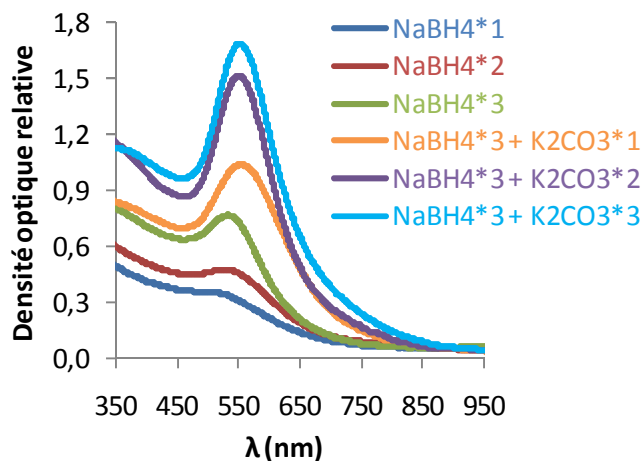


Figure 5.68. Densité optique relative des films minces nanocomposites sur acclar après réduction au NaBH_4 et imprégnation dans un mélange $\text{HAuCl}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Les réponses optiques des films minces obtenus sur wafer de silicium sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique. Cependant, comme la surface du film mince nanocomposite est dégradée du fait des dégagements gazeux d' HCl lors de la réduction de l'or dans la solution de NaBH_4 , les conditions expérimentales ne sont pas optimales pour faire des mesures ellipsométriques. Pour le film ayant

subi trois cycles d'imprégnations, il est possible d'obtenir un ajustement raisonnable dans le logiciel $\Delta\psi 2$, par le modèle de Maxwell-Garnett modifié (cf. Chapitre 5.III.1.3.1) avec une épaisseur e de 359 nm, une fraction volumique en or de 2,8%, et un χ^2 de 50. Le meilleur ajustement est obtenu pour un rapport d'aspect égal à 1, ce qui signifie que le système n'est pas bien décrit par un modèle de polarisabilité individuelle anisotrope (cf. Chapitre 5.III.1.3.1). Ceci pourrait être dû à une trop faible fraction d'or et/ou de trop petites nanoparticules. Les indices optiques (n , k) obtenus par la méthode d'inversion sont représentés sur la Figure 5.69, on constate la présence d'une résonance plasmonique vers 535 nm. On remarque néanmoins que l'inversion présente des accidents, notamment dans l'ultraviolet ; ceci pourrait être lié à une mauvaise qualité du signal ellipsométrique, à cause de la dégradation de la surface par les dégagements gazeux lors de la réduction de l'or ou encore à la présence de petites nanoparticules non plasmoniques.

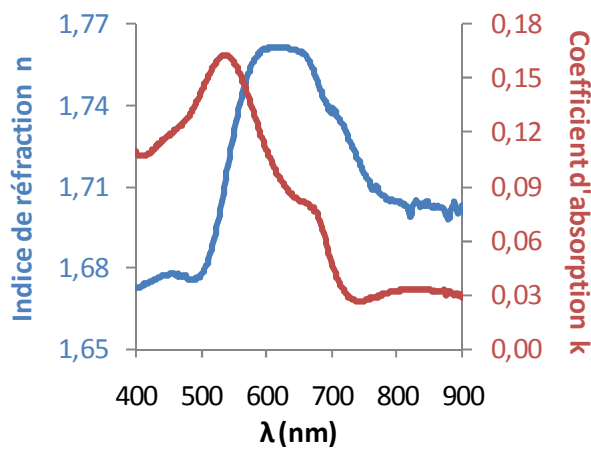


Figure 5.69. Indices optiques du film mince nanocomposite après trois réductions au NaBH_4

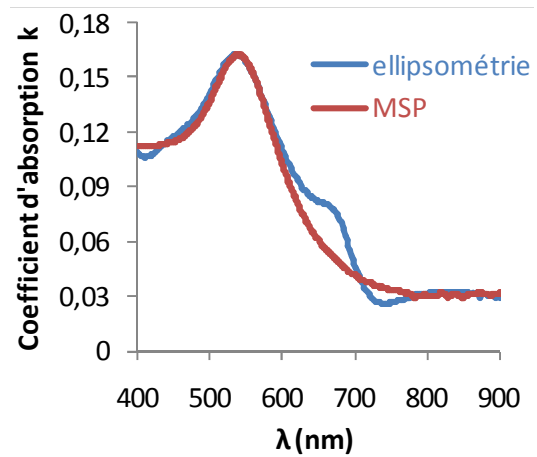


Figure 5.70. Coefficient d'absorption k déterminé par ellipsométrie ou MSP après réductions au NaBH_4

Le coefficient d'absorption k du film mince nanocomposite après trois cycles d'imprégnation (or/réducteur) déterminé d'une part par la méthode d'inversion en ellipsométrie spectroscopique sur wafer de silicium et d'autre part par microspectrophotométrie (MSP) sur aclar sont représentés sur la Figure 5.70. On constate que les courbes sont plutôt en bon accord, ce qui signifie que les films minces de nanocomposites déposés sur aclar et wafer de silicium sont équivalents du point de vue de leur réponse optique.

On observe, sur la Figure 5.71, l'évolution de la résonance plasmonique pour différentes conditions expérimentales. On constate une augmentation de l'intensité de l'amplitude de la résonance plasmonique et un décalage vers l'infrarouge lorsque le nombre d'imprégnations augmente. Ces évolutions sont intéressantes et confirment l'évolution du nombre et/ou de la taille des nanoparticules. Notons enfin qu'un post-traitement thermique a été tenté dans le même but et a permis la croissance des nanoparticules, mais au détriment de la structure lamellaire.

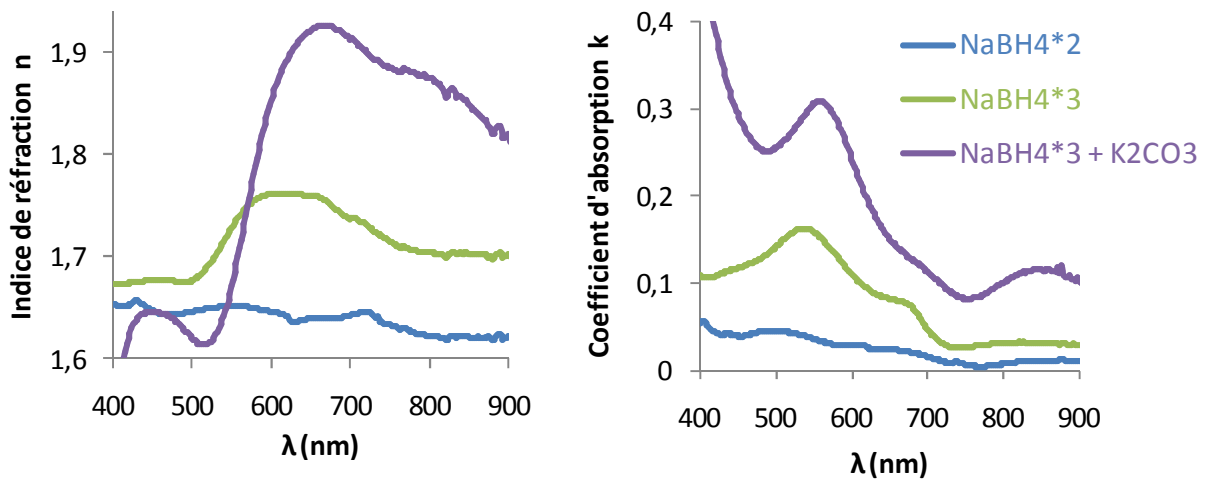


Figure 5.71. Indices optiques des films minces nanocomposites obtenus dans différentes conditions expérimentales

Conclusion sur la méthode de trempage : Des films minces nanocomposites plasmoniques et anisotropes copolymères diblocs/nanoparticules d'or ont été obtenus via une méthode d'imprégnation. Cette stratégie d'incorporation ne permet pas de maîtriser totalement la quantité d'or introduite dans le film mince ni la taille des particules formées. L'organisation et l'alignement du film mince obtenus préalablement à l'introduction de l'or sont conservés après les différents cycles de trempage. Un très grand nombre de nanoparticules d'or a été synthétisé in situ dans les domaines P_2VP du copolymère dibloc PS- P_2VP de morphologie lamellaire, mais leur taille est petite et leurs polydispersités en taille et en forme relativement importantes. La taille, la forme ou le nombre de nanoparticules synthétisées in situ évoluent avec le nombre de cycles de trempage. Les propriétés optiques de ces films ont été étudiées par microspectrophotométrie et ellipsométrie spectroscopique. Ils présentent une résonance plasmonique marquée, qui pourrait être la réponse de la fraction des particules de plus grande taille.

Conclusion

Ce chapitre a rassemblé les résultats obtenus sur les films minces de copolymères diblocs et de nanocomposites. Une première étude a permis de déterminer les propriétés structurales et optiques de films minces de copolymères diblocs sur wafer de silicium. L'organisation et l'alignement de ces films minces parallèlement au substrat ont été obtenus grâce à différents recuits. Dans le cas de films minces nanocomposites PS-PMMA/AuPS, les nanoparticules d'or pré-synthétisées sont réparties aléatoirement dans toute l'épaisseur du film mince avant recuit mais s'agrègent fortement lors du recuit thermique. Ces agrégats de nanoparticules dégradent la résonance plasmonique du nanocomposite. De plus, l'alignement complet de ces films minces PS-PMMA/AuPS n'a pas pu être observé. La synthèse in situ de nanoparticules d'or dans des films minces de copolymères diblocs a

également été étudiée. Les nanoparticules synthétisées *in situ* par voie thermique dans le PS-PMMA ou le PS-P₂VP sont relativement sphériques et monodisperses. Cependant, malgré le recuit thermique, les films minces ne sont pas alignés dans le cas du PS-PMMA. Pour le PS-P₂VP, on constate une claire anisotropie, mais dans ces systèmes une augmentation de la quantité d'or induit une augmentation de la taille des objets formés. Malgré tout, ces films alignés et contenant des nanoparticules bien définies sont prometteurs pour une étude d'anisotropie optique. Une dernière méthode dite d'imprégnation a été étudiée. Cette méthode présente l'avantage de partir d'un film mince aligné de copolymère PS-P₂VP et de conserver cette anisotropie structurale. La taille des nanoparticules synthétisées *in situ* en présence de l'agent réducteur NaBH₄ est petite. Ces films présentent une structure anisotrope ainsi qu'une réponse optique plasmonique. Cette réponse pourrait être améliorée si l'on parvenait à obtenir des nanoparticules plus grosses, par exemple en utilisant un autre réducteur chimique. Les différents systèmes obtenus ont été étudiés par ellipsométrie spectroscopique et leurs indices optiques ont été analysés en termes de nanoparticules couplées.

Bibliographie

1. Kao, J. *et al.* Nanoparticle Assemblies in Thin Films of Supramolecular Nanocomposites. *Nano Lett.* **12**, 2610–2618 (2012).
2. Joly, S., Ausserré, D., Brotons, G. & Gallot, Y. Hole nucleation in thin diblock copolymer films. *European Physical Journal E* **8**, 355–363 (2002).
3. Maaloum, M., Ausserre, D., Chatenay, D., Coulon, G. & Gallot, Y. Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1575–1578 (1992).
4. Ausserre, D., Chatenay, D., Coulon, G. & Collin, B. Growth of two dimensional domains in copolymer thin films. *Journal de physique Paris* **51**, 2571–2580 (1990).
5. Brandrup, J. & Immergut, E. H. Polymer Handbook. 4th Edition. *John Wiley & Sons* (2005).
6. Forouhi, A. R. & Bloomer, I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B* **34**, 7018–7026 (1986).
7. Fasolka, M. J. & Mayes, A. M. BLOCK COPOLYMER THIN FILMS: Physics and Applications.1. *Annual Review of Materials Research* **31**, 323–355 (2001).
8. Smith, A. P., Douglas, J. F., Meredith, J. C., Amis, E. J. & Karim, A. High-throughput characterization of pattern formation in symmetric diblock copolymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**, 2141–2158 (2001).
9. Peng, J. *et al.* Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 064702–064702–8 (2006).
10. Peng, J. *et al.* Solvent-induced microphase separation in diblock copolymer thin films with reversibly switchable morphology. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 11163–11170 (2004).
11. Zhao, J., Jiang, S., Ji, X., An, L. & Jiang, B. Study of the time evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films under solvent vapor. *Polymer* **46**, 6513–6521 (2005).
12. Huang, E. *et al.* Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **31**, 7641–7650 (1998).
13. Liu, P.-H., Thébault, P., Guenoun, P. & Daillant, J. Easy orientation of diblock copolymers on self-assembled monolayers using UV irradiation. *Macromolecules* **42**, 9609–9612 (2009).
14. Man, X. *et al.* Organization of Block Copolymers using NanoImprint Lithography: Comparison of Theory and Experiments. *Macromolecules* **44**, 2206–2211 (2011).
15. Hamdoun, B. Morphology stability of lamellar composite magnetic materials. *European Polymer Journal* **40**, 1559–1564 (2004).
16. Morkved, T. L. & Jaeger, H. M. Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. *Europhysics Letters (EPL)* **40**, 643–648 (1997).
17. Hamley, I. W. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science* **34**, 1161–1210 (2009).
18. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
19. Kooij, E. S. *et al.* Optical characterization of thin colloidal gold films by spectroscopic ellipsometry. *Langmuir* **18**, 4401–4413 (2002).
20. Keita, A.-S. & Naciri, A. E. Size distribution dependence of the dielectric function of Si quantum dots described by a modified Maxwell-Garnett formulation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **84**, (2011).
21. Maxwell-Garnett, J. C. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Tms.R.Soc. Lond A* **203**, 385–420 (1905).
22. Calame, J. P. *et al.* A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries. *Journal of Applied Physics* **80**, 3992–4000 (1996).
23. Bohren, C. F. & Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (Wiley-VCH: 1998).

24. Srisombat, L., Zhang, S. & Lee, T. R. Thermal Stability of Mono-, Bis-, and Tris-Chelating Alkanethiol Films Assembled on Gold Nanoparticles and Evaporated 'Flat' Gold. *Langmuir* **26**, 41–46 (2010).
25. Yoo, M. *et al.* Facile Synthesis of Thermally Stable Core–Shell Gold Nanoparticles via Photo-Cross-Linkable Polymeric Ligands. *Macromolecules* **43**, 3570–3575 (2010).
26. Yoo, M. *et al.* Controlling the Orientation of Block Copolymer Thin Films using Thermally-Stable Gold Nanoparticles with Tuned Surface Chemistry. *Macromolecules* **44**, 9356–9365 (2011).
27. Abyaneh, M. K., Paramanik, D., Varma, S., Gosavi, S. W. & Kulkarni, S. K. Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 3771–3779 (2007).
28. Karadas, F., Ertas, G., Ozkaraoglu, E. & Suzer, S. X-ray-Induced Production of Gold Nanoparticles on a SiO₂/Si System and in a Poly(methyl methacrylate) Matrix. *Langmuir* **21**, 437–442 (2004).
29. Smirnova, L. A. *et al.* UV-induced formation of gold nanoparticles in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Doklady Physical Chemistry* **400**, 19–21 (2005).
30. Alexandrov, A. *et al.* UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix. *Applied Surface Science* **248**, 181–184 (2005).
31. Goncharenko, A. V., Lozovski, V. Z. & Venger, E. F. Effective dielectric response of a shape-distributed particle system. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 8217–8234 (2001).
32. Goncharenko, A. V. Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **68**, 411081–4110813 (2003).
33. Mendoza, C. *et al.* Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties. *Macromolecules* **42**, 1203–1211 (2009).
34. Sohn, B. H. & Seo, B. H. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* **13**, 1752–1757 (2001).
35. Yun, S.-H. *et al.* Electrically Anisotropic Thin Films Consisting of Polymeric and Metallic Nanolayers from Self-Assembled Lamellae of Diblock Copolymers. *Langmuir* **21**, 3625–3628 (2005).
36. Förster, S. & Antonietti, M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Advanced Materials* **10**, 195–217 (1998).
37. Graf, C. & van Blaaderen, A. Metallodielectric Colloidal Core–Shell Particles for Photonic Applications. *Langmuir* **18**, 524–534 (2002).
38. Lo, C.-T., Lee, B., Rago, N. L. D., Winans, R. E. & Thiyagarajan, P. Strategy for Better Ordering in Diblock Copolymer Based Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1607–1612 (2007).
39. Hashimoto, T., Yamasaki, K., Koizumi, S. & Hasegawa, H. Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers. *Macromolecules* **26**, 2895–2904 (1993).
40. Tanaka, H., Hasegawa, H. & Hashimoto, T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules* **24**, 240–251 (1991).

Conclusion générale

Des métamatériaux de type métal-diélectrique organisés et présentant des propriétés optiques innovantes pour une onde électromagnétique de longueur d'onde supérieure à la taille caractéristique de la structure interne du matériau ont fait leur apparition depuis une dizaine d'années. Pour avoir accès à des applications inédites dans le domaine visible de la lumière, des nano-objets résonants doivent être organisés à une échelle de quelques dizaines de nanomètres. Notre stratégie a porté sur la formulation de telles structures par l'assemblage de nanoparticules d'or dans des phases ordonnées de copolymères diblocs nanostructurés, pour l'obtention de nanocomposites plasmoniques et anisotropes. Un état de l'art sur les différentes voies d'incorporation de nanoparticules dans un seul bloc d'un copolymère dibloc auto-assemblé de morphologie lamellaire a permis de rendre compte de la complexité de ces systèmes nanocomposites et des caractéristiques physico-chimiques spécifiques que doivent satisfaire les copolymères et les nanoparticules. Les copolymères commerciaux utilisés comme matrices structurantes présentent une morphologie lamellaire à l'équilibre thermodynamique, avec des périodes lamellaires allant de 30 à 75 nm. Pour introduire sélectivement des particules dans ces systèmes auto-assemblés, la taille et la chimie de surface des nanoparticules d'or sont adaptées pour chacune des voies envisagées, à savoir la post-incorporation, l'incorporation directe et la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or.

- La stratégie de post-incorporation repose sur les propriétés spécifiques de gonflement sélectif en milieu aqueux du copolymère dibloc amphiphile PS-PAA, tout en conservant sa structure lamellaire obtenue par microséparation de phases. Une étude sur la synthèse de nanoparticules d'or citratées en milieu aqueux en fonction du rapport molaire entre le sel d'or et l'agent réducteur a permis de déterminer les conditions expérimentales permettant de produire des nanoparticules d'or sphériques, monodisperses et de diamètre moyen inférieur à 10 nm. Les densités optiques des nanoparticules stabilisées par du citrate et du poly(éthylène glycol) aminé sont étudiées par spectrophotométrie et décrites par un modèle de Drude, qui prend en compte le confinement des électrons à l'échelle nanométrique dans les particules d'or. Ces nanoparticules d'or présynthétisées en milieu aqueux sont a posteriori introduites dans les phases pré-ordonnées du copolymère PS-PAA de morphologie lamellaire. Des nanocomposites massifs de morphologie lamellaire contenant des nanoparticules d'or citratées majoritairement dans les blocs PAA du PS-PAA ont ainsi été obtenus. Cependant, la difficulté à observer ce type d'échantillons par microscopie électronique à transmission et à quantifier les nanoparticules d'or introduites dans les domaines de PAA nous ont conduit vers une méthode d'incorporation plus directe.

- Pour incorporer sélectivement des nanoparticules d'or dans les blocs de PS du copolymère dibloc PS-PMMA, on choisit de travailler avec des particules d'or stabilisées par des chaînes de polystyrène de faible masse molaire (AuPS). La synthèse de telles nanoparticules en une seule étape génère une petite quantité de particules d'or sphériques monodisperses de 6 nm de diamètre. Une synthèse en deux étapes permet de produire une plus grande quantité de nanoparticules, mais qui sont plus polydisperses en taille. Des films massifs nanocomposites PS-PMMA/AuPS obtenus après évaporation lente du solvant à température ambiante présentent une morphologie lamellaire, au sein de laquelle les nanoparticules AuPS sont localisées majoritairement dans les domaines PS du PS-PMMA. L'avantage de cette mise en forme est d'obtenir des films massifs nanocomposites nanostructurés sans chauffer le système.

Des films minces homogènes de nanocomposites PS-PMMA/AuPS ont été obtenus par spin-coating sur wafer de silicium. Leur épaisseur est mesurée précisément par réflectivité des rayons X et ellipsométrie. La détermination des indices optiques (n , k) se fait par ellipsométrie spectroscopique, en utilisant la loi de mélange de Maxwell-Garnett. On définit la permittivité électrique ϵ_m du milieu environnant par une fonction de dispersion classique. La permittivité électrique complexe des nanoparticules d'or AuPS $\tilde{\epsilon}_{Au}$ est déterminée lors de l'ajustement de la densité optique par un modèle de Drude, en considérant le confinement du libre parcours moyen des électrons de conduction dans une nanoparticule d'or. Lorsque les nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes polystyrène sont dispersées aléatoirement dans un film mince désordonné de PS-PMMA, ce qui est le cas après le spin-coating, les indices optiques obtenus par l'ajustement sont en adéquation avec les résultats obtenus avec le modèle de Maxwell-Garnett, qui est donc une façon correcte de décrire ce type d'échantillons. L'obtention d'un film mince aligné nécessite un recuit thermique, qui s'est avéré néfaste à la stabilité des particules, probablement du fait d'une trop grande labilité du lien entre la fonction thiol et la surface d'or. Il serait nécessaire d'améliorer la stabilité thermique des nanoparticules d'or éventuellement en utilisant d'autres ligands.

- Une troisième méthodologie a été développée. La synthèse *in situ* de nanoparticules d'or par réduction thermique a été étudiée dans des films massifs de copolymères diblocs symétriques de PS-PMMA et de PS-P₂VP. Dans le cas du PS-PMMA, des nanoparticules d'or ont été synthétisées dans des films massifs de morphologie lamellaire. Quant au PS-P₂VP, qui présente un groupement amine complexant le sel d'or, une grande quantité de nanoparticules d'or a été synthétisée *in situ* exclusivement dans les domaines lamellaires de P₂VP. On observe qu'au-dessus d'une quantité d'or seuil, quel que soit le copolymère dibloc employé, le nanocomposite se réorganise et il se produit une transition morphologique.

De même, des nanoparticules d'or ont été synthétisées *in situ* dans des films minces de copolymère dibloc de PS-PMMA ou de PS-P₂VP déposés sur des substrats. On observe que le diamètre et la polydispersité des particules formées dépendent de la concentration initiale en sel d'or. Les observations en microscopie électronique à transmission permettent de mettre en évidence des alignements de nanoparticules d'or à petite échelle dans le cas du PS-PMMA, et des alignements parallèles au substrat à plus grande échelle avec des films minces de PS-P₂VP.

L'influence de la concentration en nanoparticules d'or sur la nanostructure et les réponses optiques des films minces nanocomposites a également été étudiée. Il a été montré que la résonance plasmonique s'amplifie et se décale vers l'infrarouge lorsque la fraction volumique en or augmente. Dans le cas des films de PS-PMMA, ce décalage est dû à l'augmentation du nombre de nanoparticules d'or, tandis que pour les films de PS-P₂VP, l'augmentation du diamètre moyen des nanoparticules intervient également dans le décalage de la résonance plasmonique.

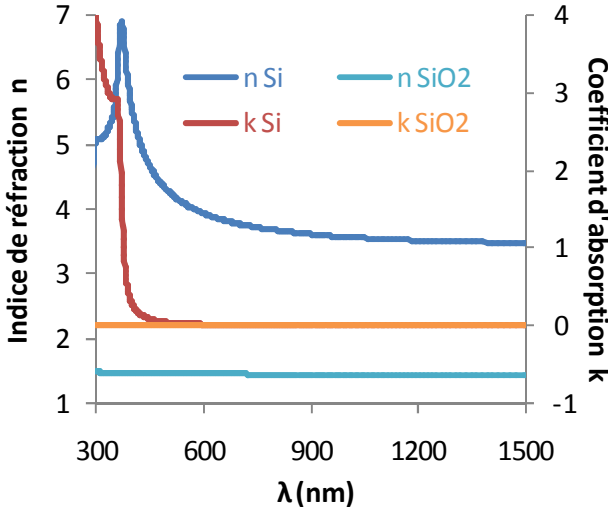
Les indices optiques de ces films minces mesurés par ellipsométrie spectroscopique sont en désaccord avec ce qui est donné par la loi de mélange de Maxwell-Garnett classique (inclusions sphériques dans une matrice hôte), puisqu'on observe, en particulier, un décalage de la position de la résonance plasmonique. Pour décrire plus correctement le milieu effectif du nanocomposite, un modèle phénoménologique simple est utilisé en considérant que la réponse optique des nanoparticules d'or correspond à une polarisabilité anisotrope, du fait des effets de couplage entre les nanoparticules. Le modèle prend donc en compte des inclusions virtuelles non plus sphériques mais ellipsoïdales et d'orientation aléatoire, dont le rapport d'aspect permet de quantifier le couplage entre les nano-objets résonants. Ce modèle de Maxwell-Garnett modifié s'ajuste bien avec les données expérimentales et rend compte de l'augmentation des couplages lorsque la fraction en or dans les échantillons augmente.

- Une variante de la méthodologie précédente a été proposée, que l'on peut désigner par la méthode d'imprégnation *in situ*. Elle consiste à immerger un film mince de copolymère dibloc préalablement aligné parallèlement au substrat dans une solution contenant des précurseurs d'or puis dans une solution d'agents réducteurs. Grâce à cette méthodologie, les films minces nanocomposites conservent leur alignement parallèle au substrat. De plus, une très grande quantité de nanoparticules est synthétisée et ordonnée exclusivement dans les domaines de P₂VP du PS-P₂VP. Cependant, ces nanoparticules d'or sont polydisperses et de petite taille, avec un diamètre de 4 nm environ après trois cycles d'imprégnation. Les films minces nanocomposites présentent une résonance plasmonique vers 530 nm, qui s'amplifie avec le nombre de trempages. Même après trois cycles de trempage, la résonance plasmonique de surface reste très amortie du fait de la petite taille

et de la polydispersité des particules. Il serait intéressant de tester d'autres agents réducteurs pour réduire les nanoparticules *in situ*, afin d'obtenir des nanoparticules plus grosses. Par ailleurs, nos observations semblent indiquer que l'imprégnation par l'or et sa réduction en nanoparticules induisent un changement morphologique, qu'il faudrait tenter d'éviter en choisissant un autre point de départ dans le diagramme de phase morphologique du copolymère.

Finalement, l'obtention de films lamellaires à la fois alignés, denses en nanoparticules et appropriés pour la mesure d'indices optiques par ellipsométrie, par la combinaison de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or, n'est possible que selon quelques étroits chemins de formulation. Dans cette étude, des nanoparticules d'or plasmoniques ont été ordonnées périodiquement dans des films massifs et minces de copolymères diblocs nanostructurés. Il serait nécessaire d'implémenter des méthodes de mesures ellipsométriques et des lois de milieux effectifs associées rendant compte de l'anisotropie du matériau. Il serait également avantageux de remplacer les nanoparticules sphériques par des nanobâtonnets pour augmenter l'anisotropie des films minces.

Annexe 2.1. Indices optiques du wafer de silicium Si et de la couche de silice SiO₂



Annexe 3.1. Protocole expérimental de la synthèse de nanoparticules d'or citratées

Pour tous les protocoles de synthèse, la pureté des ingrédients et la propreté de la vaisselle sont des paramètres essentiels pour la réussite des synthèses. Les agitateurs sont nettoyés à l'eau régale puis rincés à l'eau déionisée et la verrerie est lavée selon le protocole suivant :

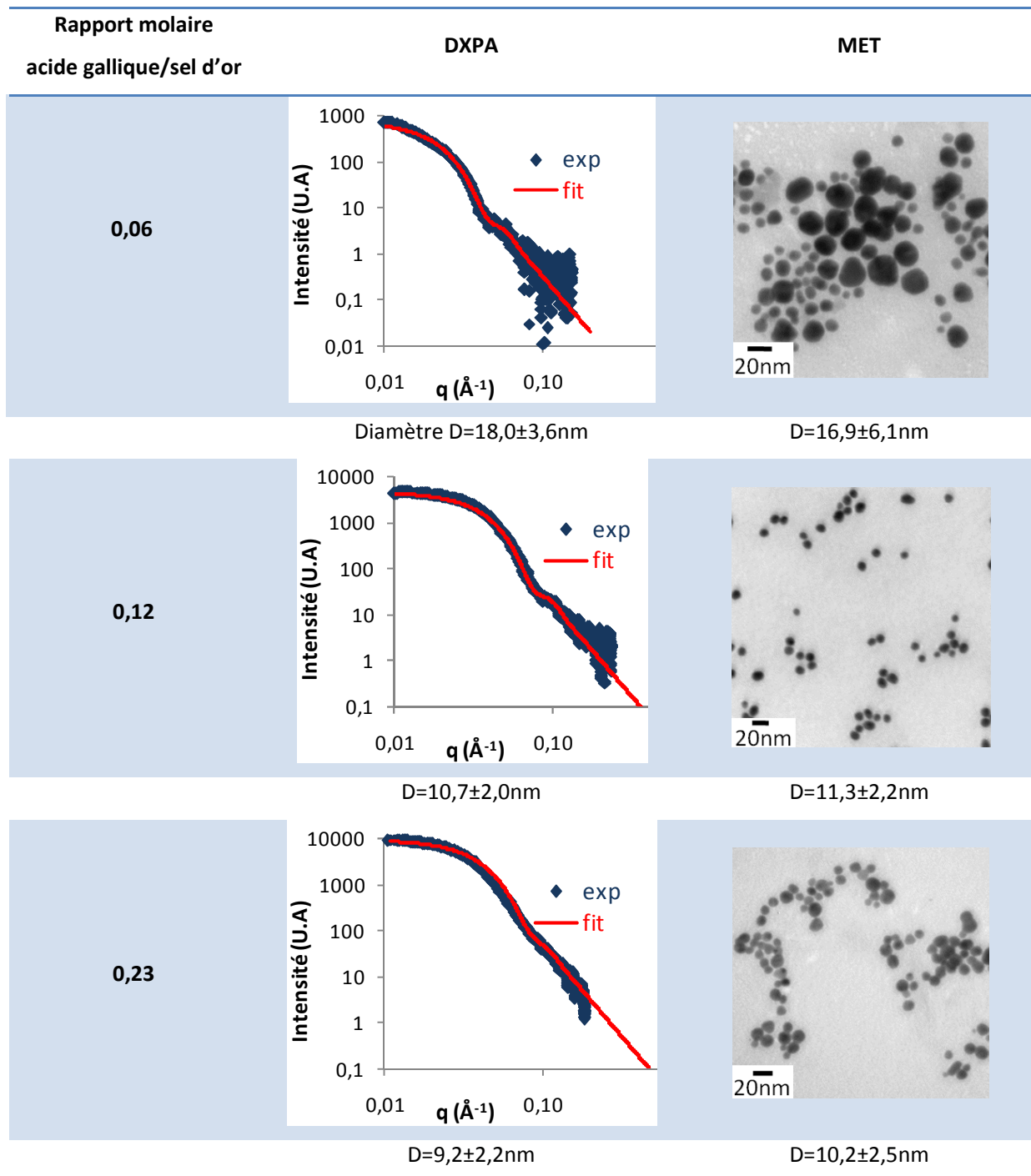
- Elle est laissée tremper dans un bain sulfochromique (mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium) pendant 2 heures pour dissoudre les matières organiques et éliminer les éléments métalliques (et enlever toutes les fissures)
- puis elle est nettoyée avec de l'eau régale (mélange contenant $\frac{1}{4}$ d'acide nitrique et $\frac{3}{4}$ d'acide chlorhydrique), ce qui permet d'enlever toutes traces d'or
- et enfin elle est rincée à l'eau déionisée et séchée dans une étuve.
- 0,05 g de sel d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 5 g d'eau milliQ. L'eau utilisée pour cette synthèse est de l'eau milliQ, il s'agit d'une eau ultra pure produite par un système de filtration et osmose inverse de la société Millipore. Cette solution appelée « a » est jaune pâle, couleur caractéristique du sel d'or HAuCl_4 en solution
- 0,01 g de citrate de sodium sont dissous dans 10 g d'eau milliQ. Cette solution appelée « b » est transparente
- 0,05 g d'acide gallique sont dissous dans 5g d'eau milliQ et sonifiés pendant 1 heure. La solution appelée « c » est transparente.
- Puis, 1 mL de la solution « a » est dissous dans 69 mL d'eau milliQ, cette nouvelle solution est notée « A », elle contient donc $3 \cdot 10^{-4}$ M de sel d'or dans de l'eau milliQ.
- 4 mL de la solution « b » et 0,1 mL de la solution « c » sont dissous dans 15,9mL d'eau milliQ, afin d'avoir un volume final de 20 mL. Cette solution est notée « B » et contient donc $7,7 \cdot 10^{-3}$ M de citrate et $2,9 \cdot 10^{-4}$ M d'acide gallique.

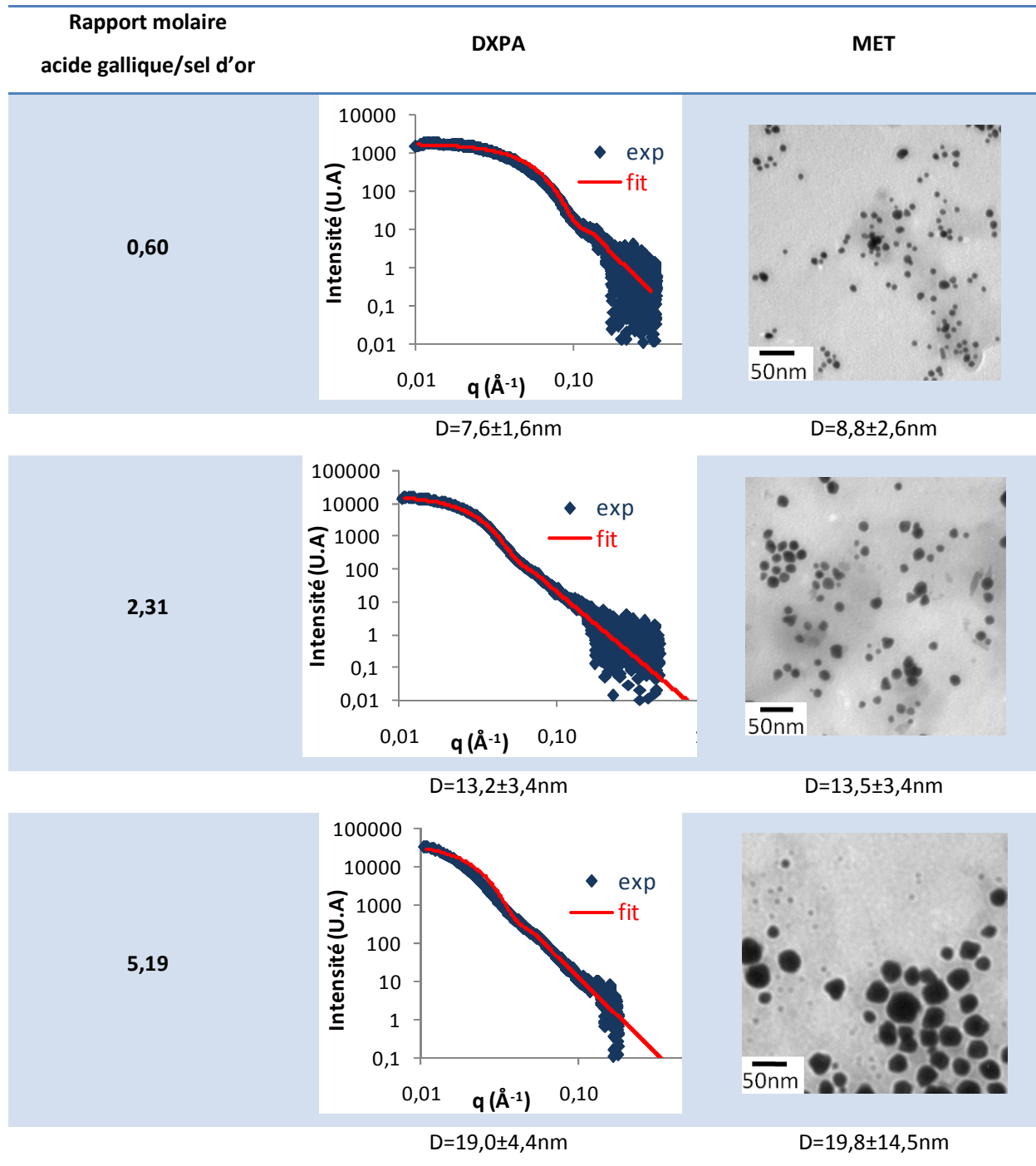
La solution « A » est agitée et chauffée à 60°C sous reflux et la solution « B » est agitée et chauffée à 60°C sur une plaque chauffante. La solution « B » est ensuite ajoutée rapidement à la solution « A ». On constate instantanément un changement de couleur de la solution, passant du jaune pale au rouge rubis, couleur caractéristique de particules d'or de taille nanométrique. La suspension est alors portée à ébullition pendant environ 10 minutes, puis refroidie avec de la glace.

La suspension de nanoparticules d'or citratées est conservée au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.

Annexe 3.2. Étude structurale des différentes synthèses des nanoparticules d'or citratées

Les nanoparticules d'or citratées ont été étudiées au chapitre 3.I.1. Les résultats obtenus par partir des caractérisations par diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) et microscopie électronique à transmission (MET) sont représentés sur la Figure 3.2.





Annexe 3.3. Protocole détaillé de la synthèse des nanoparticules d'or « AuPS-1 »

La pureté des ingrédients et la propreté de la vaisselle sont des paramètres essentiels pour la réussite des synthèses. Les agitateurs sont nettoyés à l'eau régale puis rincés à l'eau déionisée et la verrerie est lavée selon le protocole suivant :

- Elle est laissée tremper dans un bain sulfochromique (mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium) pendant 2 heures pour dissoudre les matières organiques et éliminer les éléments métalliques (et enlever toutes les fissures)
- puis elle est nettoyée avec de l'eau régale (mélange contenant ¼ d'acide nitrique et ¾ d'acide chlorhydrique), ce qui permet d'enlever toutes traces d'or
- et enfin elle est rincée à l'eau déionisée et séchée dans une étuve.

D'une part, 35 mg de chlorure aurique de formule brute AuCl_3 sont dissous dans 1,25 mL de tétrahydrofurane (THF) anhydre, la solution est mélangée pendant 4 heures. D'autre part, on mélange 1,25 mL de THF anhydre et 140 mg de polystyrène thiolé $\text{PS}_{10}\text{-SH}$ de masse molaire 1100 g/mol. Lorsque la solution contenant le $\text{PS}_{10}\text{-SH}$ est homogène, elle est injectée (rapidement) dans la solution de sel d'or. Après agitation du mélange pendant 30 minutes, on rajoute goutte à goutte 0,5 mL de triéthylborohydrure de lithium. Ce dernier de formule brute LiEt_3BH se présente sous la forme d'une solution liquide de THF anhydre contenant 1 mol/L de LiEt_3BH . La solution devient alors rouge rubis, couleur caractéristique de la formation de nanoparticules d'or. Lors de cette synthèse, le triéthylborohydrure de lithium réduit le sel d'or et le polystyrène thiolé PS-SH joue le rôle d'agent stabilisant. La fonction thiol du polystyrène thiolé s'accroche bien à l'or. Le rapport molaire entre le PS-SH et le sel d'or est fixé à 1,1, avec $M(\text{AuCl}_3)=303,5\text{g/mol}$.

$$\text{rapport molaire}(\text{AuPS}) = \frac{n_{\text{polystyrène thiolé}}}{n_{\text{sel d'or}}} = \frac{m_{\text{PS-SH}}/M_{\text{PS-SH}}}{m_{\text{AuCl}_3}/M_{\text{AuCl}_3}}$$

Après douze heures d'agitation, la suspension est versée dans 300 mL de méthanol froid, ce qui induit la précipitation des nanoparticules couvertes de chaînes polystyrène et du polystyrène thiolé en excès. Cette étape permet d'enlever les impuretés polaires. Le précipité est concentré par centrifugation puis séché à l'évaporateur rotatif. On ajoute ensuite à l'échantillon 10mL de toluène, et après dissolution on évapore complètement le toluène à l'évaporateur rotatif. Cette étape, répétée deux fois, permet d'éliminer l'eau présente dans l'échantillon qui est entraînée par l'évaporation du toluène. Le produit est alors séché pendant une heure sous vide poussé afin

d'enlever tout le solvant présent dans l'échantillon. Le composé obtenu, appelé « AuPS-1 brut », est soluble dans le THF, le chloroforme, le dichlorométhane et le toluène.

La purification se fait par précipitation sélective et centrifugation. Le produit « AuPS-1 brut » est dissous dans du toluène afin d'avoir une concentration de 20 mg/mL et du méthanol pour avoir $m_{\text{toluène}} = m_{\text{méthanol}}$. Cette solution est sonifiée pendant 20 minutes puis centrifugée à 2600 g d'accélération pendant 30 minutes. Le surnageant apparaît légèrement rosé, il contient l'excès de polystyrène thiolé et des petites nanoparticules d'or. Le précipité est dissous dans du toluène puis ce dernier est éliminé par évaporateur rotatif à 50°C. Le produit est ensuite dissous dans une faible quantité de dichlorométhane et la solution est transférée dans un flacon qui a été précédemment taré. On évapore alors le dichlorométhane en utilisant un bain d'eau à 50°C.

Une fois le dichlorométhane évaporé, on utilise une pompe à vide pour éliminer les solvants résiduels des nanoparticules. Après une heure de pompage, l'échantillon se trouve sous forme d'une « poudre » très compacte de couleur sombre ; on pèse le flacon et on détermine alors la masse des nanoparticules « AuPS-1 » purifiées. La masse en question varie entre 20 et 40 mg selon les synthèses. L'échantillon doit être conservé à l'abri de la lumière et à -17°C et peut être dispersé dans du THF et du toluène.

Annexe 3.4. Protocole détaillé de la synthèse des nanoparticules d'or « AuPS-2 »

Réactifs nécessaires :

AuCl₃

Didodécyltriméthylammonium bromide (DDAB)

NaBH₄

1-dodécylamine (DDA)

PS-SH (M_n = 1500 g/mol)

Partie 1 : synthèse des « Au-DDA »

1. Dégazer approximativement 180 mL de toluène anhydre et 20 mL d'eau milliQ en faisant buller de l'argon sec pendant 1 heure
2. Peser 250 mg d'**AuCl₃** et 735,5 mg de **DDAB** dans un ballon à fond rond de 500 mL
3. Ajouter 74 mL de toluène dégazé au mélange ci-dessus et fermer le ballon par un septum.
4. Purger la phase vapeur du ballon fermé par un flux d'argon sec pendant 15 minutes environ.
5. Passer le ballon aux ultrasons pendant 1 heure pour obtenir une solution orange limpide.
6. Dissoudre 133 mg de **NaBH₄** dans 0,368 mL d'eau milliQ dégazée. Tout en agitant à 1400 tours/minute, ajouter la solution aqueuse de NaBH₄ au ballon.
7. La réduction des sels d'or commence dans les deux minutes qui suivent l'addition du NaBH₄ et se manifeste par l'apparition d'une couleur intense rouge bordeaux.
8. Agiter le mélange réactionnel pendant 1 heure.
9. Ajouter ensuite 5,93 g de **DDA** au mélange réactionnel (pour avoir un rapport molaire Au : DDA de 1 : 30). Agiter le mélange pendant encore 1h30.
10. Après 1h30, arrêter l'agitation et précipiter les particules en procédant de la façon suivante : **(a)** ajouter 340 mL d'éthanol absolu (volume d'éthanol ~ 4 x volume de toluène), **(b)** agiter pendant 1 minute et **(c)** laisser sédimenter pendant une nuit. Il est à noter que du fait de sa polarité, l'éthanol dissout sélectivement le DDA libre et induit une agrégation réversible des nanoparticules « Au-DDA-Au ».
11. Après une nuit de sédimentation, décanter le surnageant.
12. Laver le précipité avec 20 mL d'éthanol absolu et séparer le surnageant.
13. Sécher le précipité complètement pendant 30 minutes sous vide.
14. Ensuite, ajouter au précipité sec 5,93g de DDA et dissoudre l'ensemble dans 74 mL de toluène dégazé. Passer aux ultrasons pour obtenir une dispersion homogène.
15. Amener le mélange au reflux pendant 3 heures sous atmosphère d'argon.
16. Après le traitement au reflux, laisser le mélange refroidir. À la fin de cette étape, la dispersion doit être homogène et sans précipité ni dépôt. (Enlever les précipités et les dépôts)
17. Éliminer l'excès de DDA en procédant de la façon suivante : **(a)** partager le mélange réactionnel dans huit tubes Nalgène de 50mL à fond hémisphérique, **(b)** compléter le volume des tubes et équilibrer leurs poids en ajoutant de l'éthanol absolu **(c)** bien mélanger le contenu des tubes avec une pipette et les passer aux ultrasons pendant 20 minutes, ce qui doit induire une agrégation réversible des nanoparticules « Au-DDA » **(d)** centrifuger à 2600 g

d'accélération pendant 10 minutes afin de faire descendre un précipité bien compact de « Au-DDA » **(e)** séparer le surnageant et évaporer le solvant restant dans les tubes avec un flux d'air **(f)** sécher complètement le précipité dans les tubes en les mettant sous vide pendant 20 minutes **(g)** redisperser le contenu des tubes dans 5 mL de toluène et passer aux ultrasons **(h)** compléter le volume des tubes et équilibrer leurs poids en ajoutant de l'éthanol absolu **(i)** bien mélanger le contenu des tubes avec une pipette et les passer aux ultrasons pendant 20 minutes, ce qui doit induire une agrégation réversible des nanoparticules « Au-DDA » **(j)** centrifuger à 9000 tours/min pendant 10 minutes afin de faire descendre un précipité bien compact de « Au-DDA » **(k)** séparer le surnageant précautionneusement et évaporer le solvant restant dans les tubes avec un flux d'air **(l)** sécher complètement le précipité dans les tubes en les mettant sous vide pendant 20 minutes **(m)** On récupère ainsi un échantillon de nanoparticules « Au-DDA » dans lequel la majeure partie des molécules de DDA libres a été éliminée. L'élimination des molécules de DDA libres peut être vérifiée par CCM (50% de méthanol dans du dichlorométhane). Dans ce mélange méthanol-DCM, les particules « Au-DDA » ont un R_f de 0 et les molécules de DDA forment une ligne avec un R_f approximatif de 0.1 à 0.2. **(n)** Le rendement typique attendu à la fin de cette étape est de l'ordre de 310 mg. C'est la fin de la première étape de synthèse et de purification des nanoparticules « Au-DDA ». Les molécules de DDA ont des chaînes courtes, insuffisantes pour écranter les attractions de Van der Waals entre particules. Elles forment donc des "super-réseaux", c'est-à-dire des agrégats cristallisés, qui donnent à la dispersion une teinte bleue foncée et des précipités noirs. Notez également que les particules recouvertes de DDA comme décrites précédemment ne sont pas nécessairement très monodisperses mais forment souvent des jolis agrégats ordonnés 2D ou 3D après séchage sur les grilles de MET. Les particules obtenues ont un diamètre moyen d'environ 4 nm. Ces particules sont très sensibles au faisceau d'électrons du MET, elles fondent et fusionnent lors de l'observation.

Partie 2 : synthèse des « AuPS-2 »

18. Disperser toutes les nanoparticules « Au-DDA » obtenues à l'étape précédente dans 60 mL de dichlorométhane avec 205 mg de PS-SH ($M_n = 1500\text{g/mol}$). Passer aux ultrasons pendant une heure. Il y a un changement de couleur immédiat de bleu foncé à marron intense, qui est lié à l'échange des ligands et à la désagrégation des amas de particules, car elles sont maintenant mieux protégées par les chaînes de PS. Après les ultrasons, laisser la dispersion sous agitation à température ambiante pendant environ 12 heures. L'analyse CCM peut être utilisée pour étudier l'échange des ligands (avec le mélange 50% MeOH dans du DCM).
19. Retirer l'excès de ligand par une étape de centrifugation en suivant la procédure suivante : (a) partager le mélange dans huit tubes Nalgène 50mL à fond hémisphérique (b) compléter les volumes et équilibrer les poids des tubes avec de l'éthanol absolu, (c) mélanger chaque tube avec une pipette et passer aux ultrasons pendant 20 minutes, ce qui doit induire une agrégation réversible des nanoparticules (d) précipiter les NPs d'or par centrifugation à 6000 tours/min pendant 20 minutes pour obtenir un précipité bien compact (e) décanter le surnageant précautionneusement et évaporer le solvant résiduel dans les tubes en utilisant un flux d'air.

20. Rassembler tous les précipités dans un ballon avec un volume total de toluène de 60 mL, et ajouter encore 205 mg de PS-SH ($M_n = 1500\text{g/mol}$). Passer aux ultrasons pendant une heure. Après les ultrasons, laisser la dispersion sous agitation à température ambiante pendant environ 12 heures.
21. Retirer l'excès de ligand par une étape de centrifugation en suivant la procédure suivante : (a) partager le mélange dans huit tubes Nalgène 50mL à fond hémisphérique (b) compléter les volumes et équilibrer les poids des tubes avec de l'éthanol absolu, (c) mélanger chaque tube avec une pipette et passer aux ultrasons pendant 20 minutes, ce qui doit induire une agrégation réversible des nanoparticules (d) précipiter les NPs d'or par centrifugation à 8000 tours/min pendant 40 minutes pour obtenir un précipité bien compact (e) décanter le surnageant précautionneusement et évaporer le solvant résiduel dans les tubes en utilisant un flux d'air. (g) sécher complètement les précipités en mettant les tubes sous vide poussé pendant environ 20 minutes (h) remplir les tubes de MeOH (i) Passer les tubes remplis de MeOH aux ultrasons pendant 10 minutes puis laisser reposer pendant environ 12 heures (j) Oter les surnageants méthanoliques à la pipette et garder les précipités de nanoparticules d'or (k) Répéter les étapes (21f) à (21j) pour obtenir des précipités propres de nanoparticules d'or recouvertes de PS.
22. Rassembler tous les précipités dans un ballon avec du toluène, puis éliminer le toluène précautionneusement et complètement à l'aide d'un évaporateur rotatif. Effectuer encore deux lavages au toluène : ajouter environ 10 mL de toluène pour obtenir une dispersion claire, puis éliminer le toluène complètement à l'aide d'un évaporateur rotatif. Ceci permet d'éliminer les traces d'eau. Sécher complètement en plaçant le ballon dans un vide poussé pendant environ 30 minutes.
23. Le précipité sec obtenu contient des nanoparticules recouvertes de ligand PS. Peser le précipité pour déterminer le rendement. Une analyse CCM (mélange à 50% de MeOH dans DCM) de ce produit purifié montre clairement le changement de couverture de la surface des particules et donc le remplacement des molécules de DDA par des molécules de PS. NB : Les particules couvertes de PS sont notablement moins polaires que les particules couvertes de DDA.

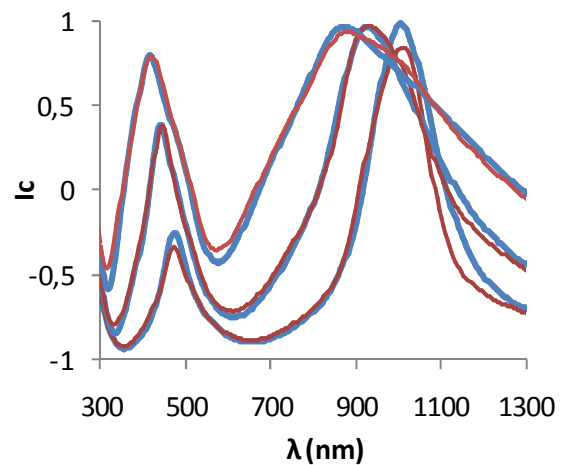
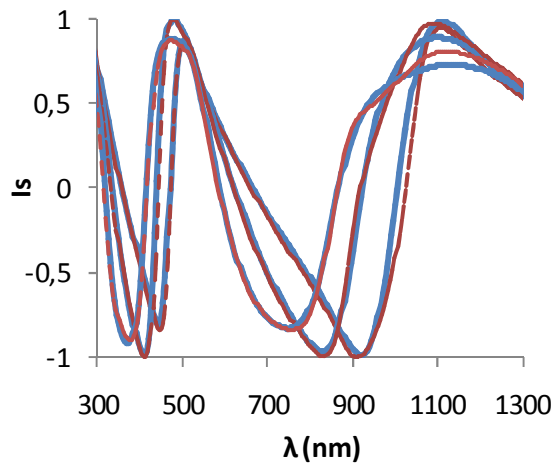
Annexe 3.5. Nanoparticules d'or AuPS-1 et AuPS-2

La caractérisation des nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes polystyrène synthétisées en une étape (AuPS-1) et en deux étapes (AuPS-2) a été décrite au chapitre 3.II, en particulier pour les lignes en gras. Le tableau ci-dessous indique également pour quels nanocomposites les particules ont été utilisées.

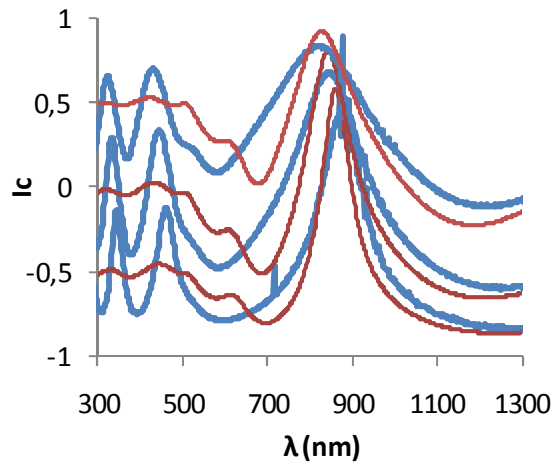
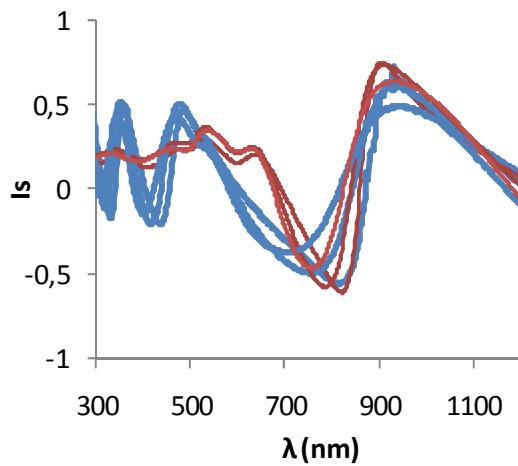
| Type de NPs | Utilisation | Rapport PS-SH/Au ³⁺ | M _{PS} (g/mol) | D et σ (nm) | MSP (nm) |
|---------------|--|--------------------------------|-------------------------|--|------------------------------|
| AuPS-1 | Film massif avec PS-PMMA(6) à 0,05% Film massif avec PS-PMMA(6) à 0,11% | 1,1 | 1100 | D=4,8 $\sigma=0,96$ | $l_c=2,63$ |
| AuPS-1 | - | 1,1 | 1100 | D=5,8 $\sigma=1,1$ | $l_c=2,42$ |
| AuPS-1 | Film massif avec PS-PMMA(6) à 0,58% | 1,1 | 1100 | D=6,2 $\sigma=1,2$ | $l_c=2,19$ |
| AuPS-1 | Film mince n°1 Film mince n°2 | 1,1 | 1100 | D=5,7 $\sigma=1,1$ | $l_c=2,09$ |
| AuPS-1 | Film mince n°3 | 1,1 | 1100 | D=5,9 $\sigma=1,1$ | $l_c=1,92$ |
| AuPS-1 | Film mince n°3 | 1,1 | 1100 | D=4,9 $\sigma=1,1$ | $l_c=1,68$ |
| AuPS-1 | - | 1,1 | 1100 | D=6,8 $\sigma=1,2$ | $l_c=2,14$ |
| AuPS-1 | - | 0,8 | 1500 | D=12,0 $\sigma=3,2$ | $l_c=3,69$ |
| AuPS-1 | - | 1,4 | 1500 | D=8,9 $\sigma=2,5$ | $l_c=2,0$ |
| AuPS-1 | - | 1,25 | 1500 | D=7,6 $\sigma=1,8$ | $l_c=1,84$ |
| AuPS-1 | - | 1,40 | 1500 | D=6,6 $\sigma=1,5$ | $l_c=2,14$ |
| AuPS-2 | Film massif avec PS-PMMA(7) à 0,78% Film massif avec PS-PMMA(7) à 0,05% | 1,25 | 1500 | D=6,5 $\sigma=1,1$ | $l_c=2,97$ |
| AuPS-2 | Film massif avec PS-PMMA(7) à 1,65% | 1,25 | 1500 | D=6,5 $\sigma=1,4$ | $l_c=3,69$ |
| AuPS-2 | Film mince n°4 | 1,25 | 1500 | D=6,4 $\sigma=3,2$ | $l_c=4,61$ |

Annexe 5.1. Ajustements des mesures ellipsométriques des films n°2 et 4

Les graphiques ci-dessous représentent les intensités I_s et I_c respectivement à gauche et droite, en fonction de la longueur d'onde, pour les films n°2 et n°4. Les points expérimentaux sont en bleu et les ajustements sont représentés par les courbes en rouge. Les ajustements ont été obtenus avec un modèle simple de Maxwell-Garnett, basé sur la polarisabilité des nanoparticules sphériques (cf. Chapitre 5.II.2.2.1 et Tableau 5.8).



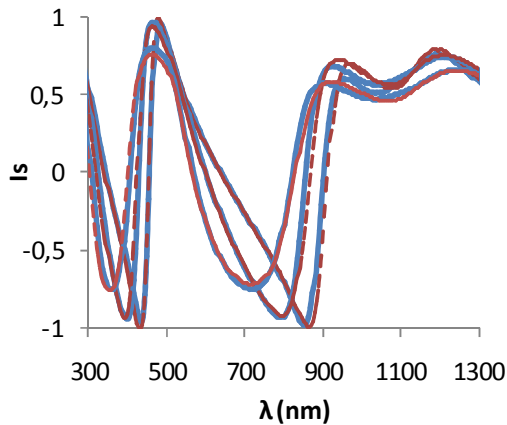
Film mince n°2 : $e=302\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=1,7\%$ et $\chi^2=9$



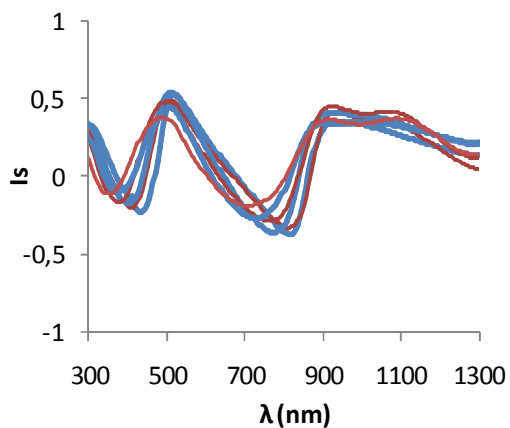
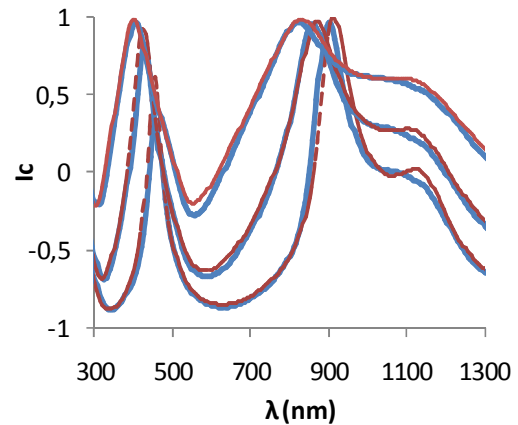
Film mince n°4 : $e=407\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=5,9\%$ et $\chi^2=300$

Annexe 5.2. Ajustements des mesures ellipsométriques des films n°6, 8 et 10

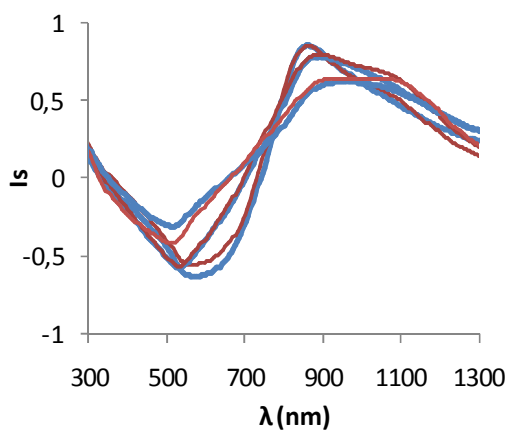
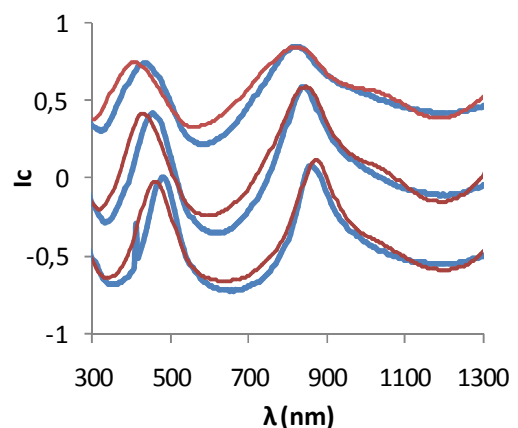
Les graphiques représentent les intensités I_s (gauche) et I_c (droite), pour les films n°6, 8 et 10. Les points expérimentaux sont en bleu et les ajustements sont représentés par les courbes en rouge. Les ajustements ont été obtenus avec un modèle modifié de Maxwell-Garnett, basé sur la polarisabilité des nanoparticules ellipsoïdales (cf. Chapitre 5.III.1.3.1 et Tableau 5.10).



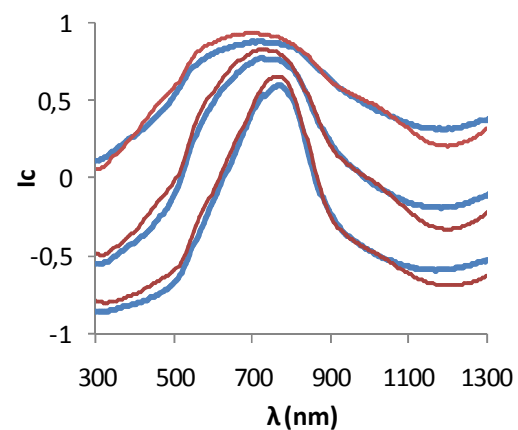
Film mince n°6 : $e=293\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=2,4\%$, $c/a=1,9$ et $\chi^2=15$



Film mince n°8 : $e=291\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=7,4\%$, $c/a=2,4$ et $\chi^2=28$



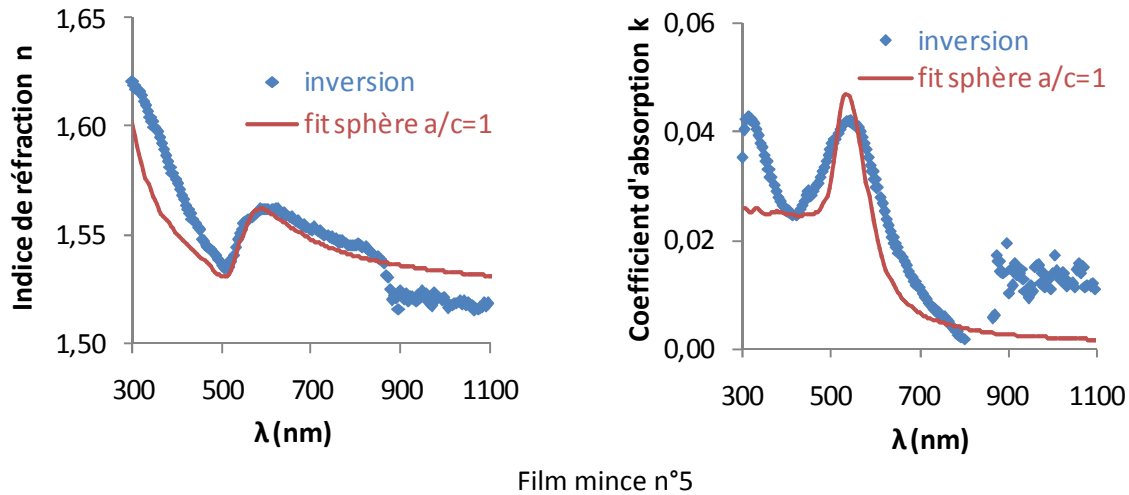
Film mince n°10 : $e=88\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=14,3\%$, $c/a=2,8$ et $\chi^2=23$



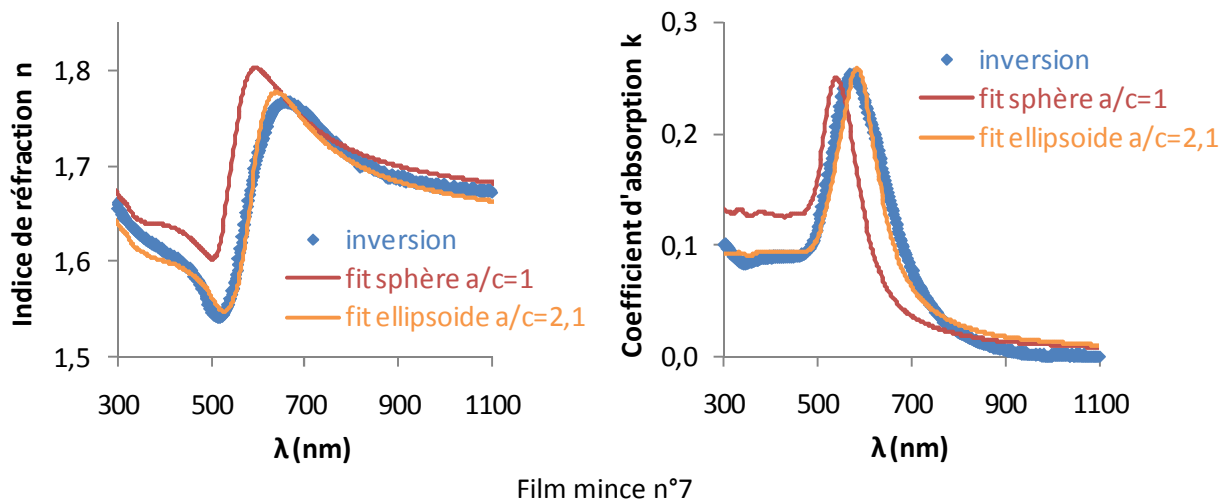
Annexe 5.3. Indices optiques des films numérotés de 5 à 10

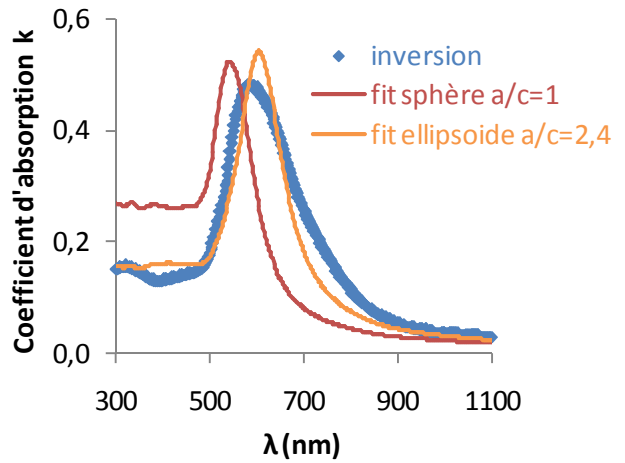
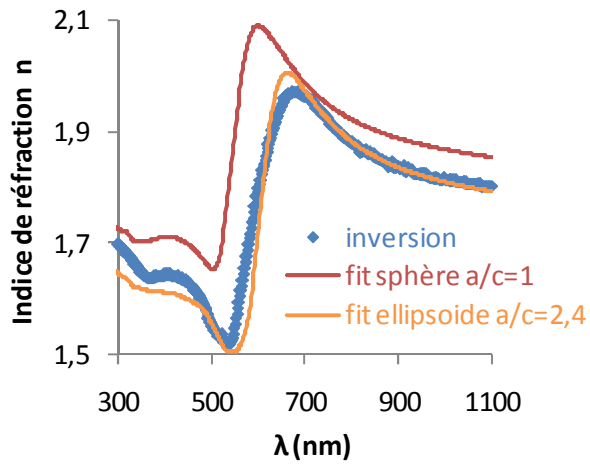
Ces films minces nanocomposites PS-PMMA/Au synthétisés *in situ* pour différentes concentrations en or ont été étudiés au chapitre 5.III.1.3.1. Les résultats sont présentés sur le Tableau 5.10.

Les indices optiques des films minces numérotés de 5 à 10 ont été déterminés par inversion (courbe bleue) et ajustement avec le modèle de Maxwell-Garnett en considérant les nanoparticules d'or comme des sphères (courbe rouge) ou comme des ellipsoïdes virtuels (courbe orange).

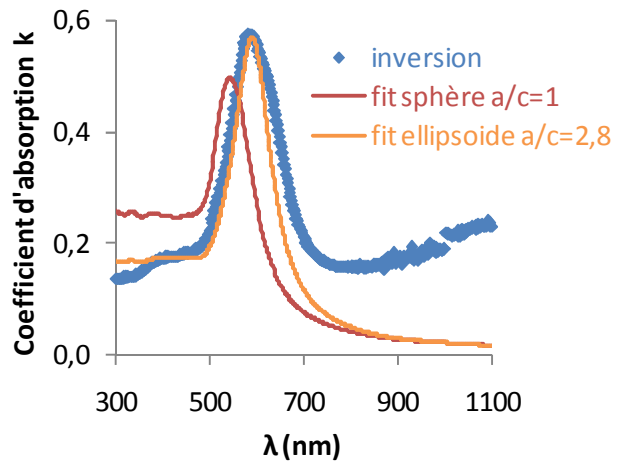
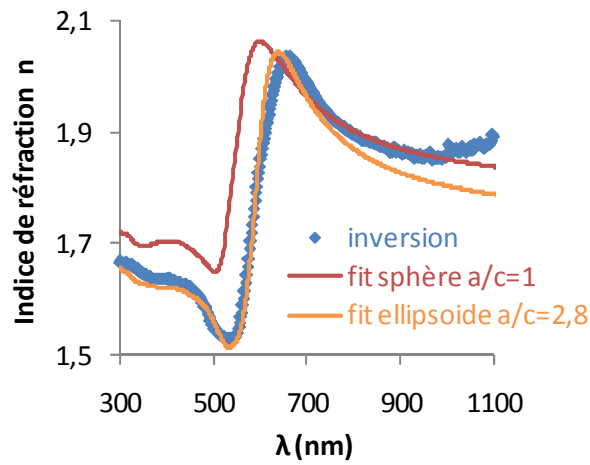


L'ajustement du film n°6 est représenté dans le Chapitre 5.III.1.3.1 sur la Figure 5.49.

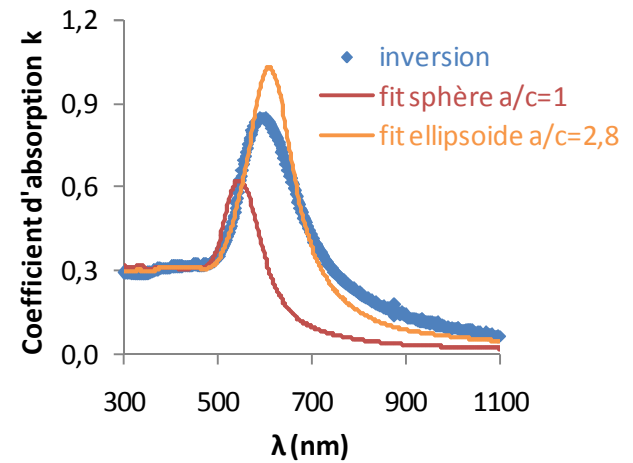
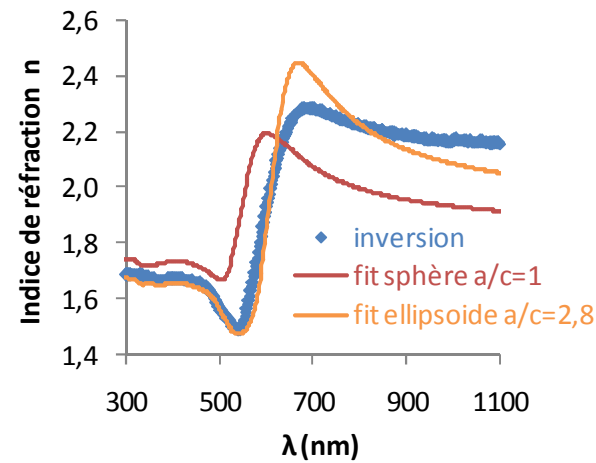




Film mince n°8



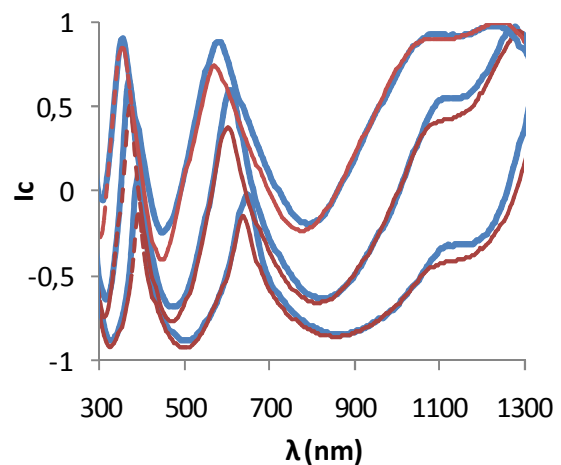
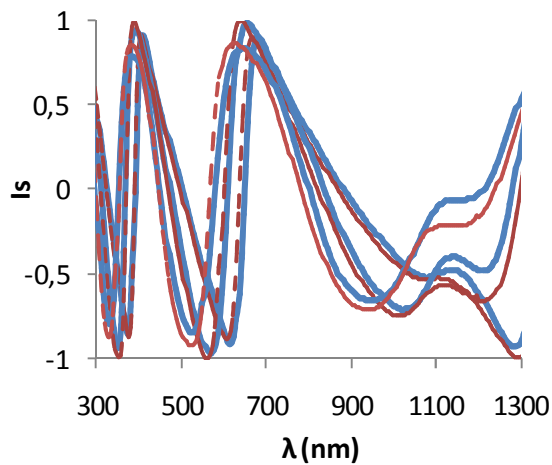
Film mince n°9



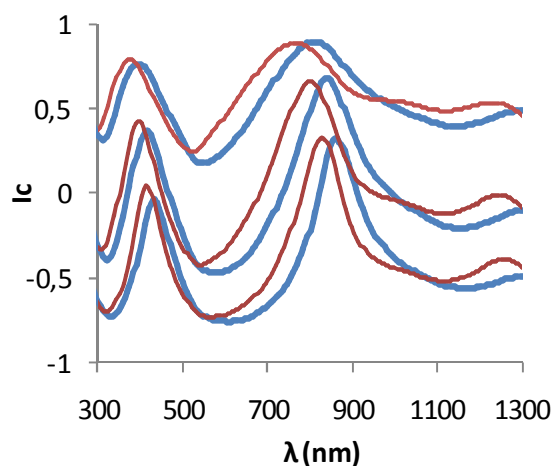
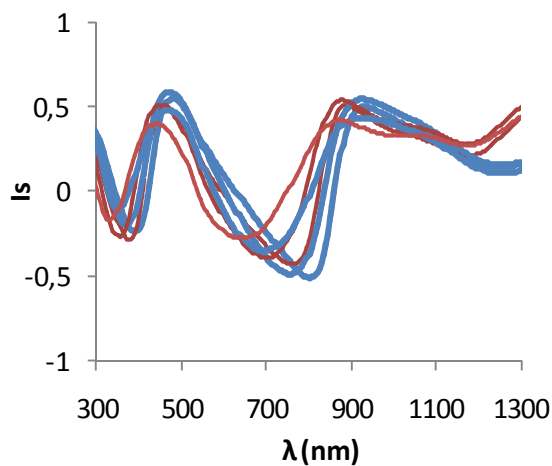
Film mince n°10

Annexe 5.4. Ajustements des mesures ellipsométriques des films n°12 et 14

Les graphiques ci-dessous représentent les intensités I_s et I_c respectivement à gauche et droite, en fonction de la longueur d'onde, pour les films n°12 et n°14. Les points expérimentaux sont en bleu et les ajustements sont représentés par les courbes en rouge. Les ajustements ont été obtenus avec un modèle modifié de Maxwell-Garnett, basé sur la polarisabilité des nanoparticules ellipsoïdales (cf. Chapitre 5.III.1.3.1 et Tableau 5.12).



Film mince n°12 : $e=360\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=1,55\%$, $c/a=3,12$ et $\chi^2=39$



Film mince n°14 : $e=261\text{nm}$, $f_v(\text{Au})=4,5\%$, $c/a=6,93$ et $\chi^2=244$

Nanocomposites plasmoniques anisotropes à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or

Résumé : La nanochimie et l'auto-assemblage sont des voies prometteuses de fabrication de matériaux nanostructurés aux propriétés optiques innovantes dans le domaine visible. Dans cette étude, des nanocomposites plasmoniques anisotropes sont formulés en introduisant sélectivement des nanoparticules métalliques dans des phases ordonnées de copolymères diblocs symétriques selon différentes stratégies d'incorporation. Pour la stratégie de post-incorporation, des nanoparticules d'or présynthétisées en milieu aqueux sont introduites sélectivement dans des phases pré-ordonnées d'un copolymère dibloc amphiphile. L'incorporation directe consiste à mélanger des nanoparticules d'or présynthétisées et un copolymère dibloc dans un solvant commun. La synthèse *in situ* de nanoparticules consiste à réduire des précurseurs métalliques préalablement introduits dans un des deux blocs d'un copolymère via une étape de réduction. Nous étudions, en particulier, comment la taille des nanoparticules d'or et leur fraction volumique influencent la nanostructure et les propriétés optiques de ces films nanocomposites. La morphologie des films macroscopiques est étudiée par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Les films minces de nanocomposites sont caractérisés structurellement par microscopie à force atomique, microscopie électronique à transmission et réflectivité des rayons X. Les indices optiques déterminés par ellipsométrie spectroscopique peuvent être décrits par un modèle de Maxwell-Garnett, prenant éventuellement en compte de façon phénoménologique les effets de couplage entre nanoparticules d'or.

Mots-clés : copolymères dibloc, nanoparticule d'or, auto-assemblage, résonance plasmonique

Plasmonic anisotropic nanocomposite based on block copolymers and gold nanoparticles

Abstract: Nanochemistry and self-assembly are promising ways to fabricate nanostructured materials with innovative optical properties for visible light. In this work, anisotropic plasmonic nanocomposites are formulated by selectively introducing metallic nanoparticles in ordered phases of symmetric diblock copolymers with different strategies. For the strategy of post-incorporation, pre-synthesized gold nanoparticles in aqueous medium are selectively introduced in pre-ordered phases of an amphiphilic diblock copolymer. Direct incorporation consists in mixing pre-synthesized gold nanoparticles and diblock copolymer in a common solvent. *In situ* synthesis of nanoparticles consists in reducing metallic precursors previously introduced in one of two blocks of a copolymer via a reduction step. The influence of the size and the volume fraction of gold nanoparticles on the nanostructure and the optical properties of the nanocomposite films have been particularly studied. Morphology of macroscopic films is studied by transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering. The nanocomposite thin films are structurally characterized by force atomic microscopy, transmission electron microscopy and X-ray reflectivity. The optical indices obtained by spectroscopic ellipsometry can be described with Maxwell-Garnett models, which can take into account phenomenologically the effects of coupling between gold nanoparticles.

Keywords: diblock copolymer, gold nanoparticle, self-assembly, plasmon resonance